

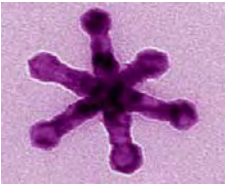
Forschungsnetzwerk
**Nanostrukturierte
Materialien**

Band 2

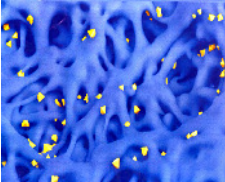
Anträge zur
projektorientierten Förderung



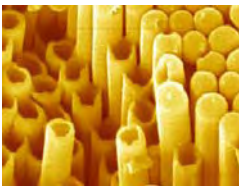
Captions of the cover figures



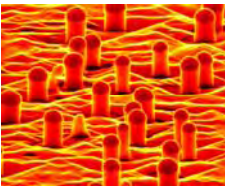
Single crystal manganese oxide multipods. The synthesis of hexapods (one example shown) is based on thermal decomposition of $\text{Mn}(\text{oleate})_2$. They are homogeneous in size. The single pods are smaller than 100nm.



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*



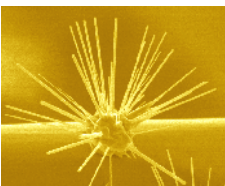
Polystyrene nanotubes (molecular weight 800000 g/mol) fabricated by wetting of porous templates. The nanotubes have wall thicknesses of 20 nm to 40 nm and lengths up to 100 μm .



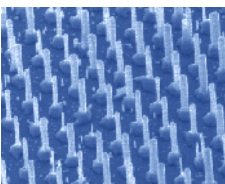
Silicon nanowires grown by molecular beam epitaxy. The growth is initiated by gold droplets (cf. caps). Typical diameters of the silicon nanowires are between 70 nm and 200 nm.



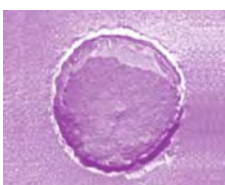
Magnetic cobalt nanodots on a reconstructed gold surface. The magnetic nanodots have a lateral separation of 7.4 nm, are 1 atom high and 4 nm in diameter. The hypothetical magnetic storage density is 10 Tbits / square inch.



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 μm 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 μm -wide and mm-long core wire. They could be applicable for random lasing. Each of the nanowires has a diameter of ~ 30 nm and a length of 10 μm .

9. Projektorientierte Forschung – Verzeichnis (Band 2)

NW - Forschungsschwerpunkt: „Halbleitende Nanodrähte“		Seite
NW 1	Halbleiternanodrähte auf geordneten Nanotemplaten: Komponenten für eine nanoskalige Elektronik und Sensorik	6
NW 2	Wachstum von Silizium-Germanium- Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie	31
NW 3	Untersuchungen zum Wachstum von SiGe/ Si Dots aus der Flüssigphase	46
NW 4	Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation	63
NW 5	Dreidimensionale Verzerrungszustände in Nanostrukturen: Experimentelle Vermessung und numerische Simulationen	83
NW 6	Synthesis, characterization and optical properties of III-V semiconducting nanopowders synthesized by a new nonaqueous solgel approach	101
ON - Forschungsschwerpunkt: „Oxidische Nanostrukturen“		
ON 1	Herstellung, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Mischkristallpulver des Typs Ba(Ti,Sn)O ₃	108
ON 2	Einfluß von Dimensions- und Mikrostruktureffekten auf die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften von nanoskaligen Ferroelektrika	125
ON 3	Struktur und Dynamik von Nanoteilchen in oxidischen Gläsern: EXAFS-Spektroskopie und Theorie	140
ON 4	Atomare Struktur und nanoskopische Strukturbildung ferroelektrischer Domänen in ultradünnen BaTiO ₃ – Schichten	154
NT - Forschungsschwerpunkt: „Nanostrukturierte Template“		
NT 1	Nanoporöse Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur	168
NT 2	Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten amorpher Arzneimittel in nanostrukturierten Wirtssystemen	186
NT 3	Translokation von fluoreszenzmarkierten Polymeren durch funktionalisierte Nanoporen	201
NT 4	Struktur und elektrische Polarisation von Nanoröhrchen und Nanostäben aus ferroelektrischen Polymeren	214
NT 5	Nanosphere Lithography geordneter Metall-Nanostrukturen	226

SN - Forschungsschwerpunkt: „Selbstorganisierte Nanostrukturen“		Seite
SN 1	Ultraschnelle Dynamik von inversen Mizellen in nanostrukturierten Flüssigkeiten nach laserinduziertem Temperatursprung	242
SN 2	Nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien und deren Strukturbildung in niederdimensionalen Systemen	255
SN 3	Physikalisch chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug-Delivery Systeme	271
SN 4	Stimuliresponsive Hydrogele	287
SN 5	Strukturbildung und Dynamik hydrophobmodifizierter Hydroxyethylstärke in Wasser und an Grenzflächen	312
SN 6	Kettendynamik und Ordnung bei der Kristallisation in nanostrukturierten Blockcopolymeren	327
NC - Forschungsschwerpunkt: „Nanocomposite“		Seite
NC 1	Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanocompositen	340
NC 2	Modifizierung von Polyethylenblends durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen	360
NC 3	Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere	384

Forschungsschwerpunkt: „Halbleitende Nanodrähte“ (NW)

Teilprojekte:

- NW 1 Halbleiternanodrähte auf geordneten Nanotemplaten:
Komponenten für eine nanoskalige Elektronik und Sensorik
- NW 2 Wachstum von Silizium-Germanium- Nanodrähten mittels
Molekularstrahlepitaxie
- NW 3 Untersuchungen zum Wachstum von SiGe/ Si Dots aus der
Flüssigphase
- NW 4 Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation
- NW 5 Dreidimensionale Verzerrungszustände in Nanostrukturen:
Experimentelle Vermessung und numerische Simulationen
- NW 6 Synthesis, characterization and optical properties of III-V
semiconducting nanopowders synthesized by a new
nonaqueous solgel approach

Projektleiter:

- S. Christiansen, F. Altmann, O. Breitenstein
- H. Leipner, P. Werner
- M. Hanke
- J. Ulrich, M. Jones
- F. Altmann, S. Christiansen
- K. Merzweiler

Teilprojekt NW 1

„Halbleiternanodrähte auf geordneten Nanotemplaten: Komponenten für eine nanoskalige Elektronik und Sensorik“

Projektleiter:
Silke Christiansen
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
und
Frank Altmann
Fraunhofer-Institut Für Werkstoffmechanik
und
Ottwin Breitenstein
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
Zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien;

Neuantrag

1.1. Antragsteller

Name: Silke H. Christiansen, Priv.-Doz. Dr.-Ing.
Dienststellung: Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Geburtsdatum: 22.04.1966
Nationalität: Deutsch
Dienststelle: Martin Luther Universität Halle-Wittenberg, Max-Planck-Institut für
Mikrostrukturphysik
Adresse: Hoher Weg 8, Weinberg 2
06120 Halle
Telefon: +49 345 5582651
Fax : +49 345 5511223
E-mail: sechrist@mpi-halle.mpg.de
Private Anschrift: Rathenauplatz 14
06114 Halle

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Telefon (privat): +49 179 6894182
zusammen mit

Name: Frank Altmann, Dipl. Phys.
Dienststellung: Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Geburtsdatum: 05.07.1971
Nationalität: Deutsch
Dienststelle: Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Institutsteil Halle (IWMH)
Adresse: Heideallee 19
06120 Halle
Telefon: +49 345 5589139
Fax : +49 345 5589101
E-mail: frank.altmann@iwmh.fhg.de
Private Anschrift: Saalestrasse 1
06120 Halle
Telefon (privat): +49 179 9024988

zusammen mit

Name: Ottwin Breitenstein, Dr.
Dienststellung: Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Geburtsdatum: 04.05.1953
Nationalität: Deutsch
Dienststelle: Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Adresse: Weinberg 2, 06120 Halle
Telefon (dienstlich): +49 -5582740
Fax (dienstlich): +49 -5511223
E-mail: breiten@mpi-halle.mpg.de
Private Anschrift: Fliederweg 26, 06179 Langenbogen
Telefon (privat): +49 -34601-21777

1.2. Thema

Halbleiternanodrähte auf geordneten Nanotemplaten: Komponenten für eine nanoskalige Elektronik und Sensorik

1.3. Kennwort

WIRE-DEV

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Nanoskopische Materialsynthese mit der chemischen Gasphasenabscheidung:
Wachstum von Halbleiternanodrähten (u.a. dotiert) auf metallischen Nanotemplaten;

Nanotemplatherstellung mit verschiedenen Verfahren: Elektronenstrahlolithographie,
Nanoimprintlithographie, Focussed Ion beam, selektive elektrochemische Abscheidung

Kontrolle und Charakterisierung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften:
Anwendung elektronenmikroskopischer Techniken (Hochauflösung und Analytik), I-V-Kennlinien
im Rasterelektronenmikroskop (Kontaktierung mit Nanomanipulatoren)

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

24 Monate

1.7. Gewünschter Beginn der Förderung

01.07.2006 – 31.06.2008

1.8. Zusammenfassung

Geplant ist, im Hinblick auf eine zukünftige Anwendung in nanoelektronischen und Sensor-Bauelementen, eine kontrollierte Synthese von **Halbleiternanodrähten** mit der chemischen Gasphasenabscheidung (**CVD**), nach dem sogenannten ‘Vapor-Liquid-Solid’ (**VLS**)- Mechanismus, d.h. einer lokalen Flüssigphasenepitaxie aus metallischer Lösung. Als **metallische Lösungsmittel** sollen Gold, Gallium, Palladium, Indium und Aluminium getestet werden. Dabei soll Kontrolle hinsichtlich der Nanodrahtdurchmesser und -länge, Ort des Wachstums sowie Dotierung erzielt werden. Dies ist u.a. nur möglich über geordnete metallische Nanotemplate da der Nanodrahtdurchmesser über den Durchmesser der Metallpartikel definiert ist.

Die **Metall-Nanotemplate** sollen mit verschiedenen nanolithographischen Verfahren (z.B. Nanoimprintlithographie, Ionenimplantation durch Masken, Focussed-Ion-Beam (FIB) Implantation und Bestrahlung von α -GaAs/Si, Elektronenstrahlolithographie u.a.) in Zusammenarbeit verschiedener Institutionen die sich zum Reinraumtechnikum ‘Nanostrukturierte Materialien’ am Weinbergcampus zusammengefunden haben, hergestellt werden.

Die **elektrischen Eigenschaften** der Nanodrähte sollen über den CVD-Prozess eingestellt werden (z.B. **Dotierung** aus der Gasphase bei der CVD, Dotierung über Diffusion aus einer Beschichtung der Nanodrähte). Dabei können für elektronische oder photovoltaische Anwendungen pn-Übergänge entlang des Nanodrahtes oder über seinen Querschnitt gefragt sein, die es durch entsprechende Prozesstechnik zu realisieren gilt. Für die Sensorik ist eine Funktionalisierung der Nanodrahtoberflächen anzustreben, wobei die elektrischen Eigenschaften dann weitgehend uninteressant sind. Exemplarisch sollen ausgewählte **Oberflächenfunktionalisierungen** in interdisziplinärer Zusammenarbeit am Weinbergcampus durchgeführt werden.

Charakterisierung der strukturellen und elektrischen Eigenschaften mit **elektronenmikroskopischen** und **rastersondenmikroskopischen Verfahren** ist wesentlicher Teil des Projektes.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

2.1.1 Einleitung

Das Interesse an Halbleiternanodrähten in einer nanoskaligen Elektronik ist geweckt, nachdem an einzelnen Strukturen gezeigt werden konnte, dass sie als Komponenten in einer ‘bottom-up’ Herstellung von nanoskaligen Bauelementen und Schaltkreisen fungieren könnten [1,2]. Was derzeit noch eine Untersuchung und Optimierung der elektrischen und optischen Eigenschaften solcher Nanodrähte beschränkt und ihren Einsatz in Bauelementen verhindert ist, dass bislang keine hinreichend kontrollierte Synthese möglich ist und dass noch keine zufriedenstellende Integration einer Vielzahl solcher Nanodrähte in Bauelemente erfolgen konnte.

Das vorgeschlagene Projekt möchte sich einiger dieser ungelösten Probleme annehmen.

2.1.2 Halbleiternanodrahtherstellung

Die besten Halbleiternanodrähte werden heute üblicherweise mit einem sogenannten ‘vapor-liquid-solid’ (VLS) Verfahren [3], d.h. lokaler Flüssigphasenepitaxie realisiert [z.B. 4,5]. Diese basiert auf der Übersättigung eines Metalltropfens mit dem Halbleitermaterial und der, der Übersättigung entsprechenden Abscheidung des Halbleitermaterials aus dem Metalltropfen. Für das Nanodrahtwachstum muss der Metallkatalysator (z.B. Ga, Au, Pa, Al, In, usw.), der mit dem Halbleitersubstrat (z.B. Silizium) bei Wachstumstemperatur ein Eutektikum bildet, in Form von Nanopartikeln abgeschieden werden, denn der Nanodrahtdurchmesser entspricht der Partikelgröße des Metallkatalysators. Das Halbleitermaterial für das Nanodrahtwachstum wird aus der Gasphase zum Beispiel in einem ‘plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD)’ Reaktor bereitgestellt. Während statistisch verteilte Halbleiternanodrähte unkontrollierter Längen und Durchmesser, hergestellt mit verschiedenen Epitaxie- und Nicht-Epitaxieverfahren, bereits in grosser Breite veröffentlicht wurden [z.B. 4-9], existieren keine Arbeiten die Nanodrähte an definierten Orten, mit definierten Längen, Durchmessern und Zusammensetzungen, zufriedenstellend für eine technologische Anwendung in elektronischen und Sensor-Bauelementen, zeigen. Hier soll das vorgeschlagene Projekt ansetzen und dazu beitragen das definierte Nanodrahtwachstum auf definierten Metall-Nanotemplaten mit technologisch relevanten kostengünstigen und grossflächigen Verfahren zu etablieren.

2.2 Eigene Vorarbeiten

2.2.1 Einleitung

Die Nachwuchsgruppe im Exzellenzcluster „Nanostrukturierte Materialien“, angeleitet durch die Antagstatterring befasst sich mit der Herstellung und Charakterisierung von 0-, 1-, und 2-dimensionalen Halbleiternanostrukturen für Anwendungen in der Nanoelektronik, Photonik und Sensorik. Die Materialien werden mit epitaktischen Schichtabscheidungsverfahren wie z.B. der chemischen Gasphasenabscheidung, Elektronenstrahlverdampfung und Sputtering oder mit direktem Waferbonding hergestellt. Die Nanostrukturierung erfolgt entweder selbstorganisiert oder durch lithographische Verfahren wie Elektronenstrahl-, Ionenstrahl- (focussed ion beam, for short: FIB) oder Nanoimprintlithographie oder durch eine Kombination, dem sogenannten ‚guided self-assembly‘ bei dem selbstorganisiertes Wachstum von Nanostrukturen auf lithographisch vorstrukturierten Unterlagen durchgeführt wird. Zur Charakterisierung werden elektronenmikroskopische Techniken wie analytische Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit Röntgenfeinstrukturanalyse (EDS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), hochaufgelöste (HR)TEM und Rasterelektronenmikroskopie (SEM), sowie Rastersondenmikroskopie (AFM), Röntgenstreuung (XRD) und μ -Ramanspektroskopie, eingesetzt.

2.2.2 Bisherige Ergebnisse

Die Arbeitsgruppe hat sich in den vergangenen drei Jahren mit dem Wachstum von Si- und GaAs Nanodrähten für zukünftige Nanoelektronik, Sensorik und Photovoltaik durchgeführt worden. Diese Arbeiten werden in einem multi-nationalen DFG Projekt mit einer österreichischen (Institut für Festkörperelektronik, TU Wien) und zwei schweizer Gruppen (Nanomechanik, EMPA; Institut für Werkstoffwissenschaften, EPFL) gefördert. Der Beitrag der Arbeitsgruppe liegt in der Herstellung der Nanodrähte aus der Gasphase, der Charakterisierung dieser Nanodrähte mit elektronenmikroskopischen Verfahren und das Steuern des Nanodrahtwachstums bezüglich Ort, Länge und Durchmesser dieser Nanodrähte über wachstumskatalysierende Template, bestehend aus nanoskopischen Metallpartikeln wie z.B. Gold (Au), Gallium (Ga), Indium (In), Aluminium (Al) Antimon (Sb) die mit nanolithographischen Verfahren hergestellt werden. Zu dieser Thematik liegen erste eingereichte Veröffentlichungen vor (siehe Literaturliste).

Desweiteren hat sich die Arbeitsgruppe im selben Zeitraum erfolgreich mit dem Waferbonding von verspannten Siliziumschichten auf oxidierten Wafern (sSOI) befasst. Hier gelang es 10nm dicke verspannte Si-Schichten (sSi) von einem sogenannten virtuellen Substrat (2-4 μ m dicke relaxierte SiGe-Schichten auf Si(001)) auf einen oxidierten 200mm Si-Wafer zu übertragen. Die Herstellung beinhaltet eine Vielzahl von Prozessschritten die sehr universell einsetzbar sind wie Oxiddeposition

mit chemischer Gasphasenabscheidung und Oxidplanarisierung mit chemomechanischem Polieren, hydrophiles Waferbonding zweier oxidischer Oberflächen, Hochdosis-Wasserstoff-Ionenimplantation zum Abspalten der dünnen Schicht aus sSi und SiGe nach Temperung, selektives nasschemisches Ätzen von SiGe, u.a. Diese Prozesse werden im wesentlichen im Reinraum durchgeführt. Charakterisierung der Oberflächenbeschaffenheit der zu bondenden Wafer erfolgt mit AFM, der Bondgrenzflächenbeschaffenheit mit TEM und akustischer Mikroskopie und der elektrischen Beschaffenheit der Oxidschichten und der aktiven verspannten Si Schichten in Transistorteststrukturen. Verspannungsgrad, Verspannungsverteilung und Relaxation der Verspannungen im sSi bei Nanostrukturierung erfolgt mit μ -Raman-spektrskopie und konvergenter Elektronenbeugung im TEM. Diese Arbeiten sind im Rahmen eines BMBF und eines EU-Projektes in einem grossen Industriekonsortium (AMD, Infineon, Siltronic, Aixtron, IMEC, Soitec, JobinYvon, STMicroelectronics, Phillips, Freescale) durchgeführt worden. Es liegen zahlreiche Veröffentlichungen der Arbeitsgruppe zu diesem Thema vor (siehe Literaturliste).

Vertiefte Kenntnisse von Nanostrukturierungsprozessen, Spannungsmessung z.B. mit der μ -Raman-spektrskopie, Studien des Spannungsrelaxationsverhaltens in epitaxktischen und gebondeten Heterostrukturen und Charakterisierung einer Realstruktur auf atomarer Skala sind auch für das hier vorgeschlagene Projekt von Bedeutung

3. Projektziele und Arbeitsprogramm

3.1. Ziele

Wir wollen in diesem Projekt kontrolliert Halbleiternanodrähte (zunächst vorzugsweise Siliziumnanodrähte, später auch GaAs-Nanodrähte) herstellen. Kontrolle soll dabei hinsichtlich Ort, Orientierung, Durchmesser und Länge der Nanodrähte erfolgen.

Für die Herstellung geordneter Halbleiternanodrähte ist die Herstellung geordneter Metall-Nanotemplate für ein anschliessendes ‚guided-self-assembly‘ der Nanodrähte bei der Gasphasenabscheidung notwendig.

Diese geordneten Metallnanotemplate sollen mit ausgewählten nanolithographischen Verfahren auf Si(001), Si(110) und Si(111) Wafern hergestellt werden, wobei für ein VLS-Wachstum als katalytische Metalle Gold (Au), Indium (In), Palladium (Pd) und Gallium (Ga) getestet werden sollen.

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Die Nanotemplate sollen mit 3 unterschiedlichen Verfahren erzeugt werden:

- Metall-Nanotemplate durch sequentielles Schreiben mit Elektronen- (EBL) und Ionenstrahl- (FIB) Lithographie und Prozessierung (Entwickeln des Resistes, reaktives Ionenätzen, Metallverdampfen- gewünschte Spezies, Lift-off); Abkürzung EBL/FIB-Template
- Metall-Nanotemplate durch Hochdosis-Metall-Implantation (gewünschte Spezies) und Temperung; Abkürzung I(mplantation)A(nnealing)-Template
- Metall-Nanotemplate durch Nanoimprintlithographie (NIL) und Prozessierung (Prägen von Nanostrukturen in einen Resist, reaktives Ionenätzen, Metallverdampfen- gewünschte Spezies, Lift-off); Abkürzung NIL-Template

Während das erste Verfahren nur sehr kleine Flächen in vertretbarer Zeit strukturieren lässt sind die beiden letzteren Verfahren technologisch relevanter da sie auf Wafer-Level skalierbar sind.

Desweiteren sollen die erzeugten Nanotemplate mit Raster- (REM) und transmissionselektronenmikroskopischen (TEM) Verfahren und ihrer Analytik untersucht und optimiert werden.

Im Hinblick auf Anwendungen der Nanodrähte in der Elektronik sollen diese dotiert und elektrisch charakterisiert werden. Für die elektrische Charakterisierung wird eine in-situ Kontaktierung im REM herangezogen.

Sind einmal geordnete Nanotemplate mit der Nanolithographie hergestellt worden und darauf mit der CVD geordnete Nanodrahtarrays hergestellt worden so werden diese im Hinblick auf eine Integration in Bauelemente für verschiedene Anwendungen (z.B. Nanosolarzellen [11] oder vertikale MOS-Transistoren oder für Anwendungen in der Sensorik [12]) optimiert und in Kooperationen auf dem Weinbergcampus sollen wenigstens Komponenten die für eine Integration der Nanodrähte in Bauelemente notwendig sind bereitgestellt werden.

Ungeachtet der Anwendung in der Elektronik müssen die Oberflächen der Nanodrähte passiviert werden. Dies kann durch thermische Oxidation der Nanodrähte oder konforme Deposition eines Dielektrikums um die Nanodrähte erfolgen. Orientierende Experimente zur Oxidation und Oxidation sollen durchgeführt werden.

Einzelne Nanodrähte müssen elektrisch voneinander isoliert werden. Auch dies ist über das Oxid gewährleistet. Für die Anwendung in Bauelementen müssen die Nanodrähte desweiteren kontaktiert werden. Die einfachste Form der Kontaktierung ist, die Nanodrähte in ihrer Gesamtheit, nicht

Halbleitende Nanodrähte (NW)

einzelnen zu kontaktieren. Dies soll wie in Fig. 1 am Beispiel einer Solarzelle mit Nanodrähten gezeigt, realisiert werden.

Fig. 1 zeigt exemplarisch als Beispiel einer möglichen Anwendung der Nanodrähte in der Elektronik geordnete, senkrecht zur Oberfläche wachsende Nanodrähte in einer Dünnschicht-solarzelle. Jeder einzelne Nanodraht hat einen radialen pn-Übergang, der durch Dotierung während des CVD Wachstums realisiert wurde. Die Herstellung eines pn-Übergangs mit der CVD, d.h. die Herstellung entsprechend abrunder Grenzflächen ist eine grosse Herausforderung und sondierende Untersuchungen sollen Gegenstand des Projektes sein. Nicht nur in der Photovoltaik, sondern ganz allgemein muss die Herstellung von pn-Übergängen (radial oder entlang der Nanodrahtachse) beherrscht werden wenn Nanodrähte aus der Grundlagenforschung in Anwendungen in der Elektronik überführt werden sollen. Die Ordnung der Nanodrähte soll, wie oben beschrieben über geordnete Nanotemplate erfolgen. Die drei, oben beschriebenen verschiedenen Verfahren zur Herstellung geordneter Nanotemplate sollen verfolgt werden. Desweiteren sind die Nanodrähte elektrisch zu isolieren. Dies soll mit Oxidations- und Oxiddepositionsexperimenten (z.B. mit der Atomic-Layer Deposition) durchgeführt werden. Dabei soll das Volumen zwischen den Nanodrähten mit Oxid so aufgefüllt werden, dass anschliessend ein chemomechanisches Polieren (CMP) möglich wird, bei dem etwaige Oxidhäute auf den Nanodrähten weggenommen werden, so dass ein anschliessend aufgebracht Kontakt z.B. aus einer Schicht aus CVD abgeschiedenem TCO (transparent conducting oxide) die Nanodrähte kontaktiert. Experimente zur Oxiddeposition, zur CMP und zur Abscheidung eines TCO sollen im Rahmen dieses Projekts durchgeführt werden.

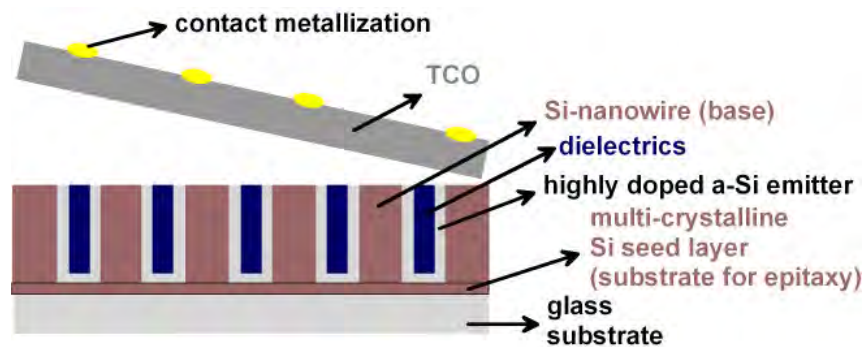


Fig. 1: Schematischer Querschnitt einer Dünnschicht-Solarzelle auf Glas mit Nanodrähten. Wichtig sind für diese Anwendung der Nanodrähte in der grossflächigen Elektronik, die Realisierung eines radialen pn-Übergangs in jedem einzelnen Nanodraht, die elektrische Isolation der Nanodrähte mit einem Oxid, die Kontaktierung der Nanodrähte mit einem durchsichtigen Oberflächenkontakt (z.B. mit TCO). Die Dotierung der Nanodrähte muss so erfolgen, dass die Nanodrähte selber und ein konform um die Nanodrähte abgeschiedener Emitter, z.B. aus amorphem Si, den pn-Übergang bilden. Idealerweise soll die Solarzelle auf Glas abgeschieden werden. Dafür muss eine kristalline Si-Saatschicht abgeschieden werden (kann in Kooperation mit dem IPHT Jena erfolgen). Die Si-Saatschicht kann p^{++} (oder n^{++}) dotiert sein, der Si-Nanodraht muss dann p^+ (oder n^+) sein und der Emitter n^{++} (oder p^{++}).

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Im Rahmen dieses Projektes sollen:

- i. Studien zum geordneten Nanodrahtwachstum mit der CVD auf geordneten Metall-Nanotemplaten durchgeführt werden;
- ii. Die Herstellung geordneter Metallnanotemplate mit drei verschiedenen Nanolithographischen Verfahren ist Forschungsgegenstand;
- iii. elektrische und strukturelle Charakterisierung der Nanodrähte;
- iv. Komponenten für eine Überführung der Nanodrähte in elektronische Bauelemente sollen untersucht werden, darunter fallen;
- v. Oxidation oder Oxiddeposition um Nanodrähte,
- vi. chemomechanisches Polieren von Nanodrähten eingebettet in einer Oxidmatrix,
- vii. Kontaktieren und
- viii. Dotieren von Nanodrähten;
- ix. exemplarisch für Nanodrähte in elektronischen Bauelementen sollen Nanodrähte in einer Dünnschichtsolarzelle näher untersucht werden;
- x. Nanodrähte in einer sensitiven Sensorik sind desweiteren eine vielversprechende Anwendung. Die für die Sensorik notwendige Funktionalisierung der Nanodrähte kann nicht im Institut selber durchgeführt werden. Nanodrähte sollen aber entsprechenden Kooperationspartnern (auch am Weinbergcampus) im Rahmen des Projektes zur Verfügung gestellt werden.

Zu (i) und (ii): (i) Studien zum geordneten Nanodrahtwachstum mit der CVD auf geordneten Metall-Nanotemplaten; (ii) Herstellung geordneter Metallnanotemplate mit drei verschiedenen Nanolithographischen Verfahren;

Die EBL/FIB-Template werden in Zusammenarbeit mit dem Fraunhoferinstitut für Werkstoffmechanik (IWMH) und dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik hergestellt, die NIL-Template im neuen Reinraumtechnikum ‚Nanostrukturierte Materialien‘ mit den dort im Zuge der Inbetriebnahme beschafften Grossgeräte (EBL und UV-NIL). Die Prozessierung bei der Templatherstellung (EBL/FIB oder NIL), d.h. klassische mit Lithographie einhergehende Prozesse wie Resistauftrag, -Belichtung und -Entwicklung sowie reaktives Ionenätzen, Gasphasenschichtabscheidung z.B. durch Verdampfen, Lift-off u.a.werden im Reinraumtechnikum durchgeführt werden. Dabei sollen sich die gewünschten Metall-Nanotemplate möglichst durch sub-50nm Strukturbreiten und ebensolchen ‚Pitch‘ auszeichnen. Dies ist nur möglich wenn entsprechende Prozessoptimierung für diese reproduzierbar und grossflächig realisierbaren,

besonders feinen Strukturen betrieben wird. Das heisst konkret für die EBL und FIB Strukturierung eine Optimierung von Resistdicke, Resist-Belichtung, Resistveraschung, u.a.

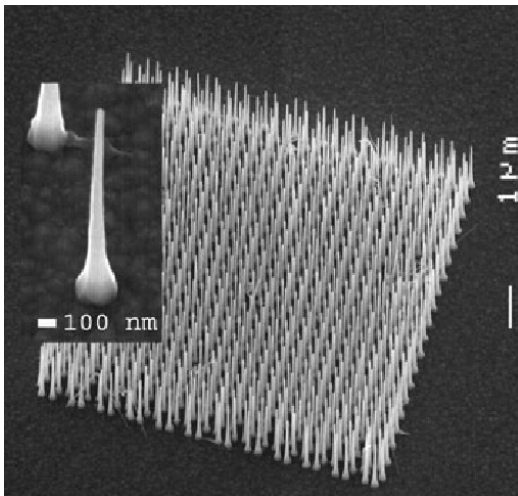


Fig. 1: Periodisch angeordnete dünne InP Nanodrähte aus Gold-Tropfen. Das Wachstum erfolgte mit der MOVPE (Metall-Organische Gasphasenepitaxie). Die periodischen Goldpunkte auf Silizium Substrat konnten mit der EBL realisiert werden. Dafür wurde ein PMMA Resist mit EBL strukturiert und als Aufdampfmaske für Goldpunkte (wenige 10nm im Durchmesser) verwendet. Mit anschliessendem Lift-off konnte der Resist entfernt werden, nur die nanoskopischen Goldpunkte blieben stehen zur Katalyse des Nanodrahtwachstums [Martensson et al., Nanotechnology 14, 1255 (2003)].

Ein Beispiel aus der Literatur in Fig. 1 zeigt wie EBL zur Nanotemplatherstellung für metallkatalysiertes VLS Wachstum von Halbleiternanodrähten verwendet werden kann.

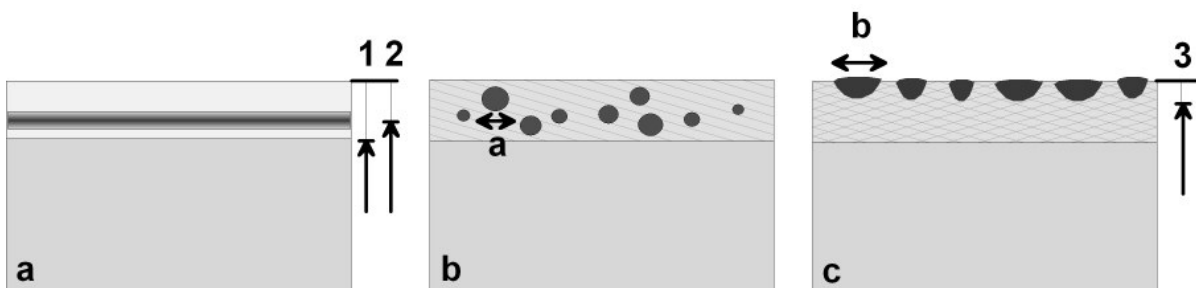


Fig. 2: Schemazeichnung der Prozessschritte zur Herstellung eines IA-Templates für VLS-Wachstum von Nanodrähten: (a) nach RT-Implantation von Metall: Amorphisierung des Si-Wafers bis Tiefe '1' und Maximum der Verteilung der Metallatome bei Tiefe '2'; (b) nach Temperung bei $T < 400^{\circ}\text{C}$ Agglomeration der Metallatome und beginnende Rekristallisation; (c) nach Temperung bei $T > 600^{\circ}\text{C}$ (für einige 10min) Metallpartikel sind kristallisiert, liegen mit mittlerem Abstand und Durchmesser an der Oberfläche; der Si-Wafer ist rekristallisiert, es verbleiben Defekte wie Versetzungen und Stapelfehler.

Dies heisst entsprechend für die NIL Strukturierung die Herstellung entsprechender Quartz-Stempel mit Nanostrukturen auf 25 mm x 25 mm Fläche. Diese Nanostrukturen werden üblicherweise mit der EBL in Resist (PMMA) geschrieben, der auf einer dünnen Cr-Schicht aufgebracht ist. Vom PMMA werden die Nanostrukturen in die Cr-Schicht übertragen durch chlorbasierte RIE und von dort wiederum durch fluorbasierte RIE in den Quartz. Danach wird die Chromschicht durch Lift-off mit Ammoniumnitrat (,ceric ammonium nitrate') entfernt. Sind die Quartzstempel grossflächig mit periodischen Nanomustern erzeugt müssen die Muster in form von aufgedampften oder

implantierten Metallschichten auf die gewünschten Substrate (zunächst Siliziumwafer) repliziert werden. Derart präparierte und strukturierte Template mit Metallnanomustern werden dann dem Nanodrahtwachstum aus der Gasphase mit der CVD zugeführt.

Die IA-Template nutzen Hochdosisimplantation von Metallionen zur Herstellung von Nanometallpartikeln (Tropfen bei VLS Wachstumstemperatur). Dabei kann homogen auf Waferlevel oder durch entsprechende Masken implantiert werden. Bei der flächigen Implantation kommt es beim Tempern zu einer schmalen Grössenverteilung der sich bildenden Metall-Nanopartikel (siehe Fig. 2) bei Ausbildung eines mittleren Abstandes und damit zu Nanodrähten mit schmaler Durchmesser- und Dichte bei der anschliessenden CVD Abscheidung. Implantation durch Masken sollte erlauben die Positionierung und Grössenverteilung der wachsenden Nanodrähte noch besser zu steuern. Diese Experimente sollen für verschiedene Metalle im Rahmen dieses Projektes durchgeführt werden. Dabei wird zu klären sein ob sich alle geplanten Metalle für den vorgeschlagenen Prozess eignen und ob der vorgeschlagene Prozess eine Möglichkeit bietet insbesondere auch stark oxidierende Metalle (z.B. Al, Ga, In) dem Standard-VLS Prozess mit der CVD zuzuführen. Führt man diese Metalle als dünne aufgedampfte Schichten ein, so oxidieren sie und stehen als Tropfen für die Katalyse von VLS nicht zur Verfügung. Dies ist anders als für Gold (der sich derzeit als Standard für VLS etabliert hat) das aus dünnen Schichten beim Tempern Tröpfchen bildet die zur Katalyse von VLS dienen. Es ist in diesem Projekt zu prüfen, ob über Implantation und Tempern von stark oxidierenden Metallen Katalyse von VLS und damit von oxidfreiem epitaktischen Wachstum von Nanodrähten auf Si-Substraten möglich ist.

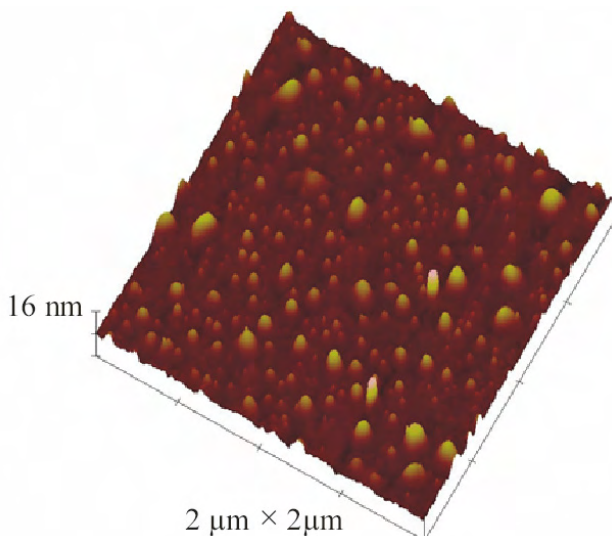


Fig. 3: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme eines IA-Templates für CVD-Nanodrahtwachstum mit Goldpartikeln in/auf Silizium (111). Die Goldpartikel wurden mit Hochdosisimplantation von Au und anschliessender Temperung bei 650°C, 60 min, erzeugt.

Dies wäre ein bemerkenswerter Erfolg nachdem bislang VLS aus Ga, In, Al nicht erfolgreich gezeigt werden konnte, da die Oxidation dieser Metalle selbst bei Vakuum von 10^{-7} - 10^{-8} Pa zu stark

Halbleitende Nanodrähte (NW)

ist. Nutzt man Implantation und Tempern zur Tropfenbildung so findet dies zunächst unter der Substratoberfläche statt ohne dass Oxidation zum Tragen kommt und nur allmählich erreichen die Metallpartikel die Oberfläche (siehe Rasterkraftmikroskopische Aufnahme in Fig.3) wo sie bei entsprechendem Gasfluss (hier Silan) sofort zur Nanodrahtkatalyse beitragen. Erste Versuche des Nanodrahtwachstums aus implantierten Templaten mit Gold haben ergeben dass es sehr darauf ankommt wie stark ein oberflächennaher Bereich (bei 30keV Gold <50nm tief) bei der Implantation amorphisiert wird, wo das Maximum der Goldverteilung sitzt (im a-Si oder c-Si), ob es zu dynamischem Ausheilen bei der Implantation kommt u.a. Und diese Abhängigkeiten sind sicherlich für verschiedene Metalle unterschiedlich und müssen dementsprechend optimiert und untersucht werden. Ein erfolgreiches Wachstum von Nanodrähten mit der CVD aus Au-implantierten und getemperten Templaten, wie in Fig. 2 schematisch dargestellt, ist in den Rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Fig. 4 zu sehen.

Nach unserer Kenntnis hat bislang keiner diese Art von Templaten untersucht und so soll es Gegenstand dieses Projektes sein die IA-Templates auf ihre Verwendbarkeit für grossflächiges, geordnetes Nanodrahtwachstum zu untersuchen und zu klären ob gerade diese Templates eine Verwendbarkeit stark oxidierten Metalle für VLS eröffnen.

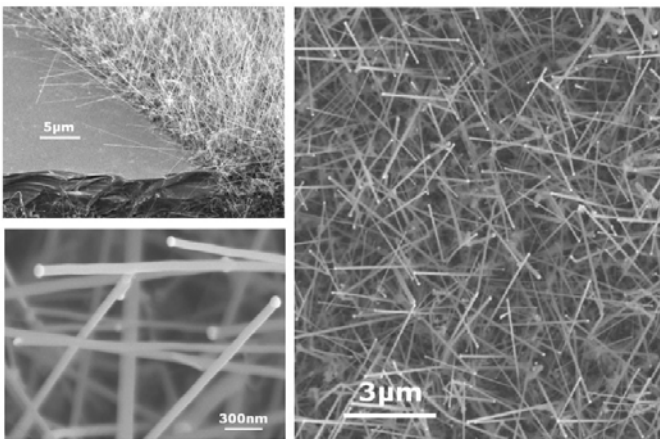


Fig. 4: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Si-Nanodrähten, hergestellt mit der CVD aus Silan. Die Goldpartikel, die an den Spitzen der Nanodrähte sitzen und die das Nanodrahtwachstum katalysieren stammen aus einem IA-Templat wie es in den Figuren 2 und 3 zu sehen ist. Die scharfe Kante in der Abbildung (o.l.) zeigt ein Gebiet ohne und mit Gold-Implantation. Nur wo Gold implantiert wurde wachsen auch Nanodrähte.

Für alle diese Templates wird Gold als ‚Benchmark‘ verwendet, da hier ‚Standardwachstumsbedingungen‘ mit unserer CVD existieren und ein Vergleich mit vielfältiger Literatur möglich ist.

Alle im Rahmen des Projektes hergestellten Templates sollen in einem zweiten Schritt dem VLS-Wachstum mit der plasma enhanced (PE) oder thermischen CVD zugeführt werden (ausschliesslich Si(Ge) im ersten Jahr aus Silan und German, im 2. Jahr wird je nach Prozessfortschritt auch an (In)GaAs/Si gedacht; die entsprechende Gasversorgung wäre vorhanden).

Dabei sollen die Metallnanotemplates auf Si(001), Si(110) und Si(111)-Wafern hinsichtlich ihrer Tauglichkeit für epitaktisches Nanodrahtwachstum untersucht werden und ob es Bedingungen gibt

für die neben den allgemein bekannten [111]- und [110]- Wachstumsrichtungen [10] auch die [001]-Wachstumsrichtung stabilisierbar ist. Eine inzwischen relativ umfangreiche Literatur zum Thema Silizium-Nanodrahtwachstum mit unterschiedlichen Methoden lässt vermuten, dass die Stabilisierung einiger Wachstumsrichtungen sehr stark von den Spezifika des Prozesses abhängt. Es besteht weiterhin die Vermutung, basierend auf eigenen unveröffentlichten Experimenten, dass senkrecht zum Nanodraht-Wachstum mit Durchmessern von 5-200nm auf Si(111) dann erfolgt wenn der Sauerstoffpartialdruck in der Anlage gering genug ist. Ansonsten bilden sich neben den senkrecht zur Oberfläche verlaufenden auch vermehrt schräge Drähte in $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ und $\langle 112 \rangle$ -Richtungen. Diese Vermutung wollen wir experimentell nachweisen durch die Verbesserung unserer Vacuumbedingungen im Experiment. Sollte sich unsere Vermutung bestätigen dann würde in einem nächsten Schritt nach Bedingungen gesucht werden um senkrechte Nanodrähte auf Si(110) und Si(100) zu erzeugen. Hier legen unveröffentlichte, privat kommunizierte Ergebnisse einer anderen Gruppe nahe, dass die $\langle 100 \rangle$ -Wachstumsrichtung aus Pd-Tropfen realisierbar ist. . Unterschiedliche Substratorientierungen sollen Möglichkeiten der Kontrolle gewünschter epitaktischer Orientierungen zeigen. Insbesondere ist die [001]-Wachstumsrichtung der Nanodrähte von Interesse wenn sie in der Nanoelektronik eingesetzt werden sollen, da dies die mit der Si-Technologie kompatible Orientierung ist. In der Sensorik oder grossflächigen Elektronik ist diese Anforderung meist aufgeweicht und es kommt mehr auf eine hohe Dichte an Nanodrähten mit gewünschtem Aspektverhältnis an.

Diesem Gesamtkomplex Wachstumsorientierungen bei unterschiedlichen Prozessbedingungen wollen wir in diesem Projekt durch gezielte Experimente nachgehen.

(iii) elektrische und strukturelle Charakterisierung der Nanodrähte;

Für elektrische Vermessung der Nanodrähte müssen diese entsprechend dotiert werden. Dotierung der Nanowires erfolgt während des Nanodrahtwachstums mit den entsprechenden Katalysatoren. So wird z.B. bei Einbau und Aktivierung von Gallium oder Indium in Silizium eine p-Dotierung erzeugt. Neben dieser Form der Dotierung soll beim Wachstum aus der Gasphase mit Diboran (p-Dotierung) und Phosphin (n-Dotierung) dotiert werden. Einbau und Aktivierung der Dotierstoffe, sowie Einfluss auf strukturelle Eigenschaften der Nanodrähte soll systematisch untersucht werden. Elektrische Charakterisierung der Nanodrähte erfolgt in einem besonders ausgestatteten SEM am MPI das in-situ Kontaktierung (auf den Metalltröpfchen) der Nanodrähte und eine Messung des Stromflusses durch Nanodrähte erlaubt. Desweiteren wird eine elektrische Charakterisierung im

Halbleitende Nanodrähte (NW)

AFM (conducting AFM mode) in Zusammenarbeit mit Veeco Instruments angestrebt. Dafür müssen einzelne Nanodrähte entsprechend mit Elektronenstrahlolithographie kontaktiert werden. Elektrische Messungen an Silizium Nanodrähten liegen derzeit noch sehr vereinzelt vor. Viele Nanodrähte eignen sich nicht da sie zu lang und regellos angeordnet sind, die Dotierung schwierig ist und Einbau von Katalysator-Metall, z.B. in der Drahtoberfläche zu metallischer Leitung führt und so die Halbleitereigenschaften des Silizium-Drahtes überdeckt werden.

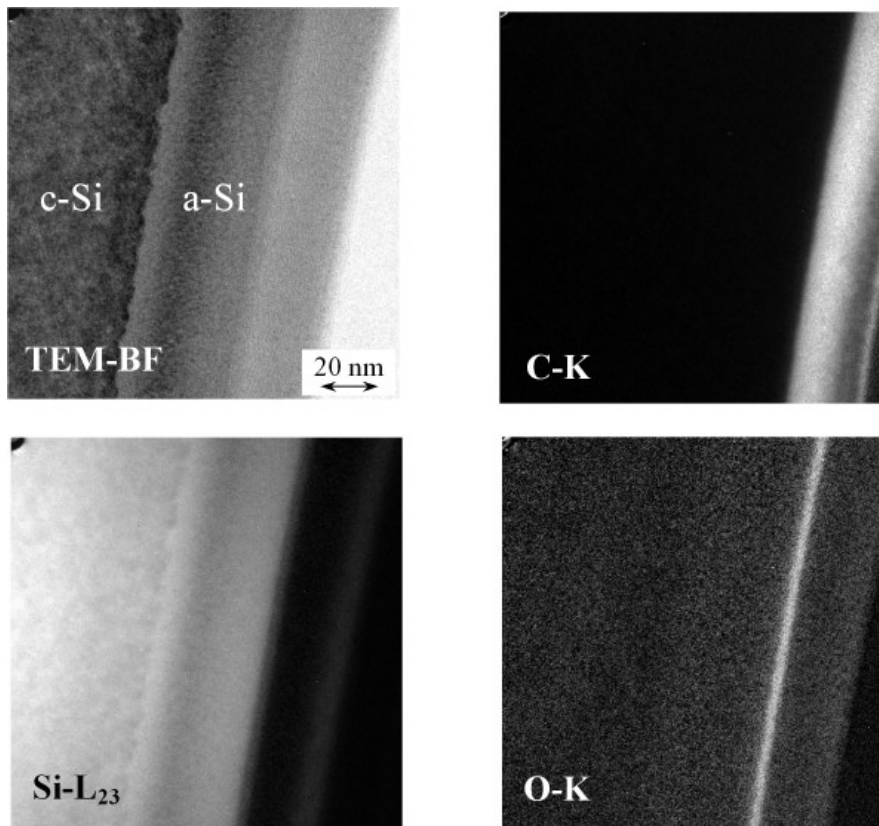


Fig. 5: Daten aus der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) im TEM eines Au-implantierten Si-Wafers; oben: (links) TEM Hellfeldaufnahme, (rechts) Bild, das die Verteilung der Kohlenstoff K-Kante visualisiert; unten: (links) Bild, das die Verteilung der Si L_{2,3}-Kante visualisiert, (rechts) Bild das die Verteilung der Sauerstoff K-Kante visualisiert.

Die strukturelle Charakterisierung der Nanodrähte wird mit teils höchst aufgelösten transmissions- (TEM) und rastermikroskopischen (SEM) Verfahren am IZM und an den Elektronenmikroskopen des MPI durchgeführt. Desweiteren wird die Zusammensetzung der Nanodrähte und ganz wesentlich auch der Nanotemplate auf atomarer Skala mit der analytischen Elektronenmikroskopie untersucht. Ein Beispiel für den Einsatz der Analytik im TEM ist wieder an einem IA-Templat mit Gold dargestellt. Fig. 5 zeigt TEM Querschnittsaufnahmen eines Au-implantierten Si-Wafers. Elektronenenergieverlustspektroskopie der Kohlenstoff (C-K)-, Silizium (Si-L_{2,3})- und Sauerstoff (O-K)-Kanten zeigt, dass Sauerstoff ausschließlich in einer dünnen Schicht natürlichen Oxids an der

Oberfläche liegt, dass amorphes und kristallines Si frei von Sauerstoff sind. Ein dunkles Band im amorphen Silizium stammt vom implantierten Gold.

Mit analytischer TEM sollen die verschiedenen IA-Template untersucht werden, um diese Art der Template zu studieren und zu optimieren.

(iv) Komponenten für eine Überführung der Nanodrähte in elektronische Bauelemente sollen untersucht werden, darunter fallen (v) Oxidation oder Oxiddeposition um Nanodrähte, (vi) chemomechanisches Polieren von Nanodrähten eingebettet in einer Oxidmatrix, (vii) Kontaktieren und (viii) Dotieren von Nanodrähten; (ix) exemplarisch für Nanodrähte in elektronischen Bauelementen sollen Nanodrähte in einer Dünnschichtsolarzelle näher untersucht werden; (x) Nanodrähte in einer sensitiven Sensorik sind desweiteren eine vielversprechende Anwendung. Die für die Sensorik notwendige Funktionalisierung der Nanodrähte kann nicht im Institut selber durchgeführt werden. Nanodrähte sollen aber entsprechenden Kooperationspartnern (auch am Weinbergcampus) im Rahmen des Projektes zur Verfügung gestellt werden.

Diese Komponenten sollen im Rahmen des Projektes in Kooperation zwischen der Martin-Luther-Universität, des Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und des Fraunhoferinstituts für Werkstoffmechanik und identifizierten Partnern am Weinbergcampus und darüberhinaus durchgeführt werden.

3.2. Arbeitsprogramm

Thema	Workpackage	Jahr 2				Jahr 3			
Metallnanotemplate auf Si(001), Si(110) und Si(111)	WP1: Gold- Nanotemplate auf Si unterschiedlicher Orientierung mit nanolithographischen Verfahren (Benschmark)								
	WP2: Metall-Nanotemplate auf Si mit nanolithographischen Verfahren (Ga, In, Al, Pd im Test)								

Halbleitende Nanodrähte (NW)

	<u>WP3</u> Versuche zur Skalierung ausgewählter Nanotemplate auf Waferlevel								
	<u>WP4</u> Charakterisierung der Nanotemplate mit rastersonden- und elektronenmikroskopischen Verfahren incl. Analytik								
Synthese von Si-Nanodrähten (auch dotiert) mit der CVD	<u>WP5</u> Optimierung des epitaktischen VLS-Wachstums von Si-Nanodrähten aus Au und anderen Metallen								
	<u>WP6</u> Thermische und plasmaunterstützte CVD von Nanodrähten im Vergleich								
	<u>WP7</u> Charakterisierung der Nanodrähte mit rastersonden- und elektronenmikroskopischen Verfahren								
Studien für Anwendung der Nanodrähte in der Elektronik	<u>WP8</u> Oxidation der Nanodrähte und Oxiddeposition (mit Atomic Layer Deposition)								
	<u>WP9</u> Dotierung der Nanodrähte bei der CVD								
	<u>WP10</u> I-V-Kennlinien dotierter Nanodrähte im SEM								
	<u>WP11</u> Kontaktierung der Nanodrähte mit TCO								

- 6) O.G. Schmidt, U. Denker, S. Christiansen, F. Ernst,**
“Composition of self-assembled Ge/Si islands in single and multiple layers”,
Appl. Phys. Lett. 81, (2002) 2614
- 7) O.G. Schmidt, S. Kiravittaya, Y. Nakamura, H. Heidemeyer, R. Songmuang,
C. Muller, N.Y. Jin-Phillip, S. Christiansen,
“Self-assembled semiconductor nanostructures: Climbing up the ladder of order”,
Surface Science 514, (2002) 10
- 8) A. Grill, V. Patel, K. Rodbell, E. Huang, S. Christiansen, M.R. Baklanov,
“Characteristics of low-k and ultralow-k PECVD deposited SiCOH films”,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 716, (2002) 569
- 9) M. Cazayous, J. Groenen, F. Demangeot, R. Sirvin, M. Caumont, T. Remmele,**
M. Albrecht, S. Christiansen, M. Becker, H.P. Strunk, H. Wawra,
“Strain and composition in self-assembled SiGe islands by Raman spectroscopy”,
J. Appl. Phys. 91, (2002) 6772
- 10) M. Nerdling, S. Christiansen, R. Dassow, K. Taretto, J.R. Köhler, H.P. Strunk,
“Tailoring texture in laser-crystallization of silicon thin films on glass”,
Solid State Phenomena 93, (2003) 173
- 11) J. Cai, P.M. Mooney, S.H. Christiansen, H. Chen, J.O. Chu, J.A. Ott,
“Strain relaxation and threading dislocation density in helium implanted and annealed Si_{1-x}Ge_x/Si(001) heterostructures”,
J. Appl. Phys. 95(10), (2004) 5347
- 12) S.H. Christiansen, U. Gösele,**
“Constructive destruction”,
Nature Materials 3, (2004) 357
- 13) S.H. Christiansen, R. Singh, I. Radu, M. Reiche, U. Gösele, D. Webb, S. Bukalo, B. Dietrich,
“Strained silicon on insulator (sSOI) by wafer bonding”,
Materials Science in Semiconductor Processing 8, (2005) 197
- 14) R. Singh, I. Radu, M. Reiche, U. Gösele, B. Kuck, T. Grabolla, B. Tillack, S.H. Christiansen,
“Waferbonding and layer transfer approach for strained silicon-on-insulator (sSOI) fabrication”,
Proceedings of the ECS in press (2005)
- 15) I. Radu, R. Singh, M. Reiche, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Silicon waferbonding using deposited and thermal oxide: a comparative study, Proceedings of the
ECS in press (2005)
- 16) P.M. Mooney, K. Rim, S.H. Christiansen, K.K. Chan, J.O. Chu, J. Cai, H. Chen,
J.L. Jordan-sweet, J.J. Yang, D.C. Boyd,
“N-channel MOSFETs fabricated on He-implanted and annealed SiGe buffer layers”, Solid State
Electronics in press (2005)
- 17) S.H. Christiansen, U. Gösele,
“Wafer bonding: from advanced substrate engineering to future integration of 3D nanostructures”,
Proceedings of the IEEE, invited special issue submitted (2005)

- 18) I. Radu, R. Singh, M. Reiche, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Waferbonding involving strain relaxed SiGe layers”,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. in press (2005)
- 19) R. Singh, I. Radu, M. Reiche, R. Scholz, D. Webb, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Investigation of hydrogen induced blistering in SiGe”,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. in press (2005)
- 20) R. Singh, I. Radu, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Investigation of hydrogen induced blistering in GaN”,
phys. stat. sol. (C) accepted (2005)
- 21) R. Singh, I. Radu, M. Reiche, C. Himcinschi, B. Kuck, B. Tillack, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Hydropilic wafer bonding of thermal and deposited oxides for strained silicon layer transfer on oxidized silicon (sSOI)”,
Appl. Phys. A submitted (2005)
- 22) I. Radu, R. Singh, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Investigation of hydrogen induced blistering in GaN”,
Appl. Phys. Lett. submitted (2005)
- 23) S. Hofmann, I. Utke, B. Moser, J. Michler, S. H. Christiansen, V. Schmidt, S. Senz, P. Werner, U. Gösele, C. Ballif,
“Measurement of the bending strength of silicon nanowires grown by the vapor-liquid-solid growth mechanism”,
Nanoletters submitted (2005)
- 24) C. Himcinschi, R. Singh, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Lithographic nanostructuring and strain relaxation in thin strained silicon layers on relaxed SiGe”,
Appl. Phys. Lett. To be submitted (2005)
- 25) V. Sivakov, G. Andrae, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“**Epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nano-whiskers by electron beam evaporation**”,
Appl. Phys. A submitted (2005)
- 26) Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“**Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on gold-implanted silicon wafers**”,
J. Appl. Phys. to be submitted (2005)
- 27) S.H. Christiansen, R. Singh, R. Scholz, U. Gösele, Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler,
“**High dose implantation of metals into silicon wafers: nano-templates for nanowire growth**”,
J. Appl. Phys. to be submitted (2005)
- 28) V. Sivakov, Th. Stelzner, G. Andrae, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“**Growth peculiarities during vapor-liquid-solid growth of silicon nano-whiskers by electron beam evaporation**”,
Appl. Phys. A submitted (2005)

Halbleitende Nanodrähte (NW)

- (ii) 1 Student, 20 Std./Monat für 2 Jahre € 3600.00

dessen Aufgabe es ist den Wissenschaftler bei Routinemessungen zu unterstützen, z.B. in der elektronenmikroskopischen Probenherstellung, Herstellung der Kontaktspitzen für die Vermessung elektrischer Eigenschaften einzelner Nanodrähte.

4.2. Wissenschaftliche Geräte

N.A.

4.3. Verbrauchsmittel

gesamt € 10,000.00

- (i) Chemikalien und Behälter

Chemikalien zur Reinigung der Si-Wafer (RCA) und für Elektronenstrahlolithographie: H₂O₂, H₂SO₄, HF, NH₄OH, Resist, Lösungsmittel und entsprechende Behälter zum Handling.

- (ii) Ultra-reine Gase

CVD Gase: Silan, German, Diboran, Phosphin, Wasserstoff, Stickstoff, Argon
Reaktives Ionenätzen: SF₆, HBr, CCl₂

- (iii) Silizium Substrate ((100), (111), 4'', unterschiedliche Dotierungen:
gesamt ~ 50 Wafer; auch ~ 4 SOI Wafer)

Prozessoptimierung

- (iv) Verschleissteile an den Grossgeräten

Dichtungen, Ventile, Mass-flow Controllers u.a. an der CVD

(v) Photo Masken

bei der Nanotemplatherstellung

4.4. Reisen

gesamt € 4,000.00

Reisekosten für eine internationale Konferenz und 2 Besuche an Universitäten /
Forschungseinrichtungen oder Firmen in Europa pro Jahr sind kalkuliert.

4.5. Sonstige Kosten

N.A.

5. Einbettung in die Struktur des Clusters

5.1. Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

MLU:

PD Dr. Silke H. Christiansen,	Leiterin einer Nachwuchsgruppe angesiedelt im Fachbereich Physik im Exzellenzcluster ,Nanostrukturierte Materialien'
Dipl. Phys. Björn Eisenhawer	Doktorand
Dipl. Ing. Yves Ritterhaus	Doktorand
Dr. Th. Stelzner	PostDoc

MPI (Partner 1):

Dr. Oswin Breitenstein	Leiter der Gruppe ,Elektrische Charakterisierung'
Dr. Cameliu Himchinschi	PostDoc
Dr. Vladimir Sivakov	PostDoc
Dr. Wilfried Erfurth	Leiter der Gruppe ,Elektronenstrahlolithographie'
Dipl.Phys. Siegrid Hopfe	Leiter der ,Elektronenmikroskopischen Präparation'

IWMH (Partner 2):

Dipl. Phys. Frank Altmann	Leiter der Fachgruppe Halbleitertechnologiediagnostik am Fraunhofer IWM Halle
---------------------------	--

Dr. Andreas Graff

Mitarbeiter in der Fachgruppe Halbleitertechnologie-
diagnostik am Fraunhofer IWM Halle

Partner 1) besitzt Erfahrung im Bereich der elektrischen und strukturellen Charakterisierung und stellt entsprechende Infrastruktur.

Partner 2) besitzt Erfahrung in Zielpräparation mittel FIB und numerischer Simulation mit 3D finiten Elementen sowie der Raster- und Elektronenmikroskopie und stellt entsprechende Infrastruktur.

5.2. Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern im Bereich des Clusters

Folgende Arbeitsgruppen/Institute sind neben den Antragstellern beteiligt:

- 1) Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften der MLU (PD Dr. H. Leipner),

Aufgaben im Cluster:

Nanostrukturierung mit Nanolithographischen Verfahren (Nanospherelithography) und hochaufgelöste Rasterelektronenmikroskopie

- 2) MPI Mikrostrukturphysik (Dr. S. Senz)

Aufgaben im Cluster:

Röntgenographische Strukturuntersuchungen

- 3) Die kürzlich bewilligte *International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures* trägt in Kooperation mit dem Fachbereich Physik der MLU und dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik darüber hinaus in hohem Maße zu einer forschungsnahen Doktorandenausbildung in Halle bei.

5.3. Apparative Ausstattung

Angabe aller für diese Arbeitsrichtung wesentlichen Geräte (auch der Geräte anderer Art und Funktion), die der Gruppe bisher zur Verfügung stehen und zu denen sie Zugang hat.

- Plasma-enhanced chemische Gasphasenabscheidung (selbstkonstruiertes Laborgerät)
- Elektronenstrahlverdampfung; (IPHT-Jena; Gaststatus)

Halbleitende Nanodrähte (NW)

- Laserablation und plasma enhanced CVD in einem experimentellen Cluster-Set-up; (IPHT-Jena; Gaststatus)
- Transmissionselektronenmikroskopie: konventionell (Philips CM20 mit EDS und Philips CM200FEG mit Gatan Imagingfilter, PEELS, EDS), hochaufgelöst (JEOL 4010) und Analytik (MPI)
- Rasterkraftmikroskop (Dimension, Veeco); (MPI)
- Optische Mikroskopie (MPI, MLU, IWMH)
- UV/Vis μ -Ramanspektroskopie (Labram HR, Horiba Jobin Yvon); (MPI)
- Reinraum Klasse 10 mit Nasschemiestrecke, Waferbonding (Suess Microtec CL200), Reaktives Ionenätzen mit Chlor-, Fluorchemie, Halogenplasma, Sauerstoffplasma, Boschprozess (Oxford Instruments); (MPI)
- CM20 LaB6 hochauflösendes analytisches TEM mit EDX-Nanospotanalytik und digitaler Bildaufnahme (Gatan) (IWMH)
- FIB FEI 611 FIB-Einstrahlanlage 25kV Beschleunigungsspannung (IWMH)
- FIB Crossbeam 1540XB FIB-Zweistrahlanlage mit insitu-Manipulator und EBSD-Detektor (IWMH)
- FIB Crossbeam 1540ESB FIB-Zweistrahlanlage mit insitu-Manipulator und EDX- und EBSD-Detektor (Aufstellung März2006 IWMH)
- Vernetzte Hochleistungs- Workstations mit FEM- und BEM-Programmsystemen (IWMH)
- Finite Elemente-Codes (FEM) für die unterstützende numerische Simulation des Einsatzverhaltens von Bauelementen: ABAQUS, ANSYS, PATRAN, NASTRAN (IWMH)
- Eigenentwicklungen im Prä- und Postprocessing numerischer Simulationen, z.B. zur bruchmechanischen Analyse des Festigkeits- und Lebensdauerhaltens von Mikrokomponenten (IWMH)

Die wissenschaftlich- technologischen Fragestellungen des Clusters fokussieren auf drei Teilgebiete:

- I. Nanofabrikation, II. Nanocharakterisierung und III. Physik und Chemie nanostrukturierter Materialien.

In allen drei Teilgebieten möchte das hier vorgeschlagene Projekt Workpackages einbringen. In den zwei hier beantragten Projektjahren stehen sondierende Grundlagenuntersuchungen zur Materialherstellung, Charakterisierung und Optimierung ebenso auf der Agenda wie Materialoptimierung im wesentlichen hinsichtlich der Integrierbarkeit in elektronische und Sensor-

Bauelemente. Kontakte zu potentiellen Nutzern/Bauelementherstellern sollen hergestellt werden (KMUs in der Sensorik und KMUs / Grossindustrie in der grossflächigen Elektronik und Mikroelektronik).

5.4. Sonstige Voraussetzungen

Für den neuen Mitarbeiter steht die Infrastruktur des MPI der MLU und des IWMH zur Verfügung (Bibliothek, Verwaltung, Werkstätten, PC-Netzwerk).

6. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

7. Unterschriften

Die Unterschriften entfallen zunächst für die elektronisch eingereichten Anträge.

PD Dr. Silke Christiansen

Frank Altmann

Dr. Ottwin Breitenstein

Halle, den 10. Januar 2006

Teilprojekt NW 2

„Wachstum von Silizium-Germanium-Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie“

Projektleiter:
Hartmut Leipner
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

und
Peter Werner
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle

1. Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1.1. Antragsteller:

- 1) Peter Werner, Dr.
wissenschaftl. Mitarbeiter
geb. 20.10.1952, deutsch
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Weinberg 2, 06120 Halle
Tel: 0345-5582629, Fax:: 0345-5511223
e-mail: werner@mpi-halle.de

- 2) Hartmut S. Leipner, Dr. Privatdozent
wissenschaftl. Mitarbeiter
geb. 06.10.1958, deutsch
Interdisziplinäres Zentrum
für Materialwissenschaften (IZM)
Martin-Luther-Universität Halle–Wittenberg, 06099 Halle
Tel: 0345-5525453, Fax: 0345-5527212
e-mail: hartmut.leipner@cmat.uni-halle.de

1.2. Thema

Wachstum von Silizium–Germanium-Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie

1.3. Kennwort

geordnete Nanodrähte aus Silizium und Germanium

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Halbleiterphysik, Kristallwachstum, Nanostrukturen

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

Mit ersten Untersuchungen zum MBE-Wachstum von Halbleiter-Nanodrähten haben wir vor 3 Jahren begonnen. Darauf aufbauend soll diese Wachstumstechnik mit lithographische Techniken kombiniert werden. Das ganze Projekt wird eine voraussichtliche Gesamtdauer von 4 Jahren haben; eine finanzielle Unterstützung ist für 3 Jahre notwendig.

1.6. Antragszeitraum

01.07.2006 – 30.06.2008

1.7. Datum der bisherigen Förderung

Gefördert seit: 01.07.2005

1.8. Zusammenfassung

Der vorliegende gemeinsame Antrag zielt auf die Herstellung von geordneten Nanodrähten aus Halbleitermaterialien. Es wird angestrebt, dass diese **Nanodrähte (ND)** einerseits Längen von etwa einem Mikrometer besitzen, andererseits einen Durchmesser von nur wenigen 10 Nanometern aufweisen sollen, was zu besonderen mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften dieser Nanostrukturen führen wird. Die Untersuchungen werden exemplarisch am Materialsystem Silizium und Silizium/Germanium durchgeführt werden; die gewonnenen Erkenntnisse sollen aber auf andere Halbleitersysteme übertragbar sein.

Als Herstellungsmethode für die Erzeugung von ND wird die **Molekularstrahlepitaxie (MBE)** im Ultrahochvakuum zur Anwendung kommen. Dieses Verfahren ermöglicht eine breite Variation der kinetischen und thermodynamischen Wachstumsparameter, deren Kenntnis für die zukünftig Applikation von ND in Bauelementen von entscheidender Bedeutung ist.

Darauf aufbauend sollen diese ND in periodischen Strukturen angeordnet werden („**kontrollierte Selbstorganisation**“). Als Methode für diese Nanostrukturierung wird schwerpunktmäßig die „Nanokugel“-Lithographie eingesetzt werden, die am IZM kürzlich erfolgreich entwickelt wurde (s. Projektantrag NT5 „Nanosphere Lithography“). In solchen regelmäßigen Arrays sollten die Si-ND eine scharfe Größenverteilung haben, was eine Voraussetzung sowohl für besondere physikalische Eigenschaften, als auch von technologischem Interesse ist. Das Projekt ordnet sich unter der grundlagenorientierten Plattform des „**Clusters of Excellence**“ in den übergeordneten Schwerpunkt Nanocharakterisierung ein, wobei das Projekt speziell die Nanostrukturierung verfolgt.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

Auf dem Gebiet der Materialwissenschaften hat in den letzten 10 Jahren das Interesse an sogenannten „Nanostrukturen“ sprunghaft zugenommen. Hierzu zählen besonders die „Nanoröhren“ und „Nanodrähte“ (ND) aus unterschiedlichsten Materialien. Auf Grund ihrer Länge von nur einigen Mikrometern, aber besonders wegen ihres Durchmessers von nur wenigen 10 Nanometern werden bei solchen Strukturen besondere mechanische, optoelektronische, aber auch thermoelektrische Eigenschaften erwartet^{1,2,3}. Bezüglich von Nanodrähten aus Halbleitermaterialien begannen die ersten Untersuchungen zu ihrer Herstellung bereits in den 60er und 70er Jahren. Etwa 1964 veröffentlichten R.S. Wagner und Mitarbeiter⁴, wie mikrometergroße ND eindimensional wachsen können.

Derzeit werden zur Herstellung von Halbleiter-Nanodrähten (HLND) hauptsächlich drei Konzepte verfolgt: i) der „Vapor-Liquid-Solid-Prozess (VLS)“, ii) der „Vapor-Solid-Prozess, und iii) physikalisch-chemische Verfahren. Da im vorliegenden Projekt die Anwendbarkeit des VLS-Prozesses zur Herstellung von Halbleiternanodrähten untersucht werden soll, wird im Folgenden nur hierfür der Stand der internationalen Forschung dargestellt.

Die Grundlage des VLS-Prozesses ist die Kontrolle einer Legierungsschmelze, die unter spezifischen Bedingungen in die Übersättigung geführt wird und so zum Ausscheiden einer der Legierungskomponenten gezwungen wird. Dies erfolgt dann eindimensional in Form des Nanodrahtes, wobei der flüssige Legierungstropfen an der Spitze erhalten bleibt und durch die umgebende Gasphase weiter mit Material versorgt wird. Eine solche Legierungsschmelze kann z.B. Gold/Silizium sein, aber auch andere Metal-Halbleiter Kombinationen sind möglich. Abb.1 zeigt schematisch das Wachstum von Halbleiternanodrähten mittels des VLS-Konzeptes.

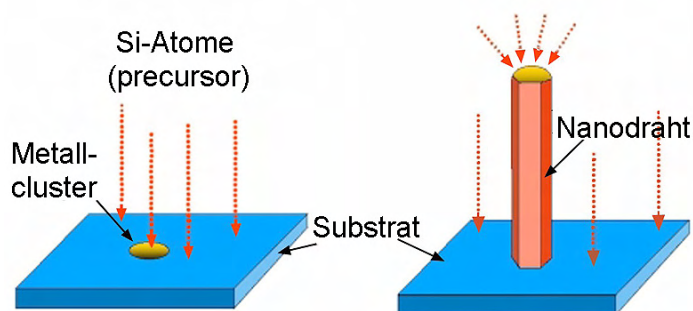


Abb.1 Schema des Wachstums von Nanodrähten, wobei das Wachstum durch einen Metallcluster auf dem Substrat initiiert wird („Vapor-Liquid-Solid-Prozess“). Im Fall des Projektes besteht der Precursor aus Si-Atomen.

¹ N. Usami, T. Mine, S. Fukatsu and Y. Shiraki, Appl. Phys. Lett. **64** (1994) 1126.

² J.L. Liu, Y. Shi, F. Wang, Y. Lu, R. Zhang, P. Han, S.L. Gu and Y.D. Zheng, Appl. Phys. Lett. **68**, (1996) 352.

³ C.M. Lieber, MRS Bulletin **28** (2003) 128.

⁴ R. S. Wagner and W. C. Ellis. The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon. Transactions of the Metallurgical Society of AIME **233** (1965) 1053.

Halbleitende Nanodrähte (NW)

In den 1990ern wurde diese Methode bei Hitachi⁵ aufgegriffen und für das Wachstum von epitaktischen Drähten aus sogenannten III-V-Materialien mit Nanometerdimensionen weiterentwickelt. Die Arbeiten wurden jedoch abgebrochen und von Lieber erst 1998 wieder aufgenommen⁶. Im Unterschied zu den vorherigen Arbeiten konzentrierte sich die Lieber-Gruppe am MIT zunächst auf das Wachstum unter Benutzung von katalytischen Nanopartikeln. Anschließend wurden die Nanodrähte wie Pilze vom Substrat „geerntet“ und nach Suspendierung in Flüssigkeiten zu selbstorganisierten Strukturen auf Oberflächen und zu Bauelementen angeordnet.

In schneller Folge wurden von seiner und anderen Gruppen eine Reihe von Effekten und Anwendungen im Prinzip demonstriert. Dies betrifft u.a. die Demonstration von Logik-Bauelementen und die Demonstration von Nanodrähten als hochsensible Biosensoren. Als ein Beispiel für ein auf Nanodrähte basierendes Bauteil ist in Abb.2 das Konzept eines Feld-Effekt-Transistors (FET) gezeigt. Durch den (Silizium-) Draht wird ein Strom geleitet, wobei die Enden als „Source“ und „Drain“ fungieren. In einem bestimmten Bereich ist der Nanodraht mit einem anderen Material ummantelt. Diese Region wirkt bei angelegter Spannung als Gate-Elektrode. Aus technologischen Gründen (der Draht muss elektrisch kontaktiert werden) scheint dieses Konzept im Moment am Erfolg versprechendsten mit horizontal angeordneten Nanodrähte auf einem dotierten Substrat als unterer Elektrode.

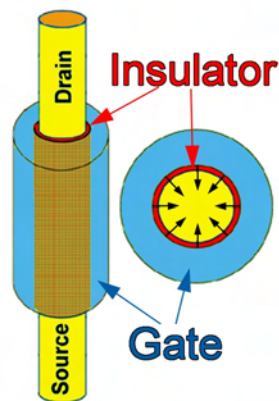


Abb.2 Schema einer ND-Heterostruktur. In diesem Fall ist der Silizium-ND mit zwei Schichten ummantelt: einer Isolatorschicht (rot) und einer äußeren Metallschicht (blau), die die Gate-Elektrode in zukünftigen Feldeffekttransistoren sein könnte.

Arbeiten der Yang-Gruppe in Berkeley beschäftigten sich mit einem Material großer Bandlücke, dem ZnO, und berichteten u.a. auch eine stark erhöhte Lichtemission und Lasereffekte⁷. Thermoelektrische Kühlungen unter Verwendung von Nanodrähten (z.B. basierend auf dem PbS/PbSe/PbTe-System) wurden vorgeschlagen, um die Wärme in Bauelementen vor Ort zu kompensieren⁸. Die Samuelson-Gruppe in Lund wiederum konzentriert sich auf das epitaktische Wachstum von III-V Halbleitern mit der Zielstellung der Realisierung von nanoelektronischen und optischen Bauelementen⁹. Dabei wurde von vornherein versucht, die Nanodrähte am Wachstumsort zu funktionalisieren und eine räumliche Kontrolle der Anordnung zu gewinnen. Dies wurde mittels einer Anordnung von

⁵ K. Haraguchi, T. Katsuyama, K. Hiruma, and K. Ogawa, GaAs p-n junction formed in quantum wire crystals. *Appl. Phys. Lett.* **60** (1992) 745.

⁶ A. M. Morales and C. M. Lieber. A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* **279** (1998) 208.

⁷ M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science* **292** (2001) 1897.

⁸ G. Chen, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, J.P. Fleurial, T. Caillat, Recent developments in thermoelectric materials, *Int. Mat. Rev.* **48** (2003) 45-66.

⁹ L. Samuelson, Self-forming nanoscale devices. *Materials today* **6** (2003) 22.

größenselektierten Goldpartikeln, AFM-Manipulation und nachfolgendem Drahtwachstum 2001 erfolgreich demonstriert. In den letzten drei Jahren wurden von mehreren Gruppen Quantenstrukturen innerhalb der Nanodrähte mit mehrfachen Heterogrenzflächen realisiert, welche die herausragende atomare Qualität der Heterogrenzflächen von stark gitterfehlangepassten Systemen in solchen Nanodrähten belegen, eine Qualität, welche in dieser Weise für ausgedehntes Schichtwachstum bei solchen Materialkombinationen nicht erreichbar ist.

Die auf der Basis des VLS-Prozesses wachsenden Halbleiter-ND werden derzeit überwiegend in einem CVD-Reaktor hergestellt („chemical vapor deposition“). Die entsprechenden Gase (precursor) werden zumeist bei Luftdruck in den Reaktorraum eingeleitet und dort an den Katalysator- bzw. Metallteilchen bzw. in heißen Zonen aufgespalten. Die Halbleiteratome werden dann direkt oder über die Metallteilchen in den Whisker bzw. ND eingebaut. Im Fall von Silizium wird als Trägergas oft SiH_4 ¹⁰ verwendet, oder es findet eine Zersetzungsreaktion von SiO statt¹¹. Die bei diesen Wachstumsprozessen ablaufenden Reaktionen sind jedoch recht komplex und die einzelnen Reaktionsparameter sind nur bedingt kontrollierbar. Die einzelnen thermodynamischen, aber besonders auch die kinetischen Prozeßabläufe lassen sich mittels der „**Molekular-Strahl-Epitaxie**“ (MBE) **unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen** eindeutiger reproduzieren und analysieren. Diese Wachstumstechnik verfügt über mehrere Vorteile: i) die Halbleitermaterialien (z.B. Si) liegen im bedampfenden Strahl atomar vor, ii) der Fluß (Atome pro Fläche pro Zeit) kann sehr präzise gesteuert werden, iii) das ND-Wachstum findet im Ultrahochvakuum statt, wodurch die Wachstumsflächen sauber und oxidfrei sind, und iv) sind die Temperaturen des Substrats genauer meßbar. Ein weiterer großer Vorteil besteht darin, daß v) Metall-Cluster als Wachstumskeime in-situ auf das Substrat aufgebracht werden können.

Derzeit beschäftigen sich weltweit aber nur einige wenige Labors mit Untersuchungen zur Herstellung von Halbleiter-ND mittels der Molekularstrahlepitaxie (MBE). Das mag auch daran liegen, daß die kostenintensiven MBE-Anlagen bei solchen VLS-Experimenten mit Metallen so kontaminiert werden könnten, daß sie für andere MBE-Experimente unbrauchbar werden. Für das Studium von Verbindungshalbleitern (InGaAsP) ist die Samuelson-Gruppe an der Universität Lund dieses Risiko jedoch erfolgreich eingegangen.

Bezüglich unseres Projektes haben die Vorversuche gezeigt, daß Si-ND mittels MBE erfolgreich hergestellt werden können (s. eigene Literaturzitate). Die Prozeßparameter lassen sich definiert kontrollieren, so daß die Auswertung der geplanten Experimente einen besseren Zugang zum Wachstum von Halbleiter-ND ergeben sollten.

Bezüglich der Erzeugung von regelmäßig angeordneten Si-ND gibt es nur wenige Erfahrungen. Es liegen verschiedene Ansätze zu Verfahren einer kontrollierten Selbstorganisation von ND vor, wie z.B., konventionelle Lithographie, Elektronenstrahlithographie, Defektgeneration in der Substratoberfläche. Im Rahmen des Projektes halten wir die Nanokugel-Lithographie für erfolgversprechend¹².

2.1. Eigene Vorarbeiten

Am MPI wurde Ende 2003 eine Arbeitsgruppe unter Leitung von Dr. P. Werner gebildet, die sich mit grundlegenden Aspekten des Whisker-/Nanodraht-Wachstums mittels Molekularstrahl-Epitaxie (MBE) auseinandersetzen sollte. Als Material für ein

¹⁰Y. Cui, L.J. Lauhon, M. Gudixsen, J. Wang and C.M. Lieber, Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2214.

¹¹F.M. Kolb, H. Hofmeister, R. Scholz, M. Zacharias, U. Gösele, D.D. Ma, and S.T. Lee, J. Electrochem. Society **151** (2004) G472.

¹²A. Korsiorek, W. Kandulski, P. Churdziski, K. Kempa, M. Giersig, Shadow Nanosphere Lithography: Simulation and experiments, Nanotechnology **4** (2004) 1359.

Halbleitende Nanodrähte (NW)

entsprechendes Modellsystem entschied man sich für Silizium, welches dann im Verlauf des Jahres 2004 durch das Element Germanium ergänzt wurde. Die gerätetechnische Grundlage für derartige Wachstumsexperimente bildete eine MBE-Anlage SIVA 45 der Firma RIBER (s. Abb.3), die für diese speziellen Zwecke modifiziert bzw. durch eine neue Metallverdampfungsquelle

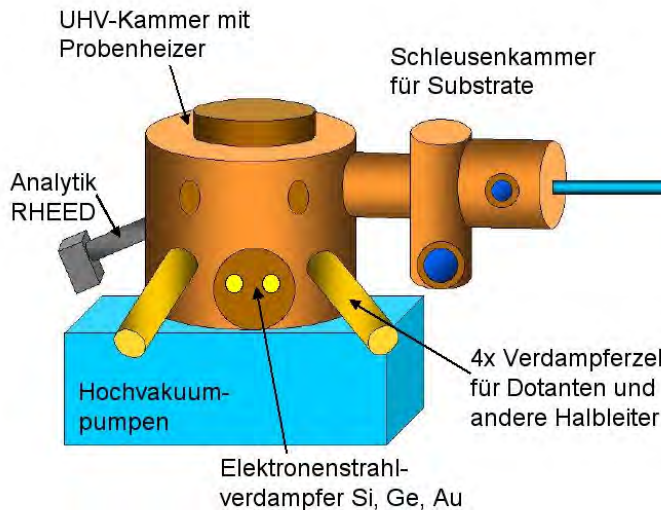


Abb.3 MBE-Anlage SIVA 45 am MPI. Für das Wachstum von Si und Si/Ge-Whisker wurde die Anlage modifiziert. Es stehen 3 Elektronenstrahl-verdampfer und 4 Effusionszellen zur Verfügung.

ergänzt wurde. Die Untersuchungen der letzten 1 1/2 Jahre sollten Antworten zu folgenden Fragen stellen:

- Ist ein Wachstum von Halbleiternanodrähten mittels MBE-Technik überhaupt möglich ?
- Welche physikalische/molekulare Prozesse liegen diesem Wachstum zu Grunde?
- Läßt sich ein allgemeines Wachstumsmodell für MBE-erzeugte Nanodrähte formulieren?
- Welche Rolle spielen Metallcluster bei der Ausbildung von Nanodrähten?
- Welche minimalen Drahtdurchmesser lassen sich erreichen? Angestrebt wurden Durchmesser kleiner 100 Nanometer.
- Welche Vor- und Nachteile hat dieser Wachstumsmechanismus in Hinblick auf andere Wachstumstechnologien, wie z.B. der „chemical-vapor-deposition“ (CVD)?
- Lassen sich die ND mittels „kontrollierter Selbstorganisation“ zu regelmäßigen Arrays anordnen?

Diese grundlegenden Untersuchungen erbrachten folgende Ergebnisse:

- Mittels der MBE können Nanodrähte (ND) von Silizium reproduzierbar hergestellt werden, wobei sich kleinste Durchmesser von etwa 45 nm erreichen ließen. Whiskerlängen von etwa 1µm wurden erzielt.
- Voraussetzung für das Nanodrahtwachstum ist eine Vorbekeimung des Si-Substrates mit Metall-Clustern, speziell mit Goldclustern, deren Größe im Bereich von etwa 50 nm liegen sollte.
- Im Moment können mittels MBE <111>-orientierte ND hauptsächlich nur auf <111>-orientierten Substraten wachsen.
- Die Physik des Wachstums wird durch den klassischen VLS-Prozeß, der aber offenbar auch entscheidend durch die Oberflächendiffusion von adsorbierten Atomen bestimmt wird.
- Die Erzeugung von vertikalen SiGe-Heterostrukturen in Si-ND ist prinzipiell möglich, was eine Grundvoraussetzung für die Realisierung elektronischer/optischer Bauelemente ist.

Halbleitende Nanodrähte (NW)

- Es wurden erste Vorarbeiten zur geordneten Züchtung von Si-ND mittels Elektronenstrahlolithographie durchgeführt. Ein wesentlich günstiger Ansatz scheint nach ersten Versuchen die Strukturierung mit polymeren Nanokugeln zu sein.

Eine weitere Fragestellung bezog sich auf die Möglichkeit der geordneten Anordnung von ND auf einer Substratoberfläche. Erste Vorversuche sind ebenfalls gelaufen, die sich mit Methoden der Selbstorganisation und der Erzeugung von einer geordneten Anordnung der ND beschäftigten. Zwei Richtungen wurden hier verfolgt: i) die Vorstrukturierung der Wachstumsoberfläche mittels der Elektronenstrahlolithographie, ii) die periodische Anordnung von Au-Clustern mittels einer Maskentechnik, die auf Polystyrol-Nanokugeln basiert. Ein Beispiel für letztere Variante ist in Abb.4 zu sehen.

Die Untersuchungsergebnisse wurden bis jetzt auf 2 nationalen und 2 internationalen Konferenzen vorgestellt. Das internationale Interesse an diesen Arbeiten drückt sich auch in 2 eingeladenen Vorträgen (Univ. Berkeley, NIMS Tsukuba) innerhalb des letzten halben Jahres aus. Nachfolgend sind erste Publikationen zu diesem Thema aufgeführt.

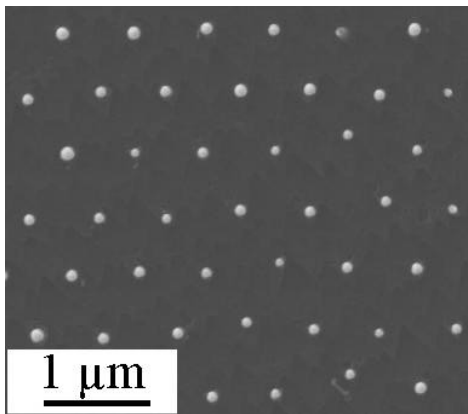


Abb.4a Nanostrukturierung:
SEM-Aufnahme einer Si-Oberfläche, die mit Nanokugeln belegt und anschließend mit Au (helle Kugeln) bedampft wurde.

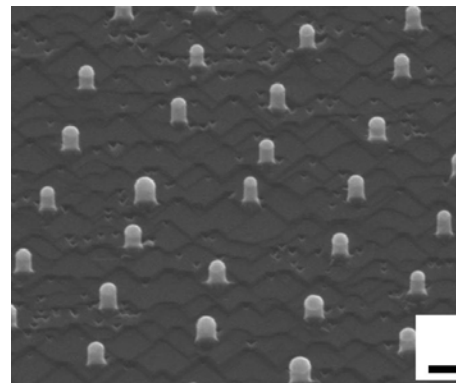


Abb.4b Geordnete Nanodrähte:
SEM-Aufnahme des Anfangstadiums des geordneten Whiskerwachstums.

2.2. Eigene Publikationen

L.Schubert, P. Werner, N. D. Zhakarov, G. Gerth, F. M. Kolb, L. Long, U. Gösele, and T. Y. Tan, "Silicon nanowhiskers grown on <111> Si substrates by molecular beam epitaxy" *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4968 (2004).

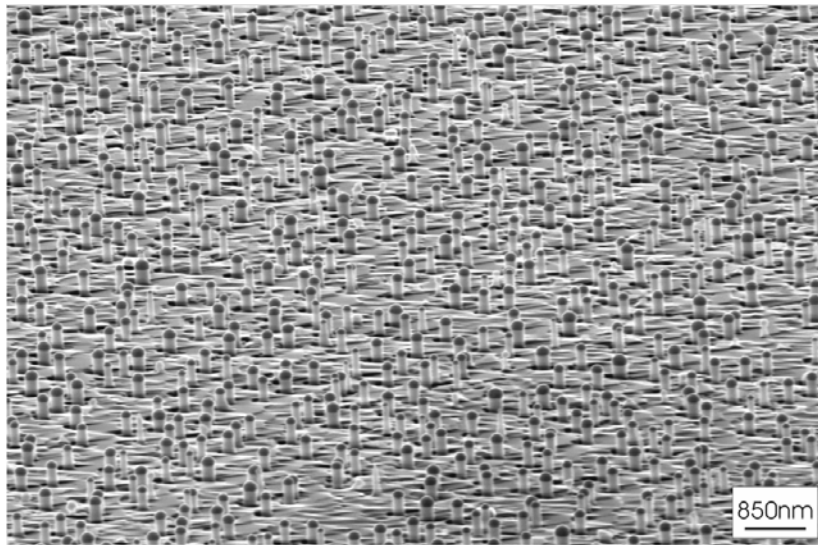
P. Werner, L. Schubert, N. D. Zakharov, G. Gerth, and U. Gösele, "SILICON and SiGe NANOWHISKERS GROWN ON <111> Si SUBSTRATE BY MOLECULAR BEAM EPITAXY", in "SiGe: Materials, Processing, and Devices", Ed. D. Hareme, The Electrochemical Society, Pennington 2004.

N. Zakharov, P. Werner, G. Gerth, L. Schubert, L. Sokolov, and U. Gösele "Growth of Si and Si/Ge nanowhiskers on Si (111) by molecular beam epitaxy" *J. Cryst. Growth* **287**, in print (2006)

P. Werner, L. Schubert, G. Gerth, N.D. Zakharov, and U. Gösele
“Generation of Si Nanowhiskers by Molecular Beam Epitaxy”
eingereicht bei “Z. für Metallkunde”

M. Zacharias und P. Werner, “Das Wachstum von Nanodrähten”, Physik Journal **4** (2005) 29

B. Fuhrmann, H.S. Leipner, R.-H. Höche, P. Werner, L. Schubert, U. Gösele,
“Arrays of Si-nanowires produced by nanosphere lithography”, Nano Lett. **5** (2005) 2524



Beispiel einer ungeordneten Struktur von Silizium-NW, hergestellt auf einem Si-Substrat mittels MBE. Es handelt sich hierbei um eine SEM-Aufnahme angefertigt am IZM der MLU Halle. Die unterschiedliche Dicke der NW wird durch die Größenvariation Au-Cluster (dunkle Punkte auf den NW-Spitzen) hervorgerufen.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1. Ziele

Derzeit liegen weltweit nur wenige erfolgversprechende Ansätze zur Herstellung von **Nanodrähten** (ND) vor, deren Durchmesser im Bereich einiger 10 Nanometer liegt. Im Mittelpunkt der diesbezüglichen Grundlagenforschung steht ein besseres Verständnis ihrer Strukturbildung durch Selbstorganisation und ihres Wachstums. Dabei wird die berechtigte Hoffnung gehegt, dass diese anisotropen Strukturen nicht nur für die Grundlagenforschung äußerst interessant sind (Stichwort: Quanteneffekte, hohe elektrische Leitfähigkeit) sondern auch faszinierende Möglichkeiten für ihre technologische Anwendung bieten (Stichwort: Optoelektronik, sensorische Sensibilität auf Grund eines großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses, extrem niedriger Energieverbrauch). In eigenen Vorexperimenten konnten wir erfolgreich das durch Goldaktivatoren kontrollierte MBE-Wachstum von Siliziumwhiskern demonstrieren. Erste Ansätze zum Verständnis der Wachstumsparameter wurden entwickelt.

Für die Verwirklichung z.B. einer Nanoelektronik/-sensorik auf der Basis von Nanodrähten sind gegenwärtig noch eine Reihe von Grundlagenproblemen zu lösen: Wachstum von Heteroschichtstrukturen, Kontaktierung, Kontrolle der Baufehler,

Funktionalisierung. Eine herausragende Rolle spielt die Herstellung von wohlgeordneten, großflächigen Arrays aus Nanodrähten, die eine Voraussetzung für technologische Anwendungen darstellt.

In dem vorliegenden Projekt sollen mittels der MBE-Wachstumstechnik Si-ND hergestellt werden mit Längen im Bereich von etwa 1 μm und Durchmessern von etwa 50 Nanometern. Das Wachstum basiert auf dem bereits oben beschriebenen VLS-Mechanismus (*vapor-liquid-solid*), bei dem das Wachstum der Drähte durch entsprechend kleine Metallcluster auf der Substratoberfläche initiiert wird. Ein **Ziel des Projekts** ist ein besseres Verständnis dieses VLS-Mechanismus bzw. dessen Weiterentwicklung für Heterostrukturen, um eine Optimierung der Nanostrukturen in ihrer Anordnung, Größe, Zusammensetzung zu erreichen. Zum Beispiel liegt noch kein Ansatz vor, um radiale SiGe-Schichtstrukturen auf der Basis von Nanodrähten herzustellen. Das Projekt enthält **drei Schwerpunkte**: i) das Wachstum von Si- und SiGe-ND mittels MBE, ii) die geometrisch geordnete Initiierung der Bildung von Drähten (*kontrollierte Selbstorganisation*) und iii) die Strukturcharakterisierung der ND-Arrays.

- Zu i) Das **Wachstum** der Nanodrähte erfolgt mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) **unter Ultra-Hochvakuum-Bedingungen** am MPI. Gezüchtet werden sollen Si- und SiGe-ND homogener Zusammensetzung und Schichtstrukturen mit lateraler und radialer Anordnung. Angestrebt werden dabei möglichst großflächige Arrays gleichartiger Nanodrähte auf (111)- und (001)-orientierten Siliziumsubstraten.
- Zu ii) Die **Strukturierung** des metallischen Katalysators auf dem Substrat wird mittels Nanosphere Lithography (**IZM**) bzw. Nanoimprintverfahren vorgenommen, wobei neben Gold auch andere Katalysatormaterialien erprobt werden. Auf Grund der Kompetenz der beiden an diesem Projekt innerhalb des Exzellenzclusters beteiligten Gruppen kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Verbund wichtige Erkenntnisse zur Herstellung von Si- und SiGe-Nanodrähten mittels epitaktischer Wachstumsverfahren gewonnen werden können. Dabei sollen auch die auftretenden Formen der „Selbstorganisation“ analysiert werden. Die Entwicklung der Nanosphere Lithography bzw. Nanoimprintlithographie erfolgt innerhalb des Projektes „Nanosphere Lithography“.
- Zu iii) Eine Strukturcharakterisierung der ND mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), hochauflösende Rasterelektronenmikroskopie (SEM), Raman-Streuung erfolgt hauptsächlich am **IZM der MLU**, unterstützt aber auch durch das **MPI** (hier speziell die hochauflösende TEM). Ergänzend werden in Kooperation mit der **Fachgruppe Kristallphysik** Röntgenverfahren zur Analyse von dreidimensional aufgelösten Deformations- und Kompositionsprofilen sowie inneren Spannungsfeldern eingesetzt. Eine elektrische Charakterisierung ist am **MPI** ab Sommer 2006 vorgesehen.

3.2. Arbeitsprogramm

Teilaufgaben

1) Wachstum

In der ersten Phase des Projektes sollen optimale Wachstumsparameter in der am MPI vorhandenen MBE-Anlage ermittelt werden. Ziel ist die Herstellung von SiGe-Nanodrähten auf (111)- und (001)-orientierten Si-Substraten. Die Kombination Silizium-Germanium besitzt hierbei den Charakter eines Modellsystems. Zu lösende Probleme betrifft besonders das Wachstum von Si-Ge-Heterostrukturen. Zum einen sollen dünne Ge-Schichten vertikal in

den ND eingebaut werden, zum anderen soll versucht werden, die Si-ND in eine dünne Gehülle einzubetten.

2) „Patterning“

Die ersten 10 Monaten dienen der Ausarbeitung von Verfahren, Si-Substratoberflächen so zu modifizieren, dass auf diesen anschließend hoch geordnete Si-Nanodrähte (ND) erzeugt werden können. Dies soll durch eine gezielte Deposition bzw. Anordnung von kleinen Metallclustern erreicht werden. Angestrebt ist, daß die Si-ND einen Durchmesser von etwa 50 Nanometer und einen Abstand von etwa 0,5 µm haben. Für dieses „Patterning“ sind zwei Techniken vorgesehen, die an der **IZM** und am **MPI** entwickelt wurden: i) „Nanosphere Lithography“, ii) Imprint-Technik.

Bei der sogen. „Nanosphere Lithography“ werden geordnete Einfach- oder Doppelschichten monodisperser sphärischer Nanopartikel (z. B. Polystyrol-Kugeln) als Lithographiemaske verwendet. Diese Nanokugeln werden kommerziell angeboten mit Durchmessern zwischen 0,5 und 1,5 µm. Solche Nanokugeln lassen sich zu regelmäßigen Mustern anordnen. Im ersten Schritt wird auf dem Substrat eine ein- oder mehrlagige geordnete Kugelschicht erzeugt, die dann als Maske im zweiten Schritt zur der Abscheidung von Metallclustern dient. Im dritten Schritt werden die Nanokugeln wieder entfernt.

Das Ziel dieser Technologie ist die Herstellung großflächiger, regelmäßiger ND-Arrays.

3) Strukturcharakterisierung

Die Morphologie, Kristallstruktur und die lokale chemische Komposition der NS sollen mittels Hochauflösungselektronenmikroskopie (HREM), hochauflösender Rasterelektronenmikroskopie (SEM), analytischer TEM charakterisiert werden. Weiterhin werden Mikro-Raman-Streuexperimente und die Röntgenbeugung mittels Synchrotronstrahlung (3D-Spannungsfelder) eingesetzt. Dies wird in Kooperation mit Dr. Hanke vom **Fachbereich Physik der MLU** durchgeführt (s. auch 3.1).

Ein grober Zeitplan gibt nachfolgende Tabelle an.

	1. Jahr	2. Jahr	3. Jahr	4. Jahr
MBE-Wachstum von Si-ND auf <111> Substraten	█			
Nanosphere-Lithography		█		
Elektronenstrahl-Lithographie			█	
Imprint-Technik		█		
MBE-Wachstum von SiGe-ND		█		
Strukturcharakterisierung Hochauflösungs-TEM Hochauflösungs-SEM	█			
Röntgen-3D-Analyse		█		
Raman-Spektroskopie		█		
MBE-Wachstum von Si-ND auf <100> Substraten			█	

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Ab 2006/07 sollen für das Projekt die Labore/Ausrüstung des neuen „**Technikums für Nanostrukturierte Materialien**“ genutzt werden. Im speziellen handelt es sich dabei um die Nutzung von Verfahren zur Nanostrukturierung:

- Imprint-Technik
- Elektronenstrahlithographie

4. Beantragte Mittel

4.1. Personalmittel

eine Doktorandenstelle,

Entgelt entsprechend des neuen „Tarifvertrages für den öffentlichen Dienst“ (gültig am MPI seit 01.10.05), in Anlehnung an den vorher gültigen BAT.

4.2. Wissenschaftliche Geräte

keine

4.3 Verbrauchsmaterial

Das MPI übernimmt einen Großteil der Kosten für Verbrauchsmaterialien: Chemikalien allg., Si-Wafer, Chemikalien für Lithographie, „Nanokugeln“

Reinstgase	... 2.500.....
Kühlmittel2.000.....
Summe 4.3	<u>4.500</u> EUR

4.4 Reisen

Es ist geplant, die zu erwartenden Ergebnisse auf nationalen und internationalen Tagungen/Workshops zu präsentieren. Pro Jahr benötigte Mittel: 1000 Euro. Das MPI übernimmt 50% der Reisekosten. Für 3 Jahre ergeben sich hieraus folgende beantragte Reisekosten

Summe 4.4 1.500 EUR

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1. Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

MPI: Dr. Peter Werner
Dipl.-Physiker Gerhard Gerth (MPI Mitarbeiter)
Dipl.-Physiker Andreas Frommfield (MPI Mitarbeiter)
Dr. N.D. Zakharov (MPI Mitarbeiter)
Dipl.-Physiker Sigrid Hopfe (MPI Mitarbeiter)
Doktorand/Postdoc (die im vorliegenden Projekt beantragte Stelle)

IZM: Dr. Hartmut Leipner
Dr. Bodo Fuhrmann

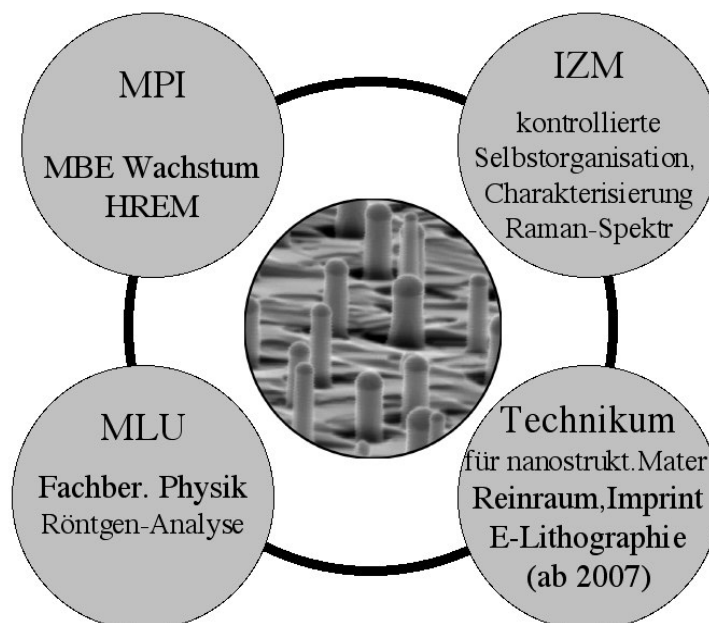
Fachbereich Physik der MLU:
Dr. Michael Hanke

5.2. Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern im Bereich des Clusters

Folgende Arbeitsgruppen/Institute sind beteiligt:

- 1) Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle
- 2) Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften der MLU,

Struktur der Zusammenarbeit innerhalb des Clusters



Halbleitende Nanodrähte (NW)

Partner 1) besitzt Erfahrung im Bereich des Halbleiter-Whiskerwachstums. Vor etwa zwei Jahren ist erstmals die Erzeugung von Si-Whiskern mittels MBE gelungen.

Aufgaben im Cluster: Herstellung von geordneten Si- bzw. SiGe-Nanodrähten mittels

Molekularstrahlepitaxie,
Strukturcharakterisierung mittels
Hochauflösungselektronenmikroskopie elektrische Vermessung der
Nanodrähte.

Partner 2) hat seine Hauptkompetenzen in der hochauflösenden Analytik. Eine neue Gruppe befindet sich im Aufbau, die sich mit der Nanostrukturierung mittels neuartiger lithographischer Verfahren (Nanosphere Lithography, Nanoimprintlithographie) beschäftigt.

Aufgaben im Cluster: Entwicklung von Verfahren zur lithographischen
Oberflächenstrukturierung im Bereich von 100 bis 10 nm,
Strukturcharakterisierung mittels hochauflösender Rasterelektronen-
und Ramanmikroskopie, analytische Elektronenmikroskopie.

Weitere Partner am MPI:

Gruppe von Dr. M. Zachariaselektrische Messungen von NW

Gruppe von Dr. O. Breitenstein elektrische Charakterisierung mittels EBIC und DLTS

Gruppe von Dr. S. Senz UHV-CVD-Wachstum von Si-NW

Weitere Partner im entstehenden Cluster of Excellence:

Fachgruppe Kristallphysik/Festkörperanalytik des Fachbereichs Physik der MLU (Strukturcharakterisierung mittels moderner Röntgenverfahren unter Ausnutzung des Zugangs zu Synchrotronstrahlungsquellen); Nachwuchsforschergruppe von Dr. S. Christiansen am Fachbereich Physik.

Die kürzlich bewilligte *International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures* trägt in Kooperation mit dem Fachbereich Physik der MLU und dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik darüber hinaus in hohem Maße zu einer forschungsnahen Doktorandenausbildung in Halle bei.

5.3. Kooperation mit ausländischen Partnern und dt. Universitäten

Bezüglich der Synthese und Anwendung von Halbleiternanodrähten haben wir Kooperationen mit nach folgenden ausländischen Instituten/Universitäten

Prof. L. Samuelson, Universität Lund, Schweden

Zusammenarbeit im europäischen Projekt „NODE“
Entwicklung neuer elektronischer Bauelemente mittels NW

Prof. A. Forchel, Universität Würzburg,

Zusammenarbeit im europäischen Projekt „NODE“
Entwicklung neuer elektronischer Bauelemente auf der Basis von III-V
Halbleiter

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Prof. M. Grundmann, Universität Leipzig,

Zusammenarbeit im europäischen Projekt „SANDiE“

Entwicklung neuer elektronischer Bauelemente auf der Basis von ZnO-NW

Prof. I. Alferov, Physikalisch-Technisches Institut “Ioffe”, St.Petersburg, Russland

Zusammenarbeit im Rahmen der Grundlagenforschung

MBE-Wachstum von GaAs-NW

Prof. T.Y. Tan, Duke University, Durham, NC, USA

Theorie zum Wachstum von NW

Dr. H. Riel, Dr. Riess, IBM Zürich, Schweiz

Kooperation zu technologischen Fragen, wie z.B. Herstellung von Metallkontakten an NW, Oxidschichten, Konzepte von NW-basierenden integrierten Schaltkreisen

5.4. Apparative Ausstattung

a) Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik

- MBE-Anlage SIVA 45 der Firma RIBER
- JEM 4010 Hochauflösungsmikroskop, 400 kV
- JEM 4000FX analytisches Mittelspannungsmikroskop, 400 kV
- CM 20 FEG hochauflösendes analytisches Transmissionsmikroskop, GIF Spektrometer, 200 kV
- CM 20 Twin konventionelles TEM mit Heiztisch, 200 kV
- JEM 1010 konventionelles TEM, 100 kV
- JSM 6340F hochauflösendes Rasterelektronenmikroskop, Feldemissionskathode
- JSM 6300F konventionelles Rasterelektronenmikroskop
- JSM 6400 konventionelles Rasterelektronenmikroskop

b) MLU Halle-Wittenberg, Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften

- Reinraum-Beschichtungslabor
- 1 STEM HB501(VG) mit PEELS (Gatan)
- 1 konfokales Ramanmikroskop (Dilos)
- 1 Atomkraftmikroskop (Nano-R, Pacific NanoTech)
- 1 Environmental Scanning Electron Microscope (Philips)
- 1 Hochvakuum-Elektronenstrahlbedampfungsanlage
- Reinraum Klasse ISO 5 (ab September 2006)
- Plasmaätzer
- Elektronenstrahlolithographie (ab 2007, laufender HBF-G-Antrag)
- UV-Nanoimprintlithographie (ab 2007, laufender HBF-G-Antrag)

c) MLU Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, Fachgruppe Kristallphysik

- 1 kommerzielles hochauflösendes Dreikristalldiffraktometer (D8 - mit konfokaler

Goebel-Optik (Fa. Bruker AXS)

- 1 kommerzielles Diffraktometer D5000 (Fa. Siemens) / Stehanode
- 1 hochauflösendes Dreikristalldiffraktometer (Fa. Huber) /Rigaku-Drehanode
- 1 Laue-Messplatz

5.5. Laufende Mittel für Sachausgaben

Prof. U. Gösele (Experimentelles Department II) wird das Projekt in dem beantragtem Zeitraum mit 15.000 EURO pro Jahr aus Haushaltsmitteln unterstützen.

5.6. Sonstige Voraussetzungen

Für den neuen Mitarbeiter steht die Infrastruktur des MPI zur Verfügung (Bibliothek, Verwaltung, Werkstätten, PC-Netzwerk).

6. Erklärungen zum Antrag

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

7. Unterschriften

.....
Dr. Peter Werner

.....
Privatdoz. Dr. Hartmut. S. Leipner

Halle, den 20.01.2006

Teilprojekt NW 3

„Untersuchungen zum Wachstum von SiGe/Si Dots aus der Flüssigphase“

Projektleiter:
Michael Hanke
Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag in Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Vorname, Name, akad. Grad: Michael Hanke, Dr. rer. nat.
Dienststellung: C1 - Wissenschaftlicher Assistent
Geburtsdatum, Nationalität: 04.09.1972, Deutsch
Institution: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Physik, Fachgruppe Festkörperanalytik
Dienstadresse: Hoher Weg 8, D-06120 Halle/Saale
Telefon: 0345/55 25 452
Fax: 0345/55 27 212
e-mail: hanke@physik.uni-halle.de

Privatadresse: Poetenweg 62, 06773 Gräfenhainichen

1.2. Thema

Untersuchungen zum Wachstum von SiGe/Si Dots aus der Flüssigphase

1.3. Kennwort

Kristallwachstum von Nanoinseln

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Experimentalphysik; Diffuse Röntgenstreuung, Kristallwachstum, Finite Elemente Methode

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

4 Jahre

1.6. Antragszeitraum

01.07.2006 – 30.06.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

Gefördert seit 01.07.2005

1.8. Zusammenfassung

Kernziel des vorliegenden Projekts bildet der ambitionierte Versuch, Kristallwachstum von nanoskaligen Inseln während der Flüssigphasenepitaxie (LPE) *in situ* mittels diffuser Röntgenstreuung zu untersuchen. Da bei dieser Züchtungsmethode das Wachstum unter einer metallischen Lösung stattfindet und erst nach Entfernung ebendieser - defacto *ex situ* - das Resultat beurteilt werden kann, können Oberflächen abtastende Rastersondenverfahren im allgemeinen nur retrospektiv zur Aufklärung des eigentlichen Wachstumsgeschehens beitragen. Mittel der Wahl sind und bleiben Streumethoden. Der wohl naheliegendste Gedanke - eine bereits existierende LPE-Anlage für die Röntgenanalytik umzurüsten - lässt sich jedoch aus mehreren Gründen nicht in die Praxis übertragen. Stattdessen wird ein Experiment vorgeschlagen, das mit vorpräparierten sandwichartigen Strukturen auskommt, wobei in einem eigens für diesen Zweck zu konstruierenden Untersuchungs-ofen über einen geeigneten Temperaturgradienten das Wachstum aus der flüssigen Phase gesteuert wird. Sofern das zu bewachsende Substrat nur hinreichend dünn genug gewählt ist, lässt sich in diesem Umfeld durch die Substratrückseite hindurch diffuse Röntgenstreuung sowohl zur Aufklärung der fest-flüssig Grenzfläche als auch der sich unmittelbar anschließenden Gebiete in Flüssigkeit und Festkörper betreiben. SiGe auf Silizium dient in diesem Zusammenhang als geeignetes Modellsystem u.a. wegen des in weiten Grenzen einstellbaren Germaniumgehaltes, respektive der zwischen Schicht und Substrat auftretenden Gitterfehlpassung.

Ungeachtet der einer *ex situ* Analytik anhaftenden Beschränkungen kann diese dennoch wichtige Informationen zum Wachstumsprozess beitragen. So werden die auf den technologisch relevanten Aspekt hochgeordneter Dotensembles zielenden *ex situ* Arbeiten zum Einfluss künstlich im Substrat bzw. durch Selbstorganisationsphänomene eingebrachter Spannungsmodulationen weiter vorangetrieben.

Berechnungen mittels der Finiten Elemente Methode (FEM) flankieren die experimentellen Arbeiten, dies einerseits in Hinblick auf ein besseres Verständnis der Prozesse beim Wachstum selbst, zum anderen bietet sich FEM aber auch im Rahmen von Streusimulationen für eine numerische Bestimmung der Deformationsfelder als eine exzellente Alternative zu analytischen Ansätzen an. Im Gegensatz zu Streumethoden mit hoher Auflösung im Fourierraum eröffnen Verfahren wie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) einen direkten Einblick in die Strukturen, und dies mit einer Auflösung im atomaren Bereich. Aufgrund des komplementären Charakters lassen sich mittels höchstauflösender TEM, Rasterelektronen- und Atomkraftmikroskopie an subsequenten Wachstumsstadien Aussagen zu strukturellen Änderungen während des Wachstums, zum finalen Deformationszustand und der chemischen Komposition ableiten.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

Nach unserem Kenntnisstand gibt es im engeren Sinne zu dem vorgeschlagenen Experiment – der *in situ* Röntgenanalytik zur Untersuchung von fest-flüssig Grenzflächen und Kristallwachstum

während der Flüssigphasenepitaxie - keine vergleichbaren Ansätze. Etwas weiter gefasst existieren allerdings einige sehr bemerkenswerte experimentelle Arbeiten zur fest-flüssig Grenzfläche. Zum Stand der ex situ Untersuchungen an SiGe Stranski-Krastanow Inseln wird auf Kap. 0 des Antrages (Eigene Vorarbeiten) und die Referenzen darin verwiesen.

Zu einer der spektakulärsten Veröffentlichungen auf dem Gebiet der *in situ* Strukturaufklärung an einer fest-flüssig Grenzfläche dürfte die von Harald Reichert et.al. in *Nature* publizierte Arbeit über eine fünfzählige Symmetrie in flüssigem Blei an der Grenzfläche zu kristallinem Silizium [1] zählen. Im Experiment wurde ein kollimierter hochintensiver Röntgenstrahl durch das Silizium hindurch auf die Grenzfläche gerichtet und z.T. totalreflektiert. Die genaue Analyse der Röntgenstreuverteilung der Schicht aus flüssigem Blei ergab eine zuvor noch nicht beobachtete, jedoch für dichtest gepackte einatomige Flüssigkeiten theoretisch geforderte lokale fünfzählige Symmetrie. Als eine weitere Arbeit in diesem Kontext ist die von Huisman et.al. [2] zu nennen. Hier wurde die unmittelbare Umgebung der Grenzfläche zwischen flüssigem Gallium und Diamant mittels Röntgenreflektometrie untersucht. Dabei nutzt man aus, dass Gallium bei Raumtemperatur bereits flüssig und Diamant innerhalb eines bestimmten Wellenlängenfensters für Röntgenstrahlen transparent ist. *In situ* bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die Deposition des metallischen Galliums auf der Diamantoberfläche und die anschließende Messung unter UHV-Bedingungen, wobei auch hier wieder durch den kristallinen Bestandteil eingestrahlt wurde.

Es gibt aber auch einige wenige Arbeiten, die sich mit der direkten Abbildung einer fest-flüssig Grenzfläche im hochauflösenden Elektronenmikroskop beschäftigen [3, 4]. Konkret wurde hier die atomare Struktur der Si (fest) – Al-Si (flüssig) Grenzfläche gezeigt. Aus vergleichenden theoretischen Simulationen ließen sich Hinweise auf eine dünne Übergangsschicht ableiten. Die Simulationen deuten darüber hinaus auf eine der freien Oberfläche (fest-Vakuum) vergleichbare (1×1) Si{111} Struktur des Interfaces. Vor dem Hintergrund einer hohen technologischen Bedeutung des Kristallwachstums von Silizium aus der Schmelze sind Arbeiten zu sehen, die sich der fest-flüssig Grenzfläche im Silizium widmen. Neben molekulardynamisch basierten theoretischen Ansätzen zur Grenzfläche z.B. [5], gibt es aber auch hier experimentelle Versuche, diese direkt abzubilden. Fujiwara et.al. [6] schlugen hierfür ein *in situ* (Strahlungssofen) arbeitendes konfokales Lasermikroskop vor. Dies ist insofern experimentell sehr anspruchsvoll, als dass reines Silizium erst bei einer vergleichsweise hohen Temperatur von 1685 K schmilzt. Die Züchtung aus einer metallischen Lösung dagegen entschärft in gewisser Weise dieses Problem, da sich hier das Wachstum bei deutlich niedrigeren Temperaturen um 900 K vollzieht. Aus der zeitlichen Abfolge ließen sich wachstumsratenabhängig Wachstumsgeschwindigkeiten auf planaren und facettierten Flächen abschätzen. Aber auch im hochauflösenden Elektronenmikroskop [7] wurde der Prozess der Kristallisation aus der Schmelze untersucht, wobei sich ein Teilaspekt beim Aufschmelzen von Si(111) sehr deutlich beobachten lässt. Dieses geschieht vorzugsweise entlang der $\langle 111 \rangle$ Richtung durch eine laterale Verschiebung von Stufen entlang $\langle 111 \rangle$, woraus sich auf die Existenz der energetisch günstigsten {111} Grenzfläche fest-flüssig (eben auch auf mikroskopischer Skala) schließen lässt. Im Falle von Si(001) sprechen die Aufnahmen eines glatten Interfaces dagegen eher für ein durch Oberflächendiffusion getriebenes Aufschmelzen.

Es gibt bislang keinen¹ experimentellen Beleg für eine rekonstruierte flüssig-fest Grenzfläche.

Unter Rekonstruktion versteht man im allgemeinen eine vom Bulkmaterial abweichende, die freie Energie der Oberfläche minimierende, Anordnung der Atome, wie sie beispielsweise an der Grenzfläche eines Festkörpers zum Vakuum vorliegt. Das impliziert Einheitszellen auf der Oberfläche, die größer als jene des Bulkmaterials sind, so dass neben den reziproken Gitterpunkten des Massivkristalls zusätzliche sogenannte Überstruktureflexe beobachtet werden können. Diese lassen sich sowohl mittels Streuung niedrigerenergetischer Elektronen (LEED) als auch mittels

¹ Die weiter oben zitierte Arbeit zur Si (fest) - Al-Si (flüssig) Grenzfläche [1], die eine (1×1) Si(111) Rekonstruktion nahelegt zeigt im Grunde nur, dass die Atompositionen an der Grenzfläche denen des Bulkmaterials gleichen.

Röntgenstreuung [4] nachweisen und geben Hinweise auf die vorliegende Variante. Oberflächenrekonstruktionen in Silizium wurden sehr intensiv an der für die MBE bzw. MOCVD relevanten fest-gasförmig Grenzfläche untersucht. Jedoch wird an dieser Stelle auf eine umfangreiche Referenz hierzu verzichtet, da mit der fest-flüssig Grenzfläche defacto ein gänzlich anderes Umfeld vorliegt.

Eigene Vorarbeiten

Im Zentrum unserer derzeitigen Untersuchungen stehen Arbeiten zu nanoskaligen Inseln (mit typischen Dimensionen von 10 nm bis etwa 500 nm) und dem zugrunde liegenden Stranski-Krastanow Wachstumsmodus, wobei die Proben bislang ausnahmslos *ex situ* charakterisiert wurden. Es liegt dabei in der Natur der Sache, dass sich auf diese Weise nur indirekt auf Prozesse beim Wachstum schließen lässt. Trotz dieser auf den ersten Blick gravierend erscheinenden Beschränkung konnten eine Reihe von Resultaten einerseits zum Wachstum selbst (lateraler Positionskorrelation, chemische Komposition, Gleichgewichtsform der nanoskaligen Inseln, Wachstum aus der flüssigen Phase fern vom thermodynamischen Gleichgewicht u.a.) aber auch mit Blick auf eine methodische Weiterentwicklung der Röntgenanalytik (Grazing incidence small angle x-ray scattering, grazing incidence diffraction, Ausmessen dreidimensional aufgelöster Intensitätsverteilungen im reziproken Raum) gewonnen werden [E1-E20]. Da an diesem Punkt nicht auf jedes Detail eingegangen werden kann, werden hier nur punktuell einige besonders markante Ergebnisse referiert. Für einen besseren Überblick sei auf die Originalarbeiten verwiesen. Während sich die folgenden drei Unterpunkte ausnahmslos mit der von uns betriebenen *ex situ* Analytik beschäftigen, werden in Kap. 0 erste Ergebnisse bereits in Hinblick auf das vorliegende Projekt durchgeführter präparativer Arbeiten zur Probenherstellung diskutiert.

Entstehung von Insel-Inselkorrelation

Die Entstehung einer dreidimensionalen selbstorganisierten Oberflächenstrukturierung bei der Heteroepitaxie wird getrieben durch das Bestreben, die entstehenden mechanischen Spannungen möglichst effektiv abzubauen. Das kann elastisch durch eine Verwellung der Oberfläche, ein sogenanntes Rippling und/oder durch die Bildung dreidimensionaler Inselstrukturen erfolgen. Für das System SiGe/Si, und hier insbesondere für Germaniumgehalte kleiner 15 %, legen atomkraftmikroskopische Untersuchungen die Vermutung nahe, dass Inseln genau auf den Kämmen des sich zunächst ausbildenden Ripplemusters bilden.

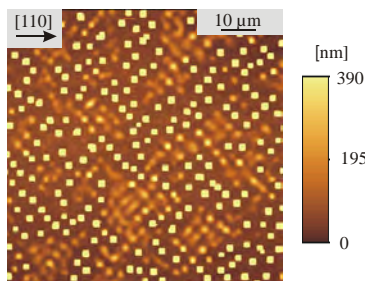


Abb.1: AFM Topologie einer SiGe Schicht auf Si(001).

Einerseits wird die durch den unterschiedlichen Gitterparameter aufgebaute Deformationsenergie durch Ausbildung eines Ripplemusters entlang $\langle 100 \rangle$ abgebaut. Darüber hinaus relaxiert die aufgewachsene Schicht in einigen Positionen bereits durch Ausbildung facettierter Pyramidenstümpfe.

Abb.1 zeigt die Oberflächenmorphologie einer $\text{Si}_{0,91}\text{Ge}_{0,09}$ Schicht auf einem Si(001) Substrat am Übergang Ripplemuster zu Inseln. Es bildet sich ein Kreuzmuster von Oberflächenverwellungen mit orthogonalen $\langle 100 \rangle$ Vorzugsrichtungen, wobei Dorsch et.al. [Z8] sehr schön die Funktion eines solchen Ripplemusters im Sinne einer Vorstrukturierung für späteres Inselwachstum belegen konnten. Man erkennt in Abb.1 darüber hinaus einzelne Inseln mit 4-zähliger Symmetrie, die sich auf den Ripples befinden. Erstaunlicherweise fehlt in der Umgebung bereits ausgebildeter Inseln²

² Hierbei handelt es sich um $\{111\}$ -facettierte Pyramidenstümpfe mit einer (001)-Deckfläche. Die Höhenskala im AFM Bild wurde eingeschränkt, um die vergleichsweise flachen Oberflächenverwellung besser sichtbar zu machen.

das untergelegte Muster, was auf einen von den Ripples gespeisten Materialbedarf der Inseln hindeutet. Grund dafür ist ein spannungsinduziertes Rücklösen der Benetzungsschicht während des Wachstums. Die lokale Wachstumsgeschwindigkeit verhält sich einerseits proportional zur lokalen Übersättigung in der Schmelze zum anderen umgekehrt proportional zur Verspannung, die am Inselfuß bzw. in den Tälern des Rippelmusters besonders stark ist. Dabei ist es möglich, dass die Verspannung die lokale Übersättigung überkompensiert und es so zu einem Rücklösen der bereits vorhandenen Benetzungsschicht kommt.

Während dieses Beispiel zeigt, dass Inselpositionen vorzugsweise durch das Rippelmuster definiert sind, kann bei Gehalten x_{Ge} zwischen 15% und 40% kein solches Rippelmuster nachgewiesen werden. Vor diesem Hintergrund erscheint eine ausgeprägte Insel-Insel-Korrelation auch in diesem Konzentrationsfenster umso überraschender. Sie führt ebenfalls zu langen Inselketten mit $\langle 100 \rangle$ Vorzugsrichtung [E17]. Es muss folglich noch ein anderer Mechanismus existieren, der hohe laterale Ordnung bei Abwesenheit eines primären Rippelmuster forciert.

Durch geschickte Wahl der Wachstumsbedingungen ist es gelungen, Proben mit Inselkorrelation in verschiedenen Stadien, respektive Inseldichten, bei konstantem $x_{\text{Ge}}=30\%$ zu züchten. Subsequenten „Schnappschüssen“ gleich, lassen diese auf den Entstehungsprozess der Inselkorrelation rück-schließen.

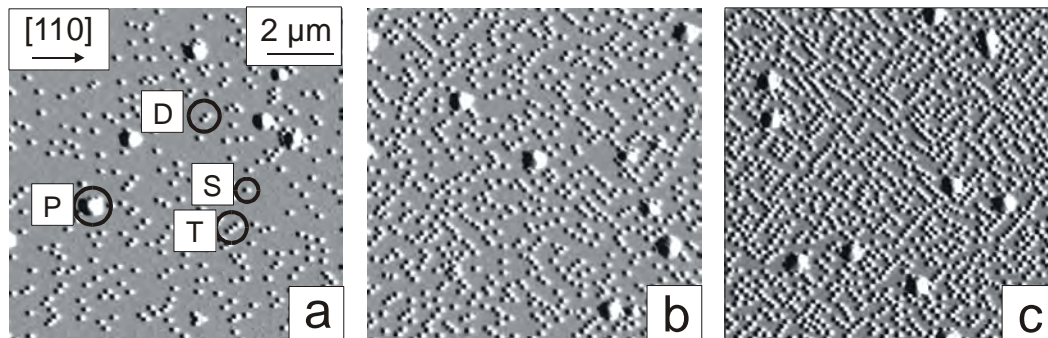


Abb. 2: AFM Topologie einer SiGe-Schicht mit 30 % nominellem Ge-Gehalt. Die Inseln weisen eine mittlere Basislänge von 130 nm auf. Im Anschluß an den Wachstums-prozeß kam es zu einer Verunreinigung mit Fe-Silizid-Partikeln (P), die sich im Vergleich zu den Inseln als große Gebilde abheben. Aufgrund unterschiedlicher Wachstumszeiten variiert die Inseldichte in den verschiedenen Teilbildern von (a) 2.6, (b) 4.3 bis zu (c) 10.8 Inseln/ μm^2 [E17].

Die AFM Bilder in Abb. 2 unterscheiden sich in ihrem Bedeckungsgrad um mehr als den Faktor 4 bei sonst gleicher Inselgröße und -form. Schon bei der niedrigsten mittleren Bedeckung von 2.6 Inseln/ μm^2 (Teilbild a) ordnet sich nahezu die Hälfte aller Inseln in sogenannten Dimeren (D) bzw. Trimeren³ (T) an – weit ab jeder statistischen Gleichverteilung. Offensichtlich favorisiert eine bereits bestehende Insel bestimmte Plätze ihrer näheren Umgebung für eine weitere, andere werden dagegen effizient ausgeschlossen, wie man aus dem Fehlen von Inselformationen entlang $\langle 110 \rangle$ schließen kann. Entsprechende Finite Elemente Simulationen zum Deformationsfeld (hier nicht gezeigt, siehe [E17]) stützen diese These. Schließlich entstehen mit zunehmender Bedeckung aus Dimeren Trimere usw., wobei sich z.T. sehr lange Ketten mit bis zu 12 Inseln bilden können.

Wachstumsstadien von SiGe Stranski-Krastanow Inseln

Sofern nach Abschluss des Wachstums noch verschiedene Inselstadien auf der Probe vorliegen, lässt sich aus diesen ein mögliches Wachstumsszenario ableiten. Eine Probe wie in Abb.1 ist mit

³ Dies sind Verbände von Inseln, die in unserem Fall immer eine Vorzugsrichtung entlang $\langle 100 \rangle$ also entlang der Inseldiagonalen aufweisen.

ihrer Vielzahl unterschiedlicher Inselmorphologien ein idealer Kandidat für diesen Versuch: neben sehr flachen Inseln, die sich kaum vom unterliegenden Ripplmuster abheben, existieren Pyramidenstümpfe im Finalstadium mit einer (001) Deck- und {111} Seitenfacetten. Dabei erfolgt der Übergang von flachen zu abgestumpften Inseln keineswegs kontinuierlich sondern über diskrete, strukturell klar unterscheidbare Zwischenstadien [E12].

In Abb. 3 ist das Umschlagen des Wachstumsmechanismus' anhand dreier repräsentativer Inselprofile dargestellt. Bis zu einer kritischen Höhe h_k erfolgt das Wachstum durch „Aufklappen“ der Seitenfacetten hin zu {115}, gefolgt von einem extrem schnellen Übergang zu Pyramidenstümpfen. Gemessen an der Gesamthöhe h des finalen Pyramidenstumpfes erfolgt der Übergang etwa bei $h/3$. Es bleibt zunächst im unklaren, wie sich dieser Übergang (zwischen roter und blauer Kurve in Abb. 3) im Detail gestaltet, wobei zwei Grenzszenarien denkbar erscheinen: entweder erfolgt der Übergang durch weiteres Aufklappen der {115} Seitenfacetten bis {111} oder aber das Wachstum vollzieht sich entlang [001]. Da für beide Prozesse die lokalen Wachstumsgeschwindigkeiten (und damit auch der den Germaniumeinbau bestimmende Segregationskoeffizient k) unterschiedlich ausfallen, sollte eine Unterscheidung anhand des Germaniumprofils in den Inseln möglich sein.

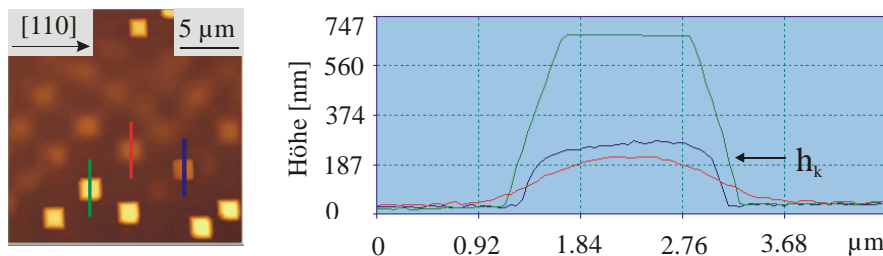


Abb. 3: Umschlagen des Wachstumsmechanismus' von einem Wachstum über immer steilere Seitenfacetten (rot) hin zu Pyramidenstümpfen mit (001) Deck- und {111} Seitenfacetten (blau) bei einer kritischen Höhe h_k . Anschließend gewinnen die Inseln nur noch über das Wachstum entlang [001] an Höhe [E12].

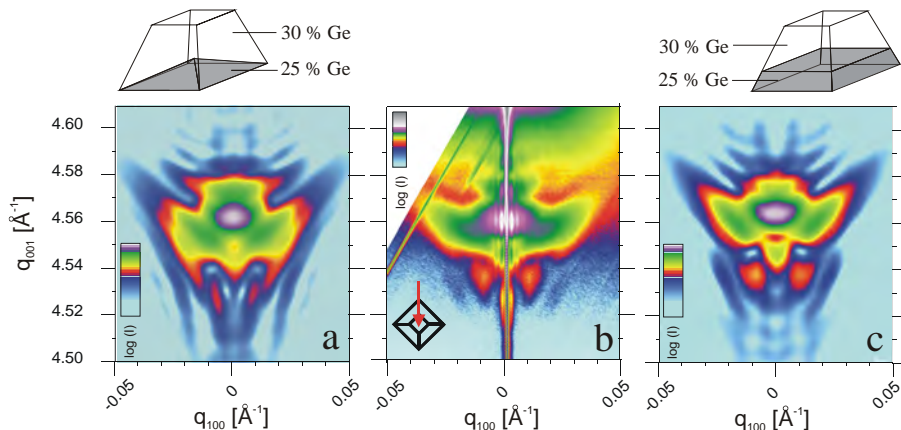


Abb. 4: Zweidimensionale Intensitätsverteilungen in der Nähe des Gitterpunktes 004 innerhalb der durch [100] und [001] aufgespannten Ebene. (b) Messung, (a) und (c) Streusimulationen auf der Basis zweier leicht verschiedener Modellannahmen [E12].

Da bei Germaniumgehalten größer 15 % ausschließlich Ensemble mit Inseln im Finalstadium (Pyramidenstumpf mit {111} Seiten- und einer (001) Deckfacette) beobachtet wurden, besteht hier keine direkte Möglichkeit, über verschiedene Stadien auf den Entstehungsprozess zu schließen.

Andererseits eignen sich derart monodisperse Ensemble ideal für die Untersuchung mittels diffuser Röntgenstreuung.⁴

Abb. 4b zeigt exemplarisch die gemessene diffuse Streuung in der Nähe des symmetrischen reziproken Gitterpunktes 004. Dabei wird die Intensitätsverteilung bei $q_{001} \approx 4.56 \text{ \AA}^{-1}$ durch die SiGe Insel verursacht, während der Si-Substratreflex außerhalb bei $q_{001}=4.628 \text{ \AA}^{-1}$ liegt. Infolge hoher lateraler Ordnung treten in der näheren Umgebung des sogenannten Truncation Rods Korrelationspeaks bis zur dritten Ordnung auf, auf die hier nicht genauer eingegangen werden soll, siehe dazu [E6, E9].

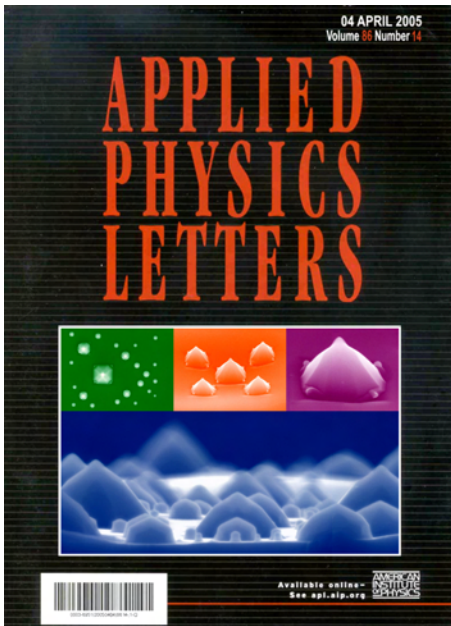


Abb. 5: APL Ausgabe 04.04.2005 mit von uns untersuchten SiGe/Si(001) Inselstrukturen, die – im Gegensatz zum konventionellen Vorgehen bei der LPE - fern ab vom thermodynamischen Gleichgewicht gezüchtet wurden [E5].

Um solche Messungen auch quantitativ zu analysieren, wurde eine Verfahren entwickelt, mit dessen Hilfe auf Basis kinematischer Streurechnungen entsprechende Verteilungen simuliert werden können. In einem zweistufigen Prozess wird zunächst das Deformationsfeld in einer Insel numerisch mit Hilfe der Methode der Finiten Elemente⁵ bestimmt, das dann anschließend als Grundlage für die eigentliche Streurechnung dient. Stimmen simulierte und gemessene Verteilung hinreichend gut überein, kann man von der Richtigkeit des zugrunde gelegten Modells ausgehen.

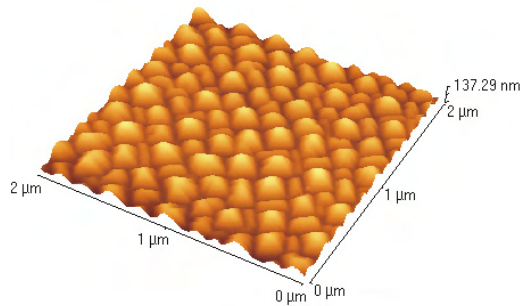
Wenngleich für eine Vielzahl verschiedener Germaniumprofile die diffuse Streuung berechnet wurde, soll hier exemplarisch nur für zwei bereits sehr realitätsnahe Germaniumverteilungen die hohe Empfindlichkeit der Methode gezeigt werden. Die den in Abb. 4a bzw. c zugrunde liegenden äußerlich identischen Modelle basieren für die oberen zwei Drittel des Pyramidenstumpfes auf einer konstanten Germaniumkonzentration von 30%. Während jedoch im rechten Modell der untere Teil vollständig aus $\text{Si}_{0.75}\text{Ge}_{0.25}$ besteht, berücksichtigt das linke nur eine vergrabene Pyramide dieser Verteilung. Der qualitative Unterschied besteht also im unteren Drittel zwischen {115}- und den (finalen) {111}-Seitenfacetten, reflektiert mithin auf die beiden vorgeschlagenen Wachstumsszenarien⁶ für den charakteristischen Umschlag bei $h/3$. Abgesehen von Effekten, die durch die laterale Positionskorrelation der

⁴ Mit der Annahme nur eines Inseltypes lässt sich das auch anschaulich leicht verstehen. Ein solch geartetes Ensemble Ω kann im Ortsraum als Faltung einer Positionsfunktion, die den Ort der einzelnen Inseln enthält, mit einer Inselformfunktion aufgefasst werden. Misst man die diffuse Streuung, so entpricht die in einem vereinfachten Bild der Fouriertransformierten von Ω , die sich infolge des Faltungstheorems im reziproken Raum aber gerade als einfaches Produkt der Streuung an einer einzelnen Inseln und einer Korrelationsfunktion darstellt. Somit lassen sich die Streubeiträge einer einzelnen Insel gut von solchen aus Insel-Insel-Korrelation separieren.

⁵ Neben Eigenschaften wie Inselform und –größe, die im vorliegenden Fall aus Rastersondermethoden (AFM und SEM) stammen, werden u.a. sowohl Gitterparameter als auch die volle elastische Anisotropie durch die elastischen Konstanten berücksichtigt.

⁶ Folgt das Wachstum von flachen Inseln über {115}-Facetten nach {111} prinzipiell dem gleichen Mechanismus, sollte im gesamten unteren Drittel eine nahezu homogene Verteilung vorliegen (Modell c). Kommt es dagegen nach Ausbildung von {115}-Facetten zu einem Wachstum, das dem späteren auf (001)-Flächen (in den oberen zwei Dritteln des Pyramidenstumpfes) ähnelt, indiziert dies für eine Verteilung wie in Modell a.

Inseln entstehen, ähneln beide Simulation der gemessenen Verteilung, wenngleich man rein subjektiv geneigt ist, Verteilung c aufgrund der besseren Übereinstimmung bestimmter intensitätsschwacher Details den Vorzug zu geben. Durch einen numerischen Intensitätsvergleich beider Modelle mit der Messung konnten wir dies auch quantitativ belegen [E12]. Bemerkenswerterweise stoppt das Wachstum pseudomorpher SiGe Inseln stets, sobald ein Aspektverhältnis von etwa 2:1 (Basisbreite versus Inselhöhe) erreicht ist. Wir konnten nachweisen, dass sich dieses ausgezeichnete Verhältnis als Konsequenz einer höchst effektiven Oberflächenminimierung - und damit Energieabsenkung - bei



Vorhandensein von {111} Seiten- und einer (001)-Deckfacette einstellt [E10]. Im übrigen führt die finale Inselform (und insbesondere das Aspektverhältnis) zu ausgezeichneten Charakteristika in der diffusen Streuung in der Nähe asymmetrischer Gitterpunkte, die eine hochgenaue Anpassung der Modellform an die Messungen erlaubt [E11].

Abb. 6: Eine Wasserstoffatmosphäre ist bei geeigneter „Passivierung“ der Interfaces durch erstarrte Bi-Lösungen nicht unbedingt erforderlich, wie die Morphologie der sich ausbildenden SiGe Inseln deutlich zeigt.

Wachstum aus der flüssigen Phase fernab vom thermodynamischen Gleichgewicht

Mit Hilfe der Flüssigphasenepitaxie lassen sich kinetische Limitierungen weitestgehend minimieren, so dass sich das Wachstum vergleichsweise nah (mit Hinsicht auf MBE und MOCVD) am thermodynamischen Gleichgewicht vollzieht. Die bislang diskutierten Strukturen wurden ausnahmslos in diesem Grenzregime (mit extrem geringen Abkühlraten) gezüchtet und zeigen im Finalstadium die Gleichgewichtsform [E10]. Unter diesen Umständen, und wie auch in vielen MBE Experimenten, korreliert die finale Inselgröße mit dem eingestellten Gittermisfit [Z9]. Aus dem bei einem konkreten heteroepitaktischen System resultierenden maximalen Misfit folgt somit eine Beschränkung der Inselgröße nach unten, die für reine Germaniuminseln auf Silizium etwa 20 .. 30 nm beträgt.

Gelänge es nun, dass Kristallwachstum vor Ausbildung der Gleichgewichtsform zu stoppen, hätte man damit eine Möglichkeit in der Hand, gezielt das primär durch den Gitterparameterunterschied vorgegebenen Limit weiter zu unterschreiten.

Abb. 5 zeigt von uns untersuchte SiGe/Si(001) Inselstrukturen, die infolge einer sehr hohen Abkühlrate und damit fern vom Gleichgewicht gezüchtet wurden. Wie man an dem grünen Inset erkennt, ändert sich das Ordnungsverhalten der Inseln gänzlich im Vergleich zu gleichgewichtsnahen LPE-Prozessen, bei denen lange Inselketten mindestens eine Wechselwirkung (durch mechanische Spannungen in Substrat und Benetzungsschicht) zwischen übernächsten Nachbarn voraussetzen (Kap. 0), hin zu einem Mechanismus, der ausschließlich auf eine Wechselwirkung zwischen nächsten Nachbarn basiert. Auch die Entstehung einer individuellen Insel (blauer Inset) vollzieht sich grundlegend verschieden von der in gleichgewichtsnahen Experimenten (Kap. 0), von zunächst sehr steilen, whisker-artigen Inselstadien hin zu flacher facettierten Objekten. Schließlich vollzieht sich das Wachstum derartig rasch, dass die Inseln nicht ihre Gleichgewichtsform und –größe ausbilden können. Ganz konkret äußert sich das an finalen Inseldimensionen, die um bis einen Faktor zwei kleiner ausfallen als man aus dem mittels EDX bestimmten Germaniumgehalt -

respektive Gittermisfit – schließen würde. Darüber hinaus hängt der Germaniumgehalt in bestimmten Grenzen nicht von der Inselgröße ab [E5].

Präparative Vorarbeiten für *in situ* Röntgendiagnostik

Die vorgeschlagenen *in situ* Untersuchungen bedingen die Vorpräparation von Proben in einer konventionellen LPE-Apparatur, wie sie im Institut für Kristallzüchtung, Berlin bisher für die Züchtung von SiGe-Inseln verwendet wurde. Wie bereits erwähnt, ist es aus geometrischen und logistischen Gründen nicht möglich, an Proben innerhalb einer üblichen LPE-Apparatur hochaufgelöste Röntgenbeugung zu betreiben. Eine Lösung ist ein spezieller Untersuchungssofen, der den geometrischen Bedingungen der geplanten Röntgenbeugungsexperimente gut angepasst ist, jedoch nur die für die *in situ* Untersuchungen notwendigen Merkmale einer LPE-Anlage besitzt. Deshalb soll die Vorpräparation in einer konventionellen LPE-Apparatur unter Reinstbedingungen stattfinden. Dieses Vorgehen muss zu Untersuchungsproben führen, bei denen weder der zwangsläufige Luftkontakt beim Transfer zum Untersuchungsort noch die Funktionalität des Untersuchungssofens ein sinnvolles Experiment verhindern. Versuche zur Schaffung geeignet vorpräparierter Proben wurden mit einer LPE-Apparatur des Instituts für Kristallzüchtung, Berlin bereits durchgeführt und werden hier kurz erläutert.

Experimentell erscheint es sehr naheliegend, die geplanten *in situ* Synchrotronexperimente nicht unter einer bei der konventionellen LPE üblichen prozesstechnisch aber sehr schwierig zu beherrschenden Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen um 600°C durchzuführen, sondern auf ein Inertgas wie beispielsweise Stickstoff auszuweichen. Bislang gibt es für die LPE unseres Wissens keine vergleichbaren experimentellen Untersuchungen, die belegen, dass gezieltes Inselwachstum auch unter diesen Bedingungen möglich ist. Ungeachtet dieser zunächst sehr gravierend erscheinenden Forderung können und müssen Vorstufen der zu untersuchenden Proben bzw. die Teilkomponenten einer Sandwichanordnung unter E3-Atmosphäre vorpräpariert werden. Mit Hilfe eines züchterischen Kunstgriffes lässt sich sowohl eine Präparation der Grenzfläche, an der die Inseln während des *in situ* Experiments entstehen, als auch deren Passivierung unter hochreinen⁷ Bedingungen realisieren. Grundidee bildet eine Sandwichstruktur, die aus zwei Teilen besteht: einem Silizium-Trägersubstrat mit einer Silizium-Wismut- und einem zweiten Substrat mit einer Silizium-Germanium-Wismut-Lösung. Während jedoch das 30 ... 50 µm dünne Target⁸ nur mit siliziumgesättigter Bi-Lösung bedeckt wird und somit an der Grenzfläche im Rahmen der Vorpräparation keine SiGe-Inseln entstehen können, wiegt man in die Lösung für die Beschichtung des zweiten Targets eine entsprechend dem Gesamtvolumen beider Teillösungen angemessene Menge (im konkreten Fall 154.5 mg) Germanium ein. Dabei wird das Germanium allerdings erst nach Erstarren der Bi-Lösung hinzugegeben. Nach einer vollständigen Belüftung der Apparatur wird diese mit Stickstoff gespült und auf etwa 600°C aufgeheizt. Die auf diese Weise vorpräparierten beiden Komponenten des Sandwiches werden nun übereinander angeordnet und unter N₂-Atmosphäre bis auf die Züchtungstemperatur erwärmt. Dadurch stellt man sicher, dass die separat aufgebrauchten Lösungen sich erst während des *in situ* Experimentes durchmischen. Das

⁷ Da die Grenzfläche Target-Schmelzlösung den eigentlich kritischen Punkt darstellt, findet deren Behandlung ausnahmslos in einer hochreinen Umgebung statt. Das umfasst neben der chemischen Substratpräparation (RCA, HF-Dip, Desorption des natürlichen Oberflächenoxides bei 920°C) insbesondere auch das Arbeiten unter E3-Atmosphäre.

⁸ Bei Kupferstrahlung ($\lambda=1.54\text{\AA}$) beispielsweise, bedingt ein $d=30\mu\text{m}$ dickes Substrat eine Abschächung der Primärintensität auf etwa $I/I_0=\exp[-\mu d]=18\%$, wenn man den Massenschwächungskoeffizient für Silizium $\mu_{\text{Si, Cu-K}\alpha}=164\text{ cm}^{-1}$ und beispielsweise einen Einfallswinkel von 34.5° (004-Reflex von Silizium) zugrunde legt. Bedenkt man nun aber einen Primärflux von etwa 10^{11} Photonen/sec/mm²/100mA wie an der ESRF, Strahlrohr ID10B, so ergibt sich daraus kein prinzipielles Problem.

Absenken der Temperatur führt zu einer Übersättigung der Lösung und schließlich zu Inselwachstum. Nach Durchlaufen des Temperaturintervalls wird innerhalb dieses Vorversuches die Schmelze einschließlich des oben aufliegenden Siliziumträgers durch laterales Verschieben des Tiegels entfernt.

Im Rahmen dieser Experimente gelang es, bei einer Abkühlrate von 0.08K/min, monodispers geordnete Inselstrukturen zu züchten. Die Qualität der entstandenen Inseln hinsichtlich einer einzigen ausgezeichneten Inselform (Pyramidenstümpfe mit {111}- Seitenfacetten, (001) Deckfacette, Größenverteilungen und Ordnungszustand) entspricht dabei noch nicht vollständig denen ausschließlich in E3-Atmosphäre [E12] hergestellter Proben wie die AFM Aufnahme in Abb. 6 zeigt. Darüber hinaus sind die hier gezeigten SiGe Inseln noch vergleichsweise dicht angeordnet, was für einen zu langen Wachstumszeitraum spricht.

Wir konnten aber damit experimentell belegen, dass für die Durchführung der geplanten *in situ* Experimente auf eine E3-Atmosphäre verzichtet werden kann.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

Ziele

Hauptanliegen des vorgeschlagenen Experimentes ist die *in situ* Röntgenanalytik zur Untersuchung des Kristallwachstums während der Flüssigphasenepitaxie von SiGe auf verschiedenen Siliziumsubstraten. Dazu wird ein spezieller Wachstumssofen⁹ als Untersuchungskammer vorgeschlagen, in welchem das Kristallwachstum innerhalb vorpräparierter Probenstrukturen durch Anlegen eines definierten Temperaturprofils mit Hilfe diffuser Röntgenstreuung untersucht werden soll. Neben dem hochinteressanten methodischen Aspekt (die Kombination von *in situ* Röntgenmethoden und Flüssigphasenepitaxie), stehen gleichwertig auch wissenschaftliche Fragestellungen im Mittelpunkt. Im Gegensatz zu Züchtungsmethoden wie der MOCVD und MBE, bei denen sich das Kristallwachstum an einer fest-gasförmig Grenzfläche vollzieht, handelt es sich bei der LPE um eine fest-flüssig Grenzfläche, über die man vergleichsweise wenig weiß. Mit der geplanten *in situ* Analytik hat man hierfür ein adäquates Werkzeug, mit dessen Hilfe detaillierte Strukturaufklärung solcher Grenzflächen und auch deren Dynamik angegangen werden können. Man kann erwarten, dass beide Seiten der Grenzfläche (Flüssigkeit und Festkörper) von ihrer Idealstruktur abweichen. Konkret geplant sind systematische Arbeiten zur fest-flüssig Grenzfläche im Silizium während der Homoepitaxie auf verschiedenen orientierten Substraten. Im zweiten Projektzeitraum soll dann zunehmend auf das System SiGe-Si übergegangen werden, wobei hier Fragen zum Stranski-Krastanow Wachstum und der Entstehung lateraler Selbstorganisation im Zentrum stehen. Parallel werden die auf ein umfassenderes Verständnis der Selbstorganisationsmechanismen beim Stranski-Krastanow Wachstumsprozess zielenden *ex situ* Arbeiten - insbesondere in Hinblick auf künstliche eingebrachte bzw. selbstorganisierte Vorstrukturierungen des Substrate - weiter vorangetrieben.

Arbeitsprogramm und Zeitplan

Die hohen Anforderungen an den benötigten Untersuchungssofen hinsichtlich Temperaturstabilität und absolute Genauigkeit auf der einen Seite und den benötigten mechanischen Freiheitsgraden der Probe andererseits schließen prinzipiell den Einsatz kommerzieller Geräte aus. Vielmehr wird hier an eine Apparatur gedacht, die im ersten Jahr konzipiert und gefertigt werden soll. In diesem Zusammenhang muss auf die ausgewiesenen Qualitäten der mechanischen und elektronischen Werkstätten des Fachbereichs Physik der MLU hingewiesen werden. Das Projekt baut darüber

⁹ Die Mittel für Konstruktion, Aufbau und Test eines entsprechenden Untersuchungssofens wurden im Rahmen einer Anschubfinanzierung bereits gewährt.

hinaus auf praktischen Erfahrungen auf dem Gebiet der *in situ* Röntgenanalytik auf, die der Antragsteller in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Köhler, Humboldt-Universität zu Berlin, im Rahmen eines von der DFG geförderten Projektes (KO1510/1) zur Untersuchung von Versetzungsgeschwindigkeiten gewonnen hat. Parallel dazu werden die Arbeiten zur Probenpräparation im Institut für Kristallzüchtung, Berlin fortgesetzt. Dem schließen sich zunächst Untersuchungen zur homo-, später zur heteroepitaktischen fest-flüssig Grenzfläche an. Parallel werden die experimentellen Arbeiten durch Simulationen zum Deformationsfeld mittels der Finiten Elemente Methode begleitet.

Bau der Untersuchungskammer

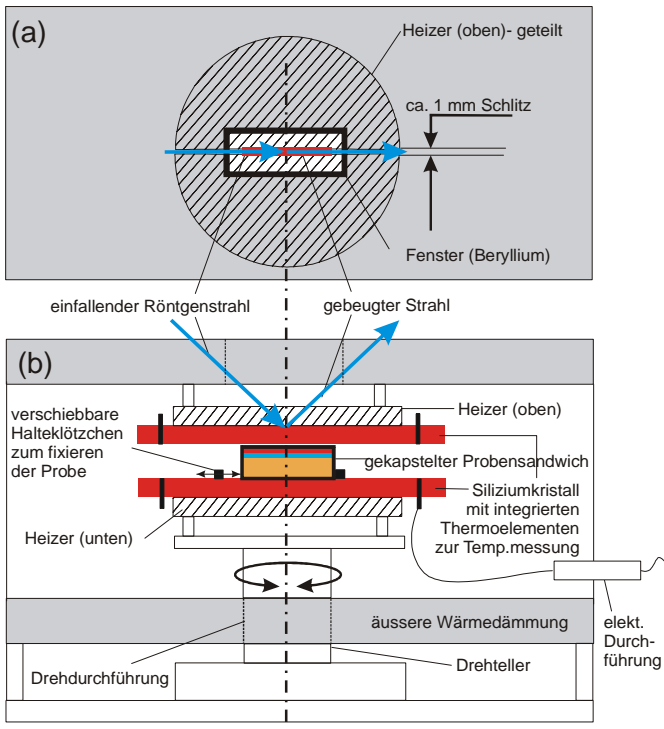


Abb. 7 Schematische Innenaufbau des geplanten UntersuchungsOfens (a) Draufsicht, (b) Querschnitt

Heizerplatten) muss die gesamte Apparatur mit einem Inertgas, beispielsweise Stickstoff, gespült werden. Bei Versuchen zur Probenpräparation im IKZ, siehe Kap. 0, wurde die sonst bei der LPE übliche Wasserstoff- durch eine Stickstoffatmosphäre ersetzt, ohne dass sich gravierende Veränderungen des Inselwachstums zeigten. Allerdings muss hier - wie auch beim Einsatz in der Untersuchungskammer - auf extrem hohe Reinheit der beteiligten Chemikalien/Gase geachtet werden. Aus diesem Grund soll der gesamte Ofen zunächst auf Hochvakuum evakuiert werden, bevor in einem zweiten Schritt mit hochreinem Stickstoff geflutet werden kann. Dieses Procedere stellt eine wesentliche Voraussetzung für das Gelingen der Züchtung dar.

Der einzige benötigte mechanische Freiheitsgrad der Probe *innerhalb des Ofens* – die Drehung um deren Oberflächennormale - um verschiedene asymmetrische Reflexe anfahren zu können, wird durch einen einfachen Motorantrieb realisiert, der die gesamte untere Heizplatte mit Probe trägt. Hierfür sind keine hohen Ansprüche an die Genauigkeit¹⁰ zu stellen, wohl aber an dessen

¹⁰ Eine relativer Fehler kleiner 0.5° bei einer Drehung um 90° wäre hier durchaus akzeptabel, da die genaue azimutale Lage ohnehin mit dem Diffraktometer eingestellt wird.

mechanische Stabilität – einmal eingestellt, dürfen Heizplatte und Probe während einer Messung innerhalb des Ofens nicht mehr als eine Winkelsekunde verkippen. Aufgrund der hohen Temperaturen während des Experimentes muss der Drehtisch außerhalb der eigentlich Untersuchungskammer positioniert werden. Für die Übertragung wird hier an eine entsprechende Drehdurchführung gedacht. Zur Fixierung der Probe dienen lateral verschiebbare Halteklötzchen.

In jedem Fall ist ein Gleichgewichtsofen einer Strahlungsheizung vorzuziehen. Der gesamte Innenaufbau wird thermisch gut von der Umgebung isoliert, wobei die entstehende Wärme über eine geeignete Wasserkühlung der gesamten Untersuchungskammer wieder abtransportiert werden muss.

Es müssen geometrische Rahmenbedingungen, die sich aus dem geplanten Einsatz am Synchrotron ergeben, berücksichtigt werden. Um hier nur ein Beispiel zu nennen, so muss das gemeinsame Drehzentrum der Diffraktometerkreise mit der Probenposition identisch sein. Außerdem sind entsprechende röntgentransparente Berylliumfenster für die ein- und austretende Röntgenstrahlung an den Seiten (Reflektometrie, Beugung unter streifendem Ein- und Austritt) und direkt oberhalb der Probe (hochaufgelöste komplanare Beugung) anzubringen.

Probenpräparation

Was die Proben und insbesondere deren Vorpräparation betrifft, so gibt es für deren Herstellung eine Zusage vom Institut für Kristallzüchtung in Berlin - einer international renommierten Adresse für Flüssigphasenepitaxie von SiGe auf Silizium. Wenngleich mit der Flüssigphasenepitaxie eine etablierte und gut beherrschbare Methode zum Einsatz kommt, so stellt die vorgeschlagene spezifische Realisierung (*in situ* Röntgenanalytik an speziellen Sandwichproben) hohe Anforderungen an die Probenpräparation.

Systematische Untersuchungen zur Eignung diverser Lösungsmittel, wie beispielsweise Wismut und Indium, aber auch hinsichtlich verschiedener Substratorientierungen werden im ersten Projektjahr durchgeführt. Ein besonderes Problem stellt die geeignete Passivierung der Oberfläche des Siliziumzielsubstrates dar, die, wie bereits weiter oben besprochen, durch eine unter hochreinen Bedingungen aufgebrauchte erstarrte Bi-Lösung erreicht werden kann. Am aussichtsreichsten für die Entfernung der natürlichen Oxidschicht erscheint hier ein HF-Dip kurz vor der Weiterverarbeitung. Neben dem Einsatz kommerziell verfügbarer Siliziumsubstrate, die bis hinab zu einer Dicke von 10 µm erhältlich sind, wird auch an die Möglichkeit gedacht, primär etwas dickere Substrate nachzudünnen. Auch eine mechanische Nachbearbeitung der aufgesetzten erstarrter Lösung ist möglich und bietet sich unter Umständen sogar an.

Dabei tragen all diese Voruntersuchungen noch deutlichen *ex situ* Charakter, da die auf dem Zielsubstrat entstehenden Strukturen erst nach Entfernung des Lösungsmittels und des unteren Materialreservoirs (beispielsweise mittels AFM) untersucht werden können – und somit Rückschlüsse auf die Eignung der Sandwichprobe gestatten.

Diffuse Röntgenstreuung und Deformationsanalyse mittels der Methode der Finiten

Elemente

In jedem Fall ist man für die Röntgenstreuung wegen des intensitätsschwachen Signals auf hochbrillante Synchrotronstrahlung angewiesen. Deshalb werden regelmäßige Untersuchungen am Hasylab in Hamburg und der ESRF in Grenoble stattfinden. Ein Kategorie II HASYLAB Projekt – eines mit dreijähriger Laufzeit - wurde in diesem Zusammenhang genehmigt. Allerdings erst mit dem Einsatz 2-dimensional ortsauflösender CCD-Detektoren, wie sie am HASYLAB und der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) zur Verfügung stehen, können 2-dimensionale Intensitätsverteilungen im reziproken Raum in Sekundenintervallen vermessen werden. In Hinblick auf die zu erwartenden strukturellen Änderungen bedeutet dies defacto in Echtzeit. Für die

numerische Aufbereitung der z.T. sehr umfangreichen Datensätze kann auf bereits bestehende Software-Routinen zurückgegriffen werden.

Geplant sind zunächst *in situ* Untersuchungen an der homoepitaktischen fest-flüssig Grenzfläche im Silizium - das einerseits wegen einer vergleichsweise einfachen Präparation der dafür notwendigen Proben, andererseits darf mit interessanten Ergebnissen zur Oberflächenrekonstruktion und möglicherweise auch zu deren Dynamik an der fest-flüssig Grenzfläche gerechnet werden, wobei eine Systematik hinsichtlich verschieden orientierter Silizium-Zielsubstrate angestrebt wird. Die *in situ* Röntgenanalytik an Nanostrukturen während der LPE schließt sich an die Untersuchungen zum homoepitaktischen Wachstum an. Hier werden systematische Arbeiten (verschiedene Substrat-orientierungen, Germaniumkonzentration – respektive Gitterfehlpassung und Temperaturgradienten) zur Entstehung von Oberflächenverwellungen (Rippling), Insel-Insel-Korrelation aber auch der Prozess der Inselbildung selbst eine zentrale Rolle spielen.

Man weiß aus vielen Untersuchungen, dass die Benetzungsschicht einen ganz entscheidenden Einfluss auf das spätere Wachstum ausübt. In Bezug auf die Lage der Inseln beispielsweise konnte dieser Aspekt für den Fall kleiner Germaniumkonzentration (<10%) *ex situ* sehr schön belegt werden [Z8], während bei Konzentrationen um 30% ausgedehnte Inselketten spannungsinduziert durch subsequentes Anlagern immer weiterer Inseln an eine bereits bestehende Formation entstehen, ohne dass sich ein Benetzungsschicht nachweisen ließ [E17]. Mit dem vorgeschlagenen Experiment hat man nun aber auch einen *in situ* Zugang zu diesen strukturellen Änderungen. Ein weiterer Aspekt wird sich mit den Ursachen einer limitierten und hauptsächlich von der eingestellten Konzentration, aber auch von den konkreten Wachstumsbedingungen wie beispielsweise der Abkühlrate abhängigen Inselgröße beschäftigen. Hierzu wurden von uns u.a. *ex situ* Untersuchungen ([E5], siehe auch Kap. 0) durchgeführt, die im Falle eines sehr schnellen Abkühlens überraschenderweise zu Inseln führt, die bei konstanter Germaniumkonzentration um mehr als den Faktor zwei kleiner ausfallen, als primär aus dem Germaniumgehalt respektive der Gitterfehlpassung folgen würde.

Parallel zur geplanten *in situ* Analytik soll der Einfluss künstlich erzeugter bzw. selbstorganisierter Vorstrukturierungen des Substrates auf die Inselformation untersucht werden. Denkbar ist hier zum einen eine gezielte Untersättigung der Schmelze, um lokale Rücklösung des Substrates zu initiieren, zum anderen periodische Vorstrukturierung durch lithographische Techniken.

Direkte analytische Verfahren

Höchstaflösende Transmissionselektronenmikroskopie (Dr. P. Werner, MPI) liefert als *ex situ* Analytik in einer komplementären Weise zusätzliche Informationen zur chemischen Komposition und zur Deformationsverteilung in den gewachsenen Strukturen bzw. an den Grenzflächen. Die beiden experimentellen Methoden werden durch numerische Berechnungen (Finite Elemente Methode) zum Deformationszustand während des Wachstums ergänzt. Der Dynamik des Deformationsfeldes kommt eine besondere Bedeutung beim Verständnis des Wachstums zu, stellt sie doch die treibende Kraft in der wachstumskinetisch kaum limitierten Flüssigphasenepitaxie dar. Andererseits bildet das 3-dimensionale Deformationsfeld den Input für die Streurechnungen der diffusen Streuintensität.

Eine bereits bestehende [E2,E4,E5,E10] Kooperation mit dem Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften (IZM) soll auch im Rahmen dieses Projektes fortgesetzt werden. Die am IZM etablierten Methoden wie hochauflösende Rasterelektronen- und Atomkraftmikroskopie (in Hinblick auf zusätzliche Informationen zur Morphologie und chemischen Zusammensetzung), aber auch Mikro-Raman (für eine Deformations- und Kompositionsanalyse in den Nanostrukturen) ergänzen in einer ganz ausgezeichneten Weise die eingesetzten analytischen Techniken.

Literatur

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der Ziffer gekennzeichnet.

[1] H.Reichert, O.Klein, H.Dosch, M.Denk, V.Honkimäki, T.Lippmann, G.Reiter

- Nature **408**, 839 (2000)
- [2] W.J.Huisman, J.F.Peters, M.J.Zwanenburg, S.A..deVries, T.E.Derry, D.Abernathy, J.F.van der Veen, Nature **390**, 379 (1997)
- [3] S.Arai, S.Tsukimoto, H.Miyai, H.Saka, Jour. Electron Microscopy **48**, 317 (1999)
- [4] S.Arai, S.Tsukimoto, S.Muto, H.Saka, Microscopy and Microanalysis **6**, 358 (2000)
- [5] T.Motooka, K.Nishihira, R.Oshima, H.Nishizawa, F.Hori
Phys. Rev. B **65**, 081304(R) (2002)
- [6] K.Fujiwara, K.Nakajima, T.Ujihara, N.Usami, G.Sazaki, H.Hasegawa, S.Mizoguchi, K.Nakajima, Jour. Cryst. Growth **243**, 275 (2002)
- [7] H.Nishizawa, F.Hori, R.Oshima, Jap. Jour. Appl. Phys. Part 1, **42** 5A, 2805-09 (2002)
- [8] W.Dorsch, B.Steiner, M.Albrecht, H.P.Strunk, H.Wawra, G.Wagner
Jour. Cryst. Growth **183** 3, 305 (1998)
- [9] W.Dorsch, H.P.Strunk, H.Wawra, G.Wagner, J.Groenen, R.Charles
Appl. Phys. Lett. **72**, 179 (1998)
- [E1] M.Schmidbauer, Sh.Seydmohamadi, D.Grigoriev, Zh.M.Wang, Yu.I.Mazur, P.Schäfer, M.Hanke, R. Köhler, G.J. Salamo
Phys. Rev. Lett., in press (2006)
- [E2] M.Hanke, T.Boeck, A.-K.Gerlitzke, F.Syrowatka, F.Heyroth
Appl. Phys. Lett. **88** (2006), in press, issue 13-Feb-2006
- [E3] M.Hanke, T.Boeck
Physica E, in press (2006),
- [E4] M.Hanke, T.Boeck, A.-K.Gerlitzke, F.Syrowatka, F.Heyroth
Appl. Phys. Lett. **86**, 223109 (2005)
- [E5] M.Hanke, T.Boeck, A.-K.Gerlitzke, F.Syrowatka, F.Heyroth, R.Köhler
Appl. Phys. Lett. **86**, 142101 (2005)
- [E6] M.Schmidbauer, M.Hanke, R.Köhler
Phys. Rev. B **71**, 115323 (2005)
- [E7] M.Schmidbauer, D.Grigoriev, M.Hanke, P.Schäfer, T.Wiebach, R.Köhler
Phys. Rev. B **71**, 115324 (2005)
- [E8] M.Hanke, D.Grigoriev, M.Schmidbauer, P.Schäfer, R.Köhler, R.Sellin, U.Pohl, D.Bimberg
Appl. Phys. Lett. **85**, 3062 (2004)
- [E9] M.Hanke, M.Schmidbauer, R.Köhler
Jour. Appl. Phys. **96**, 1959 (2004)
- [E10] M.Hanke, M.Schmidbauer, R.Köhler, F.Syrowatka, A.-K.Gerlitzke, T.Boeck
Appl. Phys. Lett. **84**, 5228 (2004)
- [E11] M.Hanke, M.Schmidbauer, D.Grigoriev, R.Köhler
Jour. Appl. Phys. **96**, 1447 (2004)
- [E12] M.Hanke, M.Schmidbauer, D.Grigoriev, H.Raidt, P.Schäfer, R.Köhler, A.Gerlitzke, H.Wawra
Phys. Rev. B **69**, 075317 (2004)
- [E13] R.Köhler, D.Grigoriev, M.Hanke, M.Schmidbauer, P.Schäfer, S.Besedin, U.W. Pohl, R.L.Sellin, D.Bimberg, N.D.Zakharov, P.Werner
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **794** 165 (2004)
- [E14] M.Hanke, D.Grigoriev, M.Schmidbauer, P.Schäfer, R.Köhler, U.W.Pohl, R.L.Sellin, D.Bimberg, N.D.Zakharov, P.Werner
Physica E **21**, 2-4, 684-688 (2004)
- [E15] M.Hanke, M.Schmidbauer, R.Köhler, H.Kirmse, M.Pristovsek
Jour. Appl. Phys. **95**, 1736 (2004)
- [E16] R.Otto, A.Tham, I.Häusler, W.Neumann, R.Köhler, M.Hanke, H.Wawra, H.P.Strunk
Proc. of 13th European Microscopy Congress 2004, Antwerpen Vol. **2** (2004)

- [E17] M.Hanke, H.Raidt, R.Köhler, H.Wawra
Appl. Phys. Lett. **83**, 4927 (2003)
- [E18] D.Grigoriev, M.Hanke, M.Schmidbauer, P.Schäfer, O.Konovalov, R.Köhler
J. Phys. D, Appl. Phys. **36**, A225 (2003)
- [E19] M.Hanke, D.Grigoriev, M.Schmidbauer, P.Schäfer, R.Köhler, U.W.Pohl, R.L.Sellin,
D.Bimberg, N.D.Zakharov, P.Werner
MSS11 Conf. Proc., Nara (Japan), PA54, p.113 (2003)
- [E20] M.Hanke, D.Grigoriev, M.Schmidbauer, P.Schäfer, R.Köhler, R.L.Sellin, U.W.Pohl,
D.Bimberg
IPRM 2003 Conf. Proc., Santa Barbara (USA), IEEE Catalog Number: 03CE57413, p.55
(2003)

4. Beantragte Mittel

Personalbedarf

1 Doktorandenstelle ½ BAT-O IIa
1 studentische Hilfskraft 2500 Euro / Jahr

Wissenschaftliche Geräte

Verbrauchsmittel

Die folgenden Tabelle faßt eine Abschätzung der benötigten Verbrauchsmittel für zwei Jahre zusammen.

Graphitteile für Halterung in Experimentierkammer (Graphit und Graphitwerkzeuge, Dipl.-Ing. Friedrich Zipser) 23 (Einbau in den Untersuchungssofen)	2.500
Siliziumwafer und Anfertigung div. dünner Si-Substrate ²⁴	3.350
Reinstmetalle ²⁵ (Bi, In, Ga)	700
Reinstgase (E3, N ₂)	750
Reinstchemikalien (HCl, HNO ₃ , HF, Ethanol)	500
Laborhilfsmaterial	250
Chemisorp, Reinstwasserfilter	200
div. Bürobedarf	250
Festplatte als portables Speichermedium für Datentransfer	100
Summe Verbrauchsmaterial	8.600,00 €
16 % Mehrwertsteuer	1.376,00 €
Summe Verbrauchsmaterial	9.976,00 €

Reisemittel

2000 € pro Jahr (1 nationale Tagung, eine internationale Tagung: MRS Fall Meeting USA)

23 Nach mündlicher Absprache mit der Firma Zipser, Graphit und Graphitwerkzeuge Dipl.-Ing Friedrich Zipser, Vorstadtstrasse 75, D-73614 Schorndorf, Tel.: 07181/64013

24 Die Siliziumsubstrate sollen z.T. am Institut für Kristallzüchtung, Berlin nachgedünnt werden.

25 Die Abscheidung reiner Epitaxieschichten macht die Verwendung reiner Ausgangsmaterialien und Chemikalien erforderlich. Unkontrollierte Verunreinigungen haben einen wesentlichen Einfluss auf Wachstumskinetik und müssen deshalb unter allen Umständen ausgeschlossen werden.

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

MLU Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, Fachgruppe Festkörperanalytik

Prof. Dr. Hans-Reiner Höche	Fachgruppenleiter
Dr. Michael Hanke	wiss. Assistent
Dr. Christian Eisenschmidt	wiss. Mitarbeiter
Dipl.-Phys. Steffi Deiter	Doktorandin
Danilo Bornschein	Diplomand
Katrin Lehmann	physikalisch-technische Assistentin
Petra Schmöller	Sekretärin

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb des Exzellenzclusters

Neben den lokalen Partnern in Halle bestehen in Bezug auf das vorliegende Projekt enge Kooperationen mit

- Prof. R. Köhler (HU Berlin, Institut für Physik)
- Dr. T. Boeck (Institut für Kristallzüchtung, Berlin)

Arbeiten im Ausland und Kooperation mit ausländischen Partnern

Was die eigentliche *in situ* Analytik betrifft, so ist man - abgesehen von Voruntersuchungen, die im hauseigenen Röntgenlabor der MLU durchgeführt werden können - auf hochbrillante Strahlungsquellen angewiesen, wobei sich zwei europäische Standorte aufgrund ihrer technischen Parameter ganz besonders anbieten. Zum einen sollen Experimente am Deutschen Elektronensynchrotron (Hasylab) am DESY in Hamburg durchgeführt werden. Zum anderen sind aber auch Untersuchungen am European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble, Frankreich geplant.

Apparative Ausstattung

a) MLU Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, Fachgruppe Kristallphysik

- 1 kommerzielles hochauflösendes Dreikristalldiffraktometer (D8 - mit konfokaler Goebel-Optik (Fa. Bruker AXS)
- 1 kommerzielles Diffraktometer D5000 (Fa. Siemens) / Stehanode
- 1 hochauflösendes Dreikristalldiffraktometer (Fa. Huber) / Rigaku-Drehanode
- 1 Laue-Messplatz

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

Das Projekt versteht sich als Teil der „Nano-Charakterisierung“ und gliedert sich in den grundlagenorientierten Teil des Exzellenzclusters „Nanostrukturierte Materialien“, wenngleich auch von applikativer Seite ein generelles Interesse an dieser Thematik besteht [E5].

Inhaltlich zielt das Projekt auf ein vertieftes Verständnis der Selbstorganisationsmechanismen niedrigdimensionaler Halbleiterstrukturen. Die komplementäre Herangehensweise von diffuser Röntgenstreuung und direkten Verfahren erfordert eine enge Kooperation mit Herrn Dr. P. Werner (NW1) vom MPI Halle (höchstauflösender Transmissionselektronenmikroskopie zur Aufklärung struktureller Änderungen) sowie Herrn PD Dr. H. Leipner vom Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften (hochauflösende Rasterelektronen- und Atomkraftmikroskopie, Mikro-Raman). Zu beiden Gruppen bestehen bereits zahlreiche Anknüpfungspunkte [E2-E5, E10, E13, E14, E19]. Die in der Fachgruppe Festkörperanalytik etablierte Charakterisierungstechnik der diffusen Röntgenstreuung mit Synchrotronstrahlung und die Berechnung mechanischer

Deformationszustände lässt sich über die in diesem Antrag konkret angesprochene Applikation auch auf die im RT II (NW1, NW2) relevanten Nanostrukturen in Hinblick auf spannungsinduzierte Selbstorganisationsphänomene anwenden.

Die *International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures* trägt in Kooperation mit dem Fachbereich Physik der MLU und dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik darüber hinaus in hohem Maße zu einer forschungsnahen Doktorandenausbildung in Halle bei, wobei sich unser gemeinsames Teilprojekt B2 (Leipner, Hanke) speziell der strukturellen Charakterisierung von nanoskopischen Objekten mittels diffuser Röntgenstreuung und EELS widmet.

7. Erklärungen zum Antrag

Ein Antrag auf Förderung des vorgelegten Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn ich einen solchen Antrag stelle, werde ich das MK unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschrift

Michael Hanke

Halle, den 02.02.2006

Teilprojekt NW4

„Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation“

Projektleiter:
Joachim Ulrich
und
Matthew J. Jones
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1 Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1 Antragsteller

Name:	Joachim Ulrich, Prof. Dr.-Ing. habil.
Dienststellung:	Universitätsprofessor
Geburtsdatum:	05.05.1951
Nationalität:	deutsch
Institut:	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Institut Thermische Verfahrenstechnik
Dienstadresse	Hoher Weg 7 06120 Halle
Telefon:	(0345) 5528-401
Telefax:	(0345) 5527-358
Email:	joachim.ulrich@iw.uni-halle.de
Privatadresse:	Hoher Weg 22, 06120 Halle, Tel. (0345) 5511601
Name:	Matthew J. Jones, Dr.
Dienststellung:	Wiss. Mitarbeiter
Geburtsdatum:	06.08.1967

Nationalität: britisch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich
Ingenieurwissenschaften, Institut Thermische Verfahrenstechnik
Dienstadresse Hoher Weg 7
06120 Halle
Telefon: (0345) 5528-403
Telefax: (0345) 5527-358
Email: matthew.jones@iw.uni-halle.de
Privatadresse: Kleine Ulrichstraße 36, 06108 Halle, Tel. (0345) 6787538

1.2 Thema

Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation

1.3 Kennwort

Nano-Röhren

1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Technische Kristallisation / Verfahrenstechnik

1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6 Antragszeitraum

1.6.2006 bis 31.5.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

Gefördert seit 1.6.2005

1.8 Zusammenfassung

Kristalline Nano-Röhren können erzeugt werden aus sich umwandelnden Solvatkristallen unter Abgabe der eingeschlossenen Kristallflüssigkeit (z. B. wenn diese wie im Falle von Hydraten ihr Wasser an ein Lösungsmittel abgeben, welches eine deutlich geringe Löslichkeit für den kristallinen Stoff aufweist als das Wasser). Diese Nano-Röhren, optisch (mit dem Mikroskop) nur als Nadeln wahrzunehmen, wachsen 1. kristallin, 2. bis zu vier Zehnerpotenzen schneller als „normales“ Kristallwachstum des Stoffes und 3. in Richtung eines Mediums, in dem definitiv zuvor keine Übersättigung zum Wachstum der Nadeln vorliegt. Die Ziele des Projektes sind **primär** die Applikationen der Nano-Röhren im pharmazeutischen Bereich hinsichtlich des reproduzierbaren Herstellens von „Nanocontainern“ mit benötigten Eigenschaften zu prüfen und **sekundär** die physikalische begründete Modellierung zum Einstellen der gewünschten Nano-Röhren-Strukturen.

Des weiteren sind Fallstudien geplant, um Erkenntnisse für die Produktion von Nano-Röhren zu gewinnen. Damit verbunden gilt es auch Anwendungsgebiete für die Nano-Röhren zu schaffen. Eine Möglichkeit ist es den Innendurchmesser der Röhren weiter zu verringern um diese noch gezielter im medizinischen Bereich einsetzen zu können (z. B. Langzeitdosierung von Medikamenten in vivo (tägliche Injektionen vermeiden (Insulin, andere Hormone)) oder an direkt benötigten Wirkorten (Wundstellen)).

2 Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Stoffe, die in der Lage sind, unterschiedliche Mengen Lösungsmittel (Solvate) oder Wasser (Hydrate) in das Kristallgitter einzubauen werden häufig als Pseudopolymorphe bezeichnet. In der Literatur werden einige Beispiele für Phasentransformationen aufgezeigt, die oft in nadelähnlichen Kristallen resultieren [1, 2, 3, 4, 5].

Die einzelnen Phasen der Solvate sind im Vergleich zu „echten“ Polymorphen chemisch nicht identisch. Phasentransformationen entstehen, wenn sich die thermodynamischen Bedingungen, wie Temperatur, Druck oder das Lösungsmittel („solvent mediated phase transformation“ [6]) ändern. Die Phasentransformationen können einen erwünschten aber auch unerwünschten Effekt auf den industriellen Prozess oder das Produkt haben. An dieser Stelle wäre es nun interessant und wichtig die Phasentransformationen voraussagen zu können. Die Stabilität von Produkten ist ebenso bedeutsam für die Lagerungsbedingungen (Haltbarkeit). Die Solvate müssen stabil sein und im Fall der Lagerung muss diese Stabilität für einen gegebenen Zeitraum gewährleistet werden. Sluis et al. [4] zeigten 1986 hohle Calciumsulfat Nadeln, die sich bei der Zugabe von Calciumdihydrogenphosphat mit Schwefelsäure in konzentrierte Phosphorsäure bildeten. Bei Erhöhung der Sulfatkonzentration entstanden lange dünne hohle Nadeln. Mit geringerer Sulfatkonzentration lagen die Nadeln als Aggregate vor.

Aus der Literatur sind weitere Arbeiten bekannt, die ebenfalls den Nachweis der Erzeugbarkeit von Nano-Röhren aus Lösungen aufzeigen [2, 3, 5]. Mallet et al. [2, 3] beschrieben 2002 und 2004 die Umwandlung des Solvates Dexamethason Acetat • Dimethyl Sulfoxid zum Sesquihydrat in Wasser. Sie beobachteten das Wachstum von nadelförmigen Kristallen in Wasser. Mit einem Rasterelektronenmikroskop führten sie den Nachweis der Hohl-Nadel-Struktur (siehe Abbildung 1).

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Sie versuchten den Wachstumsmechanismus zu erklären, indem das Wasser durch Fehlstellen in die Solvatkristalle eindringt und somit das Kristallgitter zerstört wird. Durch den entstehenden inneren Druck wird gesättigte Lösung nach außen transportiert und hohle Nadeln entstehen. Warum oder wie der erste Ansatz zur Nadel entsteht, wird aber nicht diskutiert.

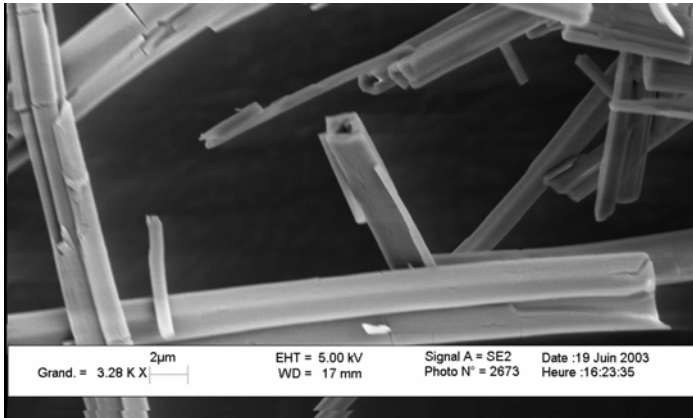


Abb. 1: REM Aufnahme von Dexamethason Acetat Sesquihydrat Nadeln [3].

Takiguchi et al. [5] zeigten 2004 Rasterelektronenmikroskopaufnahmen von hohlen Calciumcarbonat Nadelkristallen. Für dieses Experiment wurden zwei Lösungen, Natriumcarbonat und Calciumchlorid, in einem doppelwandigen Glasbehälter durch eine Kationenaustauschmembran getrennt. Die Calciumionen diffundierten durch die Membran und reagierten mit den Carbonationen zu hohlen, polykristallinen Calciumcarbonatnadeln (siehe Abbildung 2).

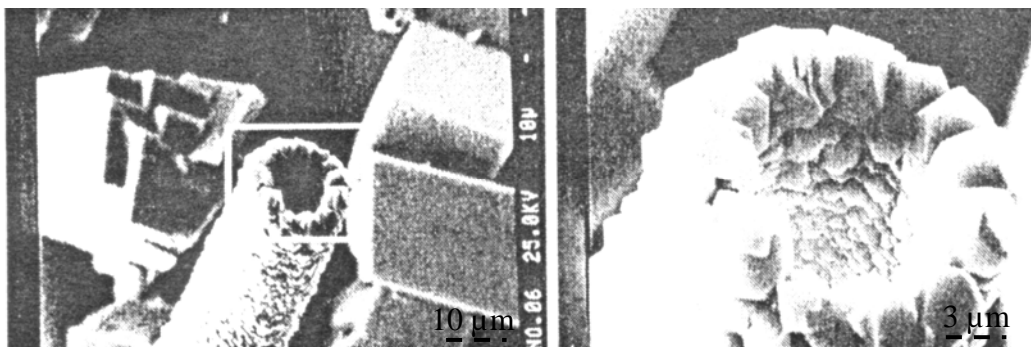


Abb. 2: REM Aufnahmen von hohlen Calciumcarbonat Röhren [5].

2.2 Eigene Vorarbeiten

Das Entstehen von Nadeln bei der Umwandlung von Hydraten (Solvaten, die Wasser in das Kristallgitter eingebaut haben) konnte in eigenen Arbeiten bereits seit 1999 gezeigt werden [E7, E8, E9, E10, E11, E12]. Die Problematik der Umwandlung von pseudopolymorphen, kristallinen Phasen mit der Vorhersage bzw. Beeinflussung und Bestimmung ihrer Umwandlungspunkte wird ebenfalls seit einer Reihe von Jahren bearbeitet [E13]. Aus dem Arbeitsfeld sind schon 4 Dissertationen [E14; E15; E16; E17] hervorgegangen.

Nordhoff et al. [E11] untersuchten die durch Lösungsmittel hervorgerufene Phasentransformationen von einigen Hydraten wie zum Beispiel Natrium-2-Ketogulonsäure (NaKGA) Monohydrat, Natriumsulfat Dekahydrat und Bariumchlorid Dihydrat. Die einzelnen Kristalle wurden in Methanol gegeben und die Bildung von Nadelkristallen konnte während der Dehydratation beobachtet werden. Das Wachstum der Nadeln, welches oft durch eine Phasentransformation hervorgerufen wird und mit schnellem Wachstum erfolgt, überschreitet das Kristallwachstum von organischen oder anorganischen Kristallen aus Lösungen in industriellen Kristallisationsprozessen (im Bereich von 10^{-9} bis 10^{-7} ms^{-1}) um ein Vielfaches [18]. Bechtloff et al. [E9], Dette et al. [E19, E20] und Jones et al. [E21] zeigten im Vergleich dazu ein sehr schnelles Wachstum von Natrium-2-Ketogulonsäure Monohydrat Nadeln (im Bereich von 10^{-5} bis 10^{-4} ms^{-1}) in ruhender Methanolumgebung. Das Nadelwachstum war für eine gerührte Suspension noch schneller (10^{-3} bis 10^{-4} ms^{-1}) und „augenblicklich“ zu erkennen. Dieses schnelle Nadelwachstum ist interessant (und liefert das Potential die Dimensionen von Kristallisatoren zu reduzieren), aber nicht überraschend. Es konnte in der Literatur beobachtet werden, dass das Wachstum von kristallinen Nadeln die herkömmlichen Wachstumsraten [18] um mehrere Größenordnungen übersteigt [E9, E14, E19, E20, 22, E21, 1, 3, E11]. Eine ausreichende Erklärung für das schnelle Nadelwachstum ist aber bis jetzt noch nicht vorhanden. Die ersten Ansätze / Hypothesen finden sich in Mallet et al. [3], Dette et al. [E19] und Jones et al. [E21].

In Abbildung 3 sind NaKGA Kristalle (Hydrate) vor, während und nach der Umwandlung (Abgabe von Hydratwasser) und die resultierenden Nadeln zu sehen. Es sind um 2-4 Zehnerpotenzen schnellere Wachstumsgeschwindigkeiten der Nadeln gegenüber den Wachstumsgeschwindigkeiten des „normalen“ (durchschnittlichen) Kristallwachstums (Industrie) zu erkennen.

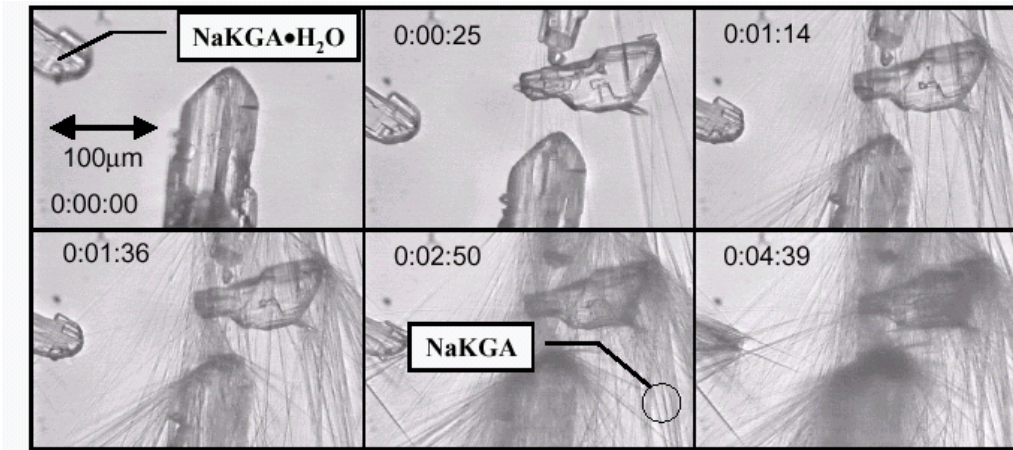
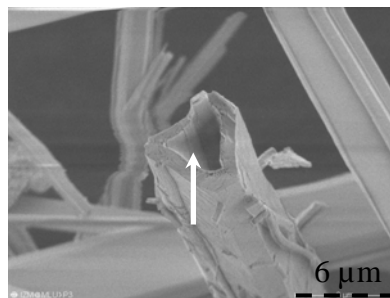
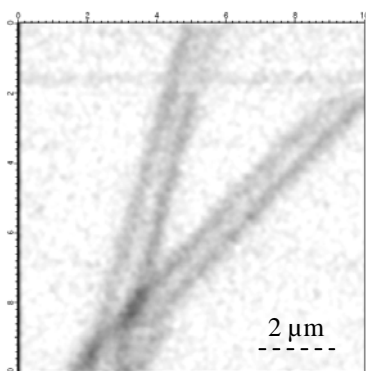


Abb. 3: Nadelwachstum bei der Umwandlung von NaKGA in Methanol [E9].

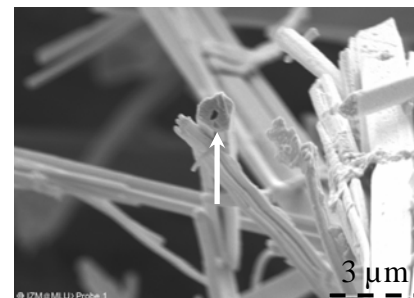
Weiterhin wurde durch die konfokale Fluoreszenzmikroskopie (Arbeitsgruppe Prof. Hübner) und mittels eines Rasterelektronenmikroskops der Nachweis der Hohl-Nadel-Struktur (siehe Abbildung 4 und 5) geführt.

Es konnten hohle kristalline Nadeln mit unterschiedlichen äquivalenten Innendurchmesser (hohle Nadeln weisen selten Kreisöffnungen auf, deshalb wurde die Öffnungsfläche auf einen Kreis normiert, um daraus den äquivalenten Innendurchmesser berechnen zu können), wie in Abbildung 5 zu sehen ist, bestimmt werden.

Mittels Röntgenbeugung konnte der Nachweis für die Kristallinität der NaKGA-Anhydrat Nadeln geführt werden (siehe Abbildung 6) [E19, E20, E21].



(a)



(b)

Abb. 4: NaKGA-Anhydrat Nadeln, Aufnahme mit einem konfokalen Fluoreszenzmikroskop.

Abb. 5: REM-Aufnahmen hohler NaKGA-Anhydrat Nadeln (äquivalenter Innendurchmesser (a) 4,3 µm und (b) 300 nm).

Halbleitende Nanodrähte (NW)

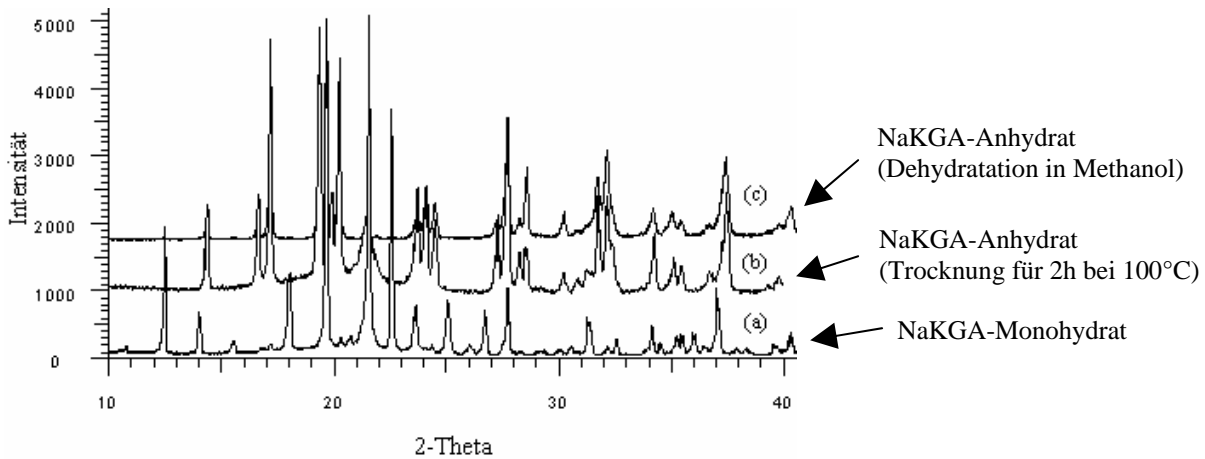


Abb. 6: Röntgendaten von (a) Natrium-2-Ketogulonsäure Monohydrat und (b+c) Natrium-2-Ketogulonsäure Anhydrat (Nachweis der Kristallinität), (b) Trocknung der Monohydratkristalle bei 100 °C für 2 h und (c) Dehydratation der Monohydratkristalle in Methanol.

Mit dem Nachweis der hohlen NaKGA-Anhydrat Nadeln konnte ein einfacher Wachstumsmechanismus (siehe Abbildung 7) für das schnelle Wachstum dieser Nadeln in ein Gebiet ohne Übersättigung gezeigt werden. Die Monohydratkristalle werden in Methanol gegeben und aufgrund der hohen Affinität zwischen Wasser und Methanol wird das Kristallgitter zerstört – Kristallwasser trennt sich ab. Gesättigte wässrige Lösung entsteht, wobei das Wasser wiederum sehr schnell in das Methanol diffundiert (Affinität) und das Anhydrat wegen seiner Unlöslichkeit in Methanol auskristallisiert. Somit bildet sich eine erste Stelle mit Anhydrat an dem Monohydratkristall (der dann weiter zerfällt). Da nun mehr und mehr gesättigte wässrige Lösung entsteht und weiter eine starke Affinität zwischen Wasser und Methanol vorherrscht wird diese Lösung durch Poren nach außen transportiert. Bei Kontakt mit Methanol diffundiert das Wasser in die Methanollösung und die jetzt übersättigte Lösung kristallisiert am Porenrand aus. So lagert sich kontinuierlich Anhydrat- für Anhydratring übereinander und eine hohle Nadel wächst wie ein Schornstein in die Methanollösung.

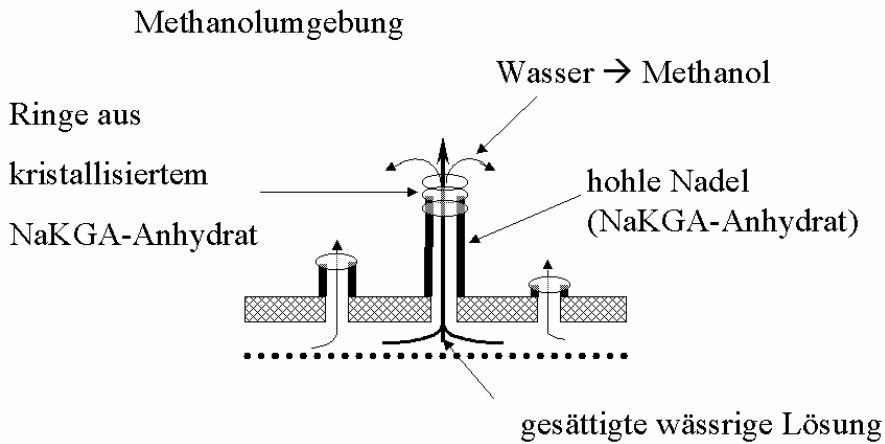


Abb. 7: Wachstumsmechanismus der NaKGA-Anhydrat Nadeln [E19].

Unter der Annahme des oben beschriebenen Modells zum Wachstumsmechanismus für NaKGA-Anhydrat Nadeln sollte es theoretisch für jedes Hydrat bzw. Solvat möglich sein mit Hilfe eines geeigneten Lösungsmittels eine Phasenumwandlung durchzuführen und somit hohle Nadeln zu erzeugen. In weiteren Experimenten konnte dies für die Hydrate, CaCl_2 Dihydrat und Na_2SO_4 Dekahydrat [E20] sowie D(+) Glucose Monohydrat, durch die Dehydratation in Methanol belegt werden. Der Nachweis wurde allerdings nur durch die konfokale Fluoreszenzmikroskopie geführt (siehe Abbildung 8).

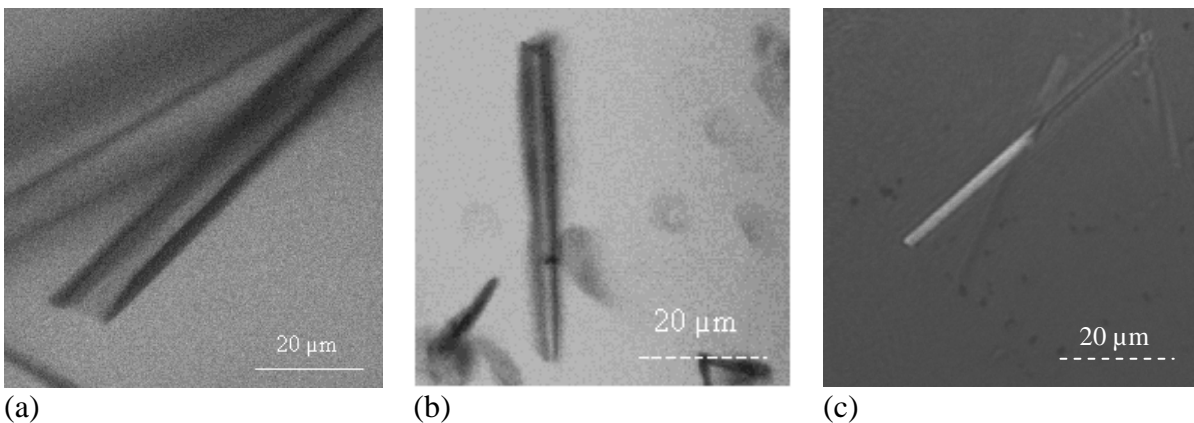


Abb. 8: Konfokale Fluoreszenzmikroskopieaufnahmen von (a) Calciumchlorid Nadeln, (b) Natriumsulfat Nadeln und (c) D(+) Glucose Nadeln.

Auch für die oben gezeigten Stoffe konnte wie für NaKGA der Nachweis der erfolgten Phasentransformation und der Kristallinität mittels Röntgenbeugung erbracht werden, wie in Abbildung 9 für D(+) Glucose zu sehen ist (Calciumchlorid und Natriumsulfat siehe [E20]).

Halbleitende Nanodrähte (NW)

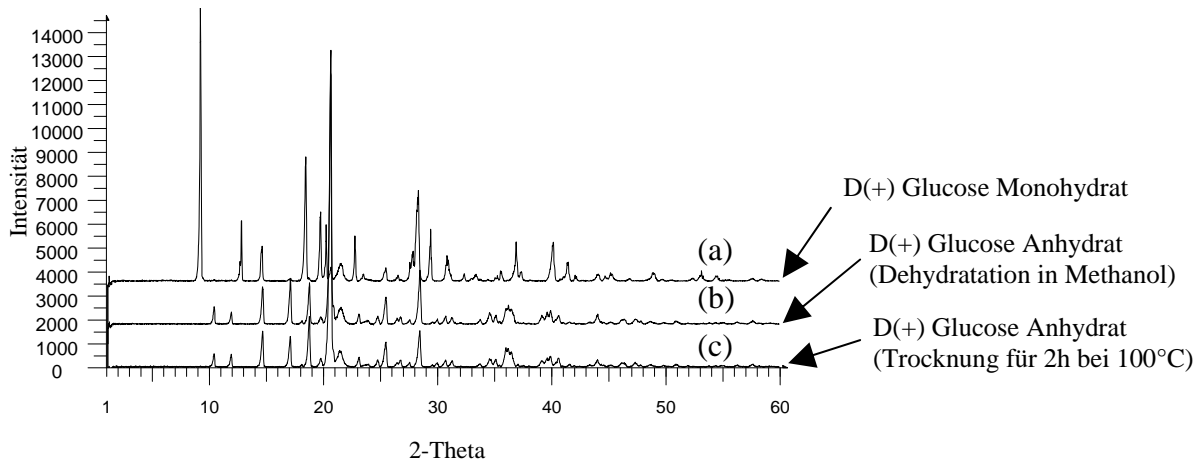


Abb. 9: Röntgendaten von (a) D(+)-Glucose Monohydrat und (b+c) D(+)-Glucose Anhydrat (Nachweis der Kristallinität), (b) Dehydratation der Monohydratkristalle in Methanol und (c) Trocknung der Monohydratkristalle bei 100 °C für 2 h.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt in Anbetracht der zahlreichen in der Literatur beschriebenen Beispiele [E7, E8, E9, E14, E10, E11, E12] für Natrium-2-Ketogulonsäure (NaKGA) Monohydrat, Natriumsulfat Dekahydrat oder Calciumchlorid Dihydrat.

Bechtloff et al. [E9] haben 2001 den Einfluss des Wassergehaltes in Methanol auf die Phasentransformation anhand von NaKGA beschrieben. Auf Grundlage dieser Ergebnisse wurden nun Analysen mit unterschiedlichen Wassergehalten in Methanol für Natrium-2-Ketogulonsäure durchgeführt. Es konnte eine Abhängigkeit zwischen dem Wassergehalt in Methanol und dem äquivalenten Innendurchmesser der hohlen kristallinen Nadeln festgestellt werden (siehe Abbildung 10).

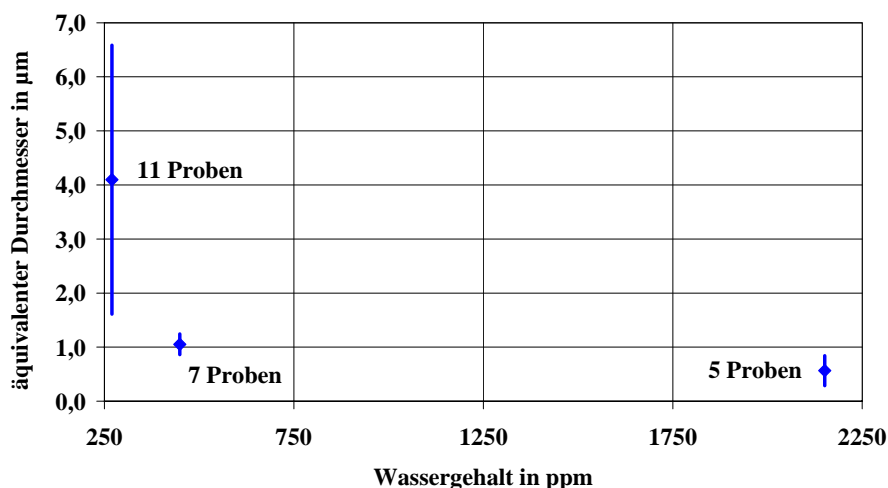


Abb. 10: Einfluss des Wassergehaltes in Methanol auf den äquivalenten Innendurchmesser der hohlen NaKGA Nadeln.

Es wurde festgestellt, dass mit steigendem Wassergehalt im Methanol der mittlere äquivalente Innendurchmesser von ca. 4 µm (Untersuchungen vor einem Jahr) auf ca. 500 nm (gegenwärtig)

Halbleitende Nanodrähte (NW)

gesenkt werden konnte (siehe Abbildung 10). Die theoretische Grenze des Wassergehaltes in Methanol für NaKGA Anhydrat Nadeln liegt bei ca. 1 Ma% und bietet somit noch Spielraum zur weiteren Durchmesser-Verkleinerung [E9]. Die kleinsten zum gegenwärtigen Zeitpunkt gemessenen äquivalenten Innendurchmesser betragen 300 nm (siehe Abbildung 5b). Dies würde nach Dersch et al. bedeuten, dass der Begriff „Nano-Röhren“ für die erzeugten hohlen Nadeln zurecht vergeben werden kann. Die Nanotechnologie findet schließlich im mesoskopischen Bereich statt (ca. 300 nm bis ca. 8 nm) [23] und es ist zu erwarten, dass es möglich ist noch weiter in diesen Bereich vorzustoßen (< 100 nm).

3 Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Das Ziel ist das kontrollierte, reproduzierbare und einstellbare Erzeugen von Nano-Röhren (Innendurchmesser < 100 nm) bzw. „Nanocontainern“ mit verschlossenen Enden. Diese Röhren sollen aus unterschiedlichem jedoch kristallinem Material und jeweils mit gewünschten Substanzen wie z. B. pharmazeutischen Wirkstoffen befüllt werden.

Nano-Röhren besitzen eine Fülle von potenziellen Anwendungsmöglichkeiten, zum Beispiel bei der Speicherung oder Separation von Gasen, Flüssigkeiten oder Partikelsuspensionen, Nanopipetten, in der Mikroelektronik (Nanokabel, Nanoschaltkreise), oder in der Medizin (nanostrukturiertes Gewebe, das Bakterien ausschließt oder lokal kontrolliert Medikamente bei der Wundbehandlung abgibt) [23].

Eine weitere Möglichkeit besteht darin verschlossene „Nanocontainer“ herzustellen, die Wirkstoffe (mit Langzeitwirkung) enthalten. Diese Speichermedien müssen einen Außendurchmesser von kleiner als $10\ \mu\text{m}$ aufweisen, um mit Hilfe einer Kanüle intravenös, intramuskulär oder subkutan injiziert werden zu können.

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). Diese Nadeln wachsen dabei in eine flüssige Phase hinein in der per se keine Übersättigung für das Wachstum der Nadeln vorliegt. Erklärbar ist dieses extrem schnelle Wachstum (wie beim dendritischen Wachsen oder Nadelwachstum) in den Gebieten nur dann, wenn die Nadeln Röhren sind. Der Nachweis ist geführt worden.

Bei den geplanten Arbeiten sollen primär verifizierbare, verschließ- und befüllbare Nano-Röhren erzeugt werden, die pharmazeutische Wirkstoffe enthalten. Hierfür müssen aber zunächst weitere Parameterstudien (Temperatur, Druck, Wassergehalt, pH-Wert, Konzentration, Lösungsmittel) anhand von Modellsubstanzen (z. B. Natrium-2-Ketogulonsäure (NaKGA)) durchgeführt werden.

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Aus diesen Parameterstudien soll dann über Modellierung ein allgemeingültiges Parameterfenster korreliert werden. Damit würde dann ein Werkzeug zur Verfügung stehen, mit dem eine stoffsystemunabhängige Vorhersage der zu erwarteten Dimensionen der Hohl-Nadel-Struktur getätigt werden kann. Dadurch würde die Produktion der „Nanocontainer“ vereinfacht und abschätzbar werden (weg von „trial and error“). Ebenso wäre dann die Möglichkeit gegeben die Nano-Röhren weiter gezielt zu beeinflussen, wie Innendurchmesser, Außendurchmesser oder das Verschließen der hohlen Nadeln, für eine potenzielle Anwendung als „Drug-Delivery System“ für pharmazeutische Wirkstoffe (Medikamente / Hormone). Als potentielle Wirkstoffe werden Diclofenac (ein nichtsteroidales Antirheumatikum) und Desmopressin (ein Peptid, dass nicht oral appliziert werden kann) vorgeschlagen.

3.2 Arbeitsprogramm und Zeitplan

Im Rahmen experimenteller Arbeiten soll zunächst weiter die Modellsubstanz Natrium-2-Ketogulonsäure (NaKGA) unter Parametervariation untersucht werden. Hierfür sollen:

1. Wassergehalt in Methanol,
2. Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel sowie
3. Temperatur, Druck und pH-Wert

näher betrachtet werden.

1. Wassergehalt in Methanol

Es konnte durch Bechtloff et al. [E9] und in eigenen Experimenten (siehe Abbildung 10) der Einfluss des Wassergehaltes in Methanol am Beispiel von NaKGA gezeigt werden. Der äquivalente

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Innendurchmesser wurde durch die Erhöhung des Wasseranteils in Methanol bis zum jetzigen Zeitpunkt um ca. 88% (von ca. 4,1 μm auf ca. 500 nm) gesenkt. Das Potenzial der Innendurchmesserverringerng ist aber noch nicht ausgeschöpft. Der Wassergehalt kann noch stärker erhöht werden (von ca. 2000 ppm auf ca. 1 Ma%), somit kann der Innendurchmesser erheblich verkleinert werden. Ein weiterer Effekt lag in der Reduzierung der Wachstumsgeschwindigkeit bei steigendem Wassergehalt.

2. Lösungsmittelvariation

Nordhoff [E15] zeigte, dass die Dehydratation in unterschiedlichen Lösungsmitteln (Ethanol, Aceton, Benzol] mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ablaufen kann. Das heißt, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der Nadeln durch die Auswahl bzw. Anpassung bestimmter Lösungsmittel bzw. Lösemittelgemische reduziert bzw. eingestellt werden kann, was wiederum die Reduzierung des Innendurchmessers erlaubt.

3. Temperatur, Druck und pH-Wert

Die Variation der Temperatur oder des Druckes wurde bis jetzt noch nicht untersucht. Nach dem Prinzip des kleinsten Zwanges ist zu erwarten, dass eine Druckverringerng oder Temperaturerhöhung die Dehydratation begünstigt, hierbei gilt es aber die Stabilitätsbereiche der Hydratstufen zu beachten. Durch pH-Wertänderung ist davon auszugehen, dass es möglich ist die Größe der Nadeln zu beeinflussen, wie Avci et al. [24] in ihrer Arbeit zeigen konnten.

Aufgrund der gewonnenen Daten aus dem Screening der einzelnen o. g. Einflussgrößen soll ein Parameterfenster für eine allgemeingültige Beschreibung / Korrelation erstellt werden. Diese Korrelation ist erforderlich um „Nanocontainer“ mit Arzneistoffen (mit Langzeitwirkung) für die Medizin / Pharmazie zu produzieren. Der Bedarf ist vorhanden, da einige Medikamente nur parenteral (intravenös, intramuskulär oder subkutan) verabreicht werden dürfen. Zu diesen gehört zum Beispiel Desmopressin.

Desmopressin ist ein Peptid, welches im Magen-Darm-Trakt hydrolysiert wird und deswegen nicht oral appliziert werden kann. Mögliche Arten der Applikation bei Desmopressin sind heutzutage parenteral oder nasal [25]. Die täglichen Injektionen (Kosten für Verbrauchsmaterial, „Schmerzen“

Halbleitende Nanodrähte (NW)

usw.) können durch eine Langzeit-Retardierung umgangen werden. Dies soll durch die Speicherung der Medikamente in sogenannten „Nanocontainern“ (verschließbare Nano-Röhren) erfolgen.

Durch die Retardierung könnten auch gefährliche, kurzzeitig hohe Konzentrationen von Wirkstoffen im Blut verhindert und eine lange Wirkung des Arzneistoffes erreicht werden. Ein weiterer Favorit für die Langzeit-Retardierung wäre Diclofenac.

Diclofenac ist ein nichtsteroidales Antirheumatikum. Der Wirkstoff wirkt gegen Schmerz, Entzündung und Fieber. Der Arzneistoff wird im Körper schnell abgebaut und es wäre daher sinnvoll diesen als Retardarzneimittel mit Langzeitwirkung einsetzen zu können [25]. Durch die Injektion der „Nanocontainer“, direkt an der Wundstelle (Schmerz oder Entzündung), könnte die tägliche Oralaufnahme umgangen werden.

Nach dem Aufstellen der allgemeingültigen Korrelation müssen geeignete, das heißt in vivo verträgliche und retarde, Coatingmaterialien (Solvate) mit bestimmter Auflösungsgeschwindigkeit und Bioverfügbarkeit ausgewählt werden. Diese Coatingmaterialien müssen Solvate sein.

Experimente in Bezug auf Befüllen, Verschließen, Wechselwirkungen zwischen dem Coatingmaterial und dem Arzneistoff (Prof. Mäder) und Freisetzungs- / Auflösungsuntersuchungen (Prof. Neubert) sind durchzuführen. Die Analyse der Innendurchmesser wird weiterhin mit einem konfokalen Fluoreszenz- (Prof. Hübner) und Rasterelektronenmikroskop (REM) (Dr. Werner / Prof. Gösele) stattfinden. Für eine genauere Bestimmung der Innendurchmesser wird die Untersuchung mit dem REM präferiert.

	01.06.06	01.01.07 2. Jahr	01.07.07	01.01.08. 3. Jahr	01.06.08 4. Jahr
Aktivität					
1	I				
2	I				
3		I			
4		I			
5					
6			I		
7					

Das Vorgehen und die eingesetzten Methoden ergeben sich zwangsläufig aus den im Balkenplan dargestellten Arbeitsschritten.

- zu:
1. Literaturstudie
Zu Anfang stand eine intensive Literaturstudie zu Nano-Röhren, Solvaten und auch geeigneten Chemikalien an (1. Jahr). Weitere Literaturstudien sind erforderlich und werden dementsprechend kontinuierlich fortgeführt.
 2. Erzeugen von verifizierbaren, verschließ- und befüllbaren Nano-Röhren.
Als Modellsubstanz dient Natrium-2-Ketogulonsäure. Die Herstellung von verschließ- und befüllbaren Nano-Röhren soll später unter Punkt 4 und 5 für ausgewählte Coatingmaterialien reproduziert werden.
 3. Modellentwicklung (Festlegung des Parameterfensters)
Stoffübertragung und Kristallwachstumsmodelle werden anhand von Fallstudien untersucht.
Für Fallstudien könnten die Hydrate Calciumchlorid Dihydrat, Natriumsulfat Dekahydrat, Bariumchlorid Dihydrat oder D(+) Glucose Monohydrat eingesetzt werden. Auch bei diesen Stoffsystemen konnte schon ein schnelles Nadelwachstum gezeigt werden. Der Nachweis, dass die Nadeln hohl sind steht jedoch noch aus. Für benannte Fallstudien ist es natürlich noch notwendig den Nachweis der Kristallinität und der sich bildenden hohlen Nadeln zu führen. Hierfür stehen die Analysemethoden der Röntgenbeugung, Rasterelektronenmikroskopie und auch konfokalen Fluoreszenzmikroskopie zur Verfügung. Das gefundene Modell muss mit den bekannten Kristallwachstumsmodellen in Übereinstimmung gebracht werden.
 4. 1. Fallstudie (Coatingmaterial 1) (a) Erzeugung der hohlen Nadeln, (b) befüllen mit verschiedenen Wirkstoffen (Diclofenac und Desmopressin) und verschließen der „Nanocontainer“ (c) Untersuchung des Auflösungs-, Freisetzungs- und Wechselwirkungsverhaltens.
 5. 2. Fallstudie (Coatingmaterial 2) (a) Erzeugung der hohlen Nadeln, (b) befüllen mit verschiedenen Wirkstoffen (Diclofenac und Desmopressin) und verschließen der „Nanocontainer“ (c) Untersuchung des Auflösungs-, Freisetzungs- und Wechselwirkungsverhaltens.
 6. Modelloptimierung

Anpassung der unter Punkt 4 und 5 gewonnenen Erkenntnisse an den verallgemeinerten Modellansatz (siehe 3.)

7. Reisen zu Tagungen und Vorträgen, letztere sollen in Veröffentlichungen in Zeitschriften umgesetzt werden.

Literatur

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der Ziffer gekennzeichnet.

- [1] Knight, C. A., Rider, K., Philos. Mag. A, **82** (2002) 1609-1632
- [2] Mallet, F., Petit, S., Petit, M.-N. Lafont, S., Billot, P. and Coquerel, G., Proposition of mechanism for the formation of whisker-like crystals among molecular compounds. in BIWIC 9 ed. Ulrich, J., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2002, 140-145
- [3] Mallet, F., Petit, S., Lafont, S., Billot, P., Lemarchand, D. and Coquerel, G., Crystal Growth and Design **4** (2004) 965-969
- [4] Van der Sluis, S., Witkamp, G. J. and van Rosmalen, G. M. J. Cryst. Growth **79** (1986) 620-629
- [5] Takiguchi, M., Igarashi, K., Ooshima, H., Peculiar polycrystalline structure of calcium carbonate. in BIWIC 11 ed. Kim, K.-J., Hanbat National University , Gyeongju 2004, 321-326
- [6] Cardew, P. T., Davey R. J., Proc. Royal Soc. Lond. A, **398** (1985) 415-428
- [E7] Bechtloff, B., Nordhoff, S., Ulrich, J., Chemische Technik **51** (1999) 73-79
- [E8] Bechtloff, B., Jüsten, P., Ulrich, J., CIT **73** (2001) 453 – 460
- [E9] Bechtloff, B., Nordhoff, S., Ulrich, J., Cryst. Res. Technol. **36** (2001) 1315-1328
- [E10] Nordhoff, S., Dümpelmann, R., Wagner, G., Ulrich, J., CIT **71** (1999) 487-490
- [E11] Nordhoff, S., Ulrich, J., J. Therm. Anal. Calorim. **57** (1999) 181-192
- [E12] Ulrich, J., Bechtloff, B., CIT **72** (2000) 966
- [E13] Ulrich, J., Strege, C., J. Cryst. Growth **237-239** (2002) 2130 – 2135
- [E14] Bechtloff, B., Gezielte Beeinflussung der Kinetik von Fest-Flüssig-Reaktionskristallisationen, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, online publication: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/02/02H105/index.htm> 2002
- [E15] Nordhoff, S., Zur Pseudomorphie unter Lösungsmiteleinfluss., Dissertation, Universität Bremen, Aachen: Shaker Verlag, 1999
- [E16] Omar, W., Zur Bestimmung von Kristallisationskinetiken auch unter der Einwirkung von Additiven mittels Ultraschallmesstechnik., Dissertation, Universität Bremen 1999
- [E17] Strege, C., Additiveinflüsse auf die Stabilität von Pseudopolymorphen., Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, online publication: <http://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/04/04H318/index.htm> 2004
- [18] Mullin, J. W., Crystallization. 4th Edition, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2001
- [E19] Dette, S. S. and Ulrich, J., Hollow crystalline needles - tubes for nano technology -. in ISIC 16 ed. Ulrich, J., VDI Verlag, Düsseldorf, 2005, 523-528
- [E20] Dette, S. S. and Ulrich, J., Smaller dimensioning of crystallization equipment as a consequence of very fast crystallization processes. in BIWIC 12 eds. Jones, M. and Ulrich, J., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2005, 295-302

- [E21] Jones, M. J., Dette, S. S. and Ulrich, J., Cryst. Res. Technol., **41** (2006) 5-9
- [22] Jansens, P. J., Langen, Y. H. M., van den Berg, E. P. G., Geertman, R. M., J. Cryst. Growth, **155** (1995) 126-134
- [23] Dersch, R., Greiner, A., Steinhart, M. and Wendorff, J. H., Chemie in unserer Zeit **39** (2005) 26-35
- [24] Avci, B., Titiz Sargut, S., Sayan, P., Investigation of Reactive Crystallization of Gypsum in the Presents of Additives. in BIWIC 12 eds. Jones, M. and Ulrich, J., Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Halle 2005, 295-302
- [25] Mutschler, E., Geisslinger, G., Kroemer, H. K., Schäfer-Korting, M., Mutschler Arzneimittelwirkungen 8.Aufl., Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, Stuttgart 2001

4 Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

1/2 BAT-O IIa für 2 Jahre	2 Jahre BAT-O IIa
Studentische Hilfskraft 30 h/Monat für 2 Jahre	5141,00 EURO

4.3 Verbrauchsmittel

Chemikalien	} pauschal 1500,00 EURO pro Jahr
Glasware	
Reinigungsmittel	
Spritzen	
Dokumentationsmaterial	

Gesamt: 3000,00 Euro

4.4 Reisen

- zum GVC/VDI Fachausschuss Kristallisation
1 Personen 3 Tage (2006 März) pauschal 600,00 EURO
- zum BIWIC 13 (2006 Sept., in Delft, NL)
1 Personen 3 Tage pauschal 1000,00 EURO
- zum GVC/VDI Fachausschuss Kristallisation
1 Personen 3 Tage (2007 März) pauschal 600,00 EURO

Gesamt: 2200,00 Euro für zwei Jahre

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

- Prof. Dr.-Ing. habil. Joachim Ulrich
- Dr. Matthew J. Jones
- Dipl.-Ing. Eric Römbach (Projektbearbeiter)
- Dipl.-Ing. Severine S. Dette
- Dipl.-Ing. Torsten Stelzer
- Dipl.-Ing.(FH) Helmut Weißbarth

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb des Excellence Clusters

1. Name: Prof. Dr. rer. nat. habil. Axel König
E-Mail: axel.koenig@rzmail.uni-erlangen.de
Web: <http://www.tvt.cbi.uni-erlangen.de>
Tel.: +49 (09131) 85 - 28596/ 27210
Fax: +49 (09131) 85 - 27441
Anschrift Lehrstuhl für Thermische Verfahrenstechnik
der Universität Erlangen Nürnberg
Egerlandstr.3
D - 91058 Erlangen
2. Name: Prof. Dr.-Ing. Matthias Kind
E-Mail: Matthias.Kind@tvt.uni-karlsruhe.de
Web: <http://tvt.ciw.uni-karlsruhe.de>
Tel.: +49 (0721) 608-2390
Fax: +49 (0721) 608-3490
Anschrift Institut für Thermische Verfahrenstechnik
Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12
D-76128 Karlsruhe

5.3 Auslandsbezug

1. Name: Gérard Coquerel
E-Mail: Gerard.Coquerel@univ-rouen.fr
Web: http://web1.univ-rouen.fr/391/0/fiche_annuaire/
2. Name: Prof. Peter Jansens
E-Mail: p.j.jansens@3me.tudelft.nl
Web: <http://www.tudelft.nl>
3. Name: Marjatta Louhi-Kultanen
E-Mail: Marjatta.Louhi-Kultanen@lut.fi
Web: <http://www2.lut.fi/kete/english/>
4. Name: Dr. Piroska Szabó-Révész
E-Mail: revesz@pharm.u-szeged.hu
Web: <http://www.pharm.u-szeged.hu/phtech/munkatars/revesz-h.htm>

5.4 Apparative Ausstattung

- Differential Scanning Calorimetry (DSC)
- X- Ray Diffraction Analysis (XRD)
- Mikroskope
- Digitale Bildanalyse
- Partikelgrößenanalyse (Zetasizer 3000HSA, Mastersizer 2000)
- Porosimeter (PASCAL 440 Series, 140 Series)

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

Der Antrag im Rahmen des Excellence Clusters behandelt Fragen aus allen drei Teilgebieten. Die Herstellung der Proben ist im Bereich NF (Nanofabrikation) einzuordnen, die Untersuchungen zur Charakterisierung der Nano-Röhren sind sowohl dem Bereich NC (Nanocharakterisierung) als auch dem Bereich S (Soft Matter) zuzuordnen. Wissenschaftliche und methodische Beziehungen ergeben sich insbesondere zu den folgenden Projekten:

Halbleitende Nanodrähte (NW)

1. Prof. Dr. C. Hübner: Fortsetzung der Kooperation (wir stellen her, dort wird bewertet) (Projekt NT4, Translokation von fluoreszenzmarkierten Polymeren durch funktionalisierte Nanoporen)
2. Prof. Dr. J. Kressler: Röntgenanalyse Kleinwinkelstreuung der erzeugten Nadeln (Projekt SN5, Strukturbildung und Dynamik nanostrukturierter Polymerkolloide in Wasser und an Grenzflächen)
3. Dr. Werner / Prof. Dr. U. Gösele: REM Bilder und Röntgenanalyse (Projekt NW2, Wachstum von Silizium-Nanodrähten mittels Molekularstrahlepitaxie)
4. Prof. Dr. R. Neubert: Dissolutionapparate mit UV-VIS zum Auflösungs- und Freisetzungsverhalten der beschichteten Wirkstoffe (Projekt SN3, Physikalisch chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug-Delivery Systeme)
5. Prof. Dr. K. Mäder: NMR-Spektrometer zum Wechselwirkungsverhalten des Coatingmaterials mit den Wirkstoffen (Projekt SN4, Thermo- und pH-sensitive nanostrukturierte Hydrogele als potentielle Drug-Delivery Systeme)

7 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8 Unterschriften

Prof. Dr. Joachim Ulrich

Dr. Matthew J. Jones

Halle, den 03. Nov. 2006

Teilprojekt NW5

„Dreidimensionale Verzerrungszustände in Nanostrukturen: Experimentelle Vermessung und numerische Simulationen“

Projektleiter:
Frank Altmann
Fraunhofer-Institut Für Werkstoffmechanik
und
Silke Christiansen
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Name:	Frank Altmann, Dipl. Phys.
Dienststellung:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Geburtsdatum:	05.07.1971
Nationalität:	Deutsch
Dienststelle:	Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik Institutsteil Halle (IWMH)
Adresse:	Heideallee 19 06120 Halle
Telefon:	+49 345 5589139
Fax :	+49 345 5589101
E-mail:	frank.altmann@iwmh.fhg.de
Private Anschrift:	Saalestrasse 1 06120 Halle
Telefon (privat):	+49 179 9024988

zusammen mit:

Name: Silke H. Christiansen, Priv.-Doz. Dr.-Ing.
Dienststellung: Wissenschaftliche Mitarbeiterin
Geburtsdatum: 22.04.1966
Nationalität: Deutsch
Dienststelle: Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (MPI), Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (MLU)
Adresse: Weinberg 2
06120 Halle
Telefon: +49 345 5582651
Fax : +49 345 5511223
E-mail: sechrist@mpi-halle.mpg.de
Private Anschrift: Rathenauplatz 14
06114 Halle
Telefon (privat): +49 179 6894182

1.2. Thema

Dreidimensionale Verzerrungszustände in Nanostrukturen: Experimentelle Vermessung und numerische Simulationen

1.3. Kennwort

NANOSTRESS

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

- Nanostrukturierung und Verzerrungszustände in strained Silicon (sSi) auf SiGe-Substraten und silicon-on-insulator (SOI)
- Zielpräparation mittels fokussierender Ionenstrahltechnik (Focused Ion Beam-Technik FIB)
- Anwendung der Raman-Spektroskopie und elektronenmikroskopischer Methoden (Beugung und Abbildung im Transmissionselektronen- und Rastermikroskop) zur experimentellen Bestimmung von Gitterverzerrungsfeldern mit nm-Ortsauflösung
- experimentelle Bestimmung von dreidimensionalen Verzerrungszuständen kombiniert mit 3D Finite Element (FE)-Simulationen
- Prozessoptimierung und -charakterisierung für die Nanoelektronik

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

24 Monate

1.7. Gewünschter Beginn der Förderung

01.07.2006 – 31.06.2008

1.8. Zusammenfassung

Ziel des vorliegenden Projektes ist es, möglichst effiziente und weitgehend zerstörungsfreie Verfahren zur Charakterisierung dreidimensionaler Verzerrungszustände in Nanostrukturen zu entwickeln. Experimentell sollen diese Verzerrungszustände mit Elektronenbeugungsverfahren, im Rasterelektronenmikroskop mit der Electron beam backscattering diffraction (EBSD) [1] und im Transmissionselektronenmikroskop mit der Convergent beam electron diffraction (CBED) [2] charakterisiert werden. Als unabhängiges drittes Messverfahren zur Verzerrungsmessung wird die höchstauflösende Raman-Spektroskopie eingesetzt werden. Dabei werden Möglichkeiten zu ‚Nano-Raman‘-Messungen evaluiert (Laserspot nicht kleiner als ~500nm).

Simulationen dreidimensionaler Verzerrungszustände in Nanostrukturen mit der Finite-Element Methode (FEM) werden an experimentellen Verzerrungsmessungen verifiziert und dienen dann der schnellen, kostengünstigen und zerstörungsfreien Analyse und Interpretation von Verzerrungszuständen in Nanostrukturen.

Als Modellsystem für Experiment und Simulation dienen nanostruturierte verzerrte Siliziumschichten (sogenanntes ‚strained-Silicon‘, kurz sSi) auf relaxierten dicken SiGe-Pufferschichten und oxidierten Si-Wafern (sogenannten ‚Silicon-on-insulator‘, kurz SOI Wafern). Verzerrungen zwischen 0.05% und bis zu 1% in 10-20nm dicken sSi-Schichten auf SiGe (200nm-4µm) und SOI (100-200nm Oxidschicht) sollen bestimmt werden.

Zur Nanostrukturierung wird die Elektronenstrahlolithographie (EBL) und ‚Focussed-Ion-Beam‘ (FIB) Technik eingesetzt.

2. Stand der Forschung und eigene Vorarbeiten

2.1. Einleitung

Erweiterte Funktionalitäten und Integrationsdichten in mikroelektronischen Bauelementen und Systemen setzen bereits heute gezielte Strukturierungen im Bereich unterhalb 100 nm voraus. Eine zunehmende Rolle bei Nanostrukturierungsprozessen spielt dabei die Vermeidung oder die gezielte Einstellung lokaler Materialverzerrungen, um entweder unerwünschte durch Eigenspannungen getriebene Materialdiffusions- und reaktionsprozesse (z.B. stress voiding in Al- Leitbahnsystemen [3]) zu vermeiden, eine ausreichende Grenzflächenhaftung zu gewährleisten oder elektronische Eigenschaften z.B. im Silizium gezielt zu optimieren. Verzerrungen/Spannungen im Silizium erlauben eine Steigerung der Ladungsträgermobilitäten [4] die man technisch nutzen möchte.

Eine entscheidende Voraussetzung für die technische Beherrschung von Eigenspannungszuständen/Verzerrungszuständen im Nanometerbereich sind geeignete lokal hochauflösende Messverfahren.

Geeignete Zielpräparations- und Probenhandlingverfahren, die Beherrschung der Wechselwirkung zwischen Probe und Messmittel sowie des Einflusses der Präparation auf das Ergebnis sind speziell im Nanobereich entscheidende Voraussetzungen für zuverlässige Messverfahren. Sowohl die Mess- wie auch die Präparationsverfahren müssen eine möglichst hohe Effizienz besitzen, damit ein Einsatz in der anwendungsorientierten Forschung und Entwicklung mikroelektronischer und nanoelektronischer Bauelemente realisiert werden kann.

In diesem Projekt sollen bekannte Messverfahren basierend auf Elektronenbeugung und Ramanspektroskopie für die Nanoskala geprüft und optimiert werden. Voraussetzung dafür ist auch eine Bereitstellung entsprechender Nanostrukturierungs-, Zielpräparations- und Handlingverfahren, die in diesem Projekt mitentwickelt werden sollen.

Experimentelle Vermessung von Verzerrungszuständen wird von 3D Simulationen mit der Finite-Element-Methode begleitet. Dabei sollen idealerweise in der Technologie komplexe, geometrieabhängige Verzerrungszustände die experimentell schwer zugänglich sind von entsprechend experimentell qualifizierten Simulationen beschrieben werden können.

Im Rahmen des Projektes sollen definierte uniaxiale und biaxiale 3D Verzerrungszustände in verzerrten Silizium Schichten (sSi) durch Nanostrukturierung mit der Elektronenstrahlolithographie und ‚Focussed-Ion-Beam‘ Lithographie hergestellt werden. Die verzerrten Silizium Schichten werden dabei auf relaxierten, dicken SiGe-Pufferschichten epitaktisch gewachsen. Es tritt dann biaxiale Zugverspannung/Verzerrung ein, mit Verzerrungen zwischen 0.05% und bis zu 1% in 10-20nm dicken sSi-Schichten. Durch Waferbonding und Schichttransfer können die dünnen sSi Schichten auch auf SOI (100-200nm Oxidschicht) transferiert werden (entsprechende Wafer liegen aus einem anderen Projekt vor) um dort nanostrukturiert zu werden.

Für entsprechend verzerrte Schichtsysteme und ihre Nanostrukturen wird eine experimentelle Bestimmung der Verzerrungszustände und ihre 3D Simulation mit der Finite-Element Methode kombiniert.

2.2. Eigene Vorarbeiten

2.2.1. Herstellung von verzerrten/verspannten sSi Schichten auf relaxierten SiGe/Si(001) Wafern und oxidierten Si(001) Wafern mit Heteroepitaxie und direktem Waferbonding kombiniert mit Layer Transfer

Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Verbundprojektes (TESIN) werden sSOI Wafer mit der Methode des direkten Waferbondings und Layer Transfers aus heteroepitaktisch erzeugten sSi/SiGe/Si(001) Wafern hergestellt [Literatur II: 5,9,15,18-23]. Sowohl die Ausgangswafer mit einer nahezu homogen verzerrten sSi-Schicht von 10-20nm als auch die sSOI Wafer sind sehr umfangreich strukturell, elektrisch und mechanisch charakterisiert und stehen in begrenzter Zahl dem hier vorgeschlagenen Projekt zur nanolithographischen Erzeugung definierter Nanostrukturen zur Verfügung.

2.2.2. Nanostrukturierung mit der Elektronenstrahlolithographie und reaktivem Ionenätzen

Zur Bestimmung von Relaxationsphänomenen bei Nanostrukturierung von sSi/SiGe und sSOI Strukturen wurden Strukturierungen mit der Elektronenstrahlolithographie entwickelt [28]. Dabei musste dem sogenannten Proximity-Effekt bei der Wahl der minimalen Strukturbreiten und Abstände Rechnung getragen werden. Desweiteren musste zur Herstellung von Quadern und Mesen mit Negativresist gearbeitet werden, dessen Ätzverhalten im RIE –Plasma zunächst getestet und optimiert werden musste. Inzwischen sind diese Prozessschritte abgeschlossen und wir können Strukturen bis runter zu 50 nm x 50nm mit einem Abstand von minimal 150 nm zwischen den Strukturen herstellen [28].

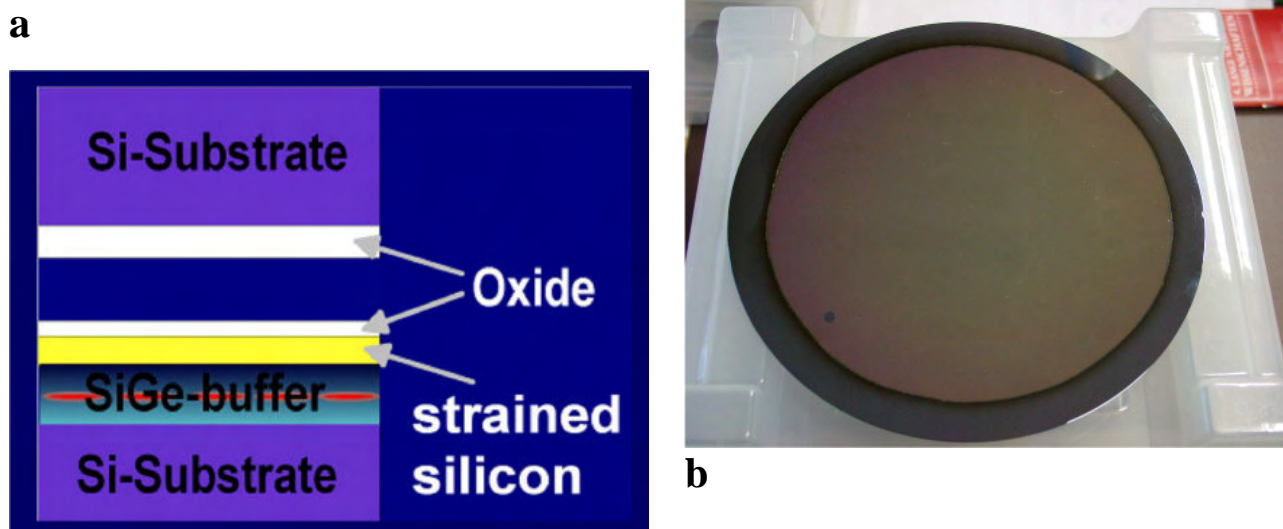


Fig. 1: (a) Schema eines sSi/SiGe/Si(001) Wafers; durch Waferbonding mit einem oxidierten Si(001)-,Handle'-Wafer, Smart-Cut durch Hochdosisimplantation (rote Linie) von Wasserstoff und Splitting bei Temperatur (Temperatur/Zeit optimiert) und anschließendes selektives, nasschemisches Ätzen des SiGe (mit natürlichem Ätzstop sSi) entsteht ein sSOI Wafer; (b) 8" sSOI Wafer, hergestellt durch Waferbonding und Schichttransfer wie in (a) beschrieben.

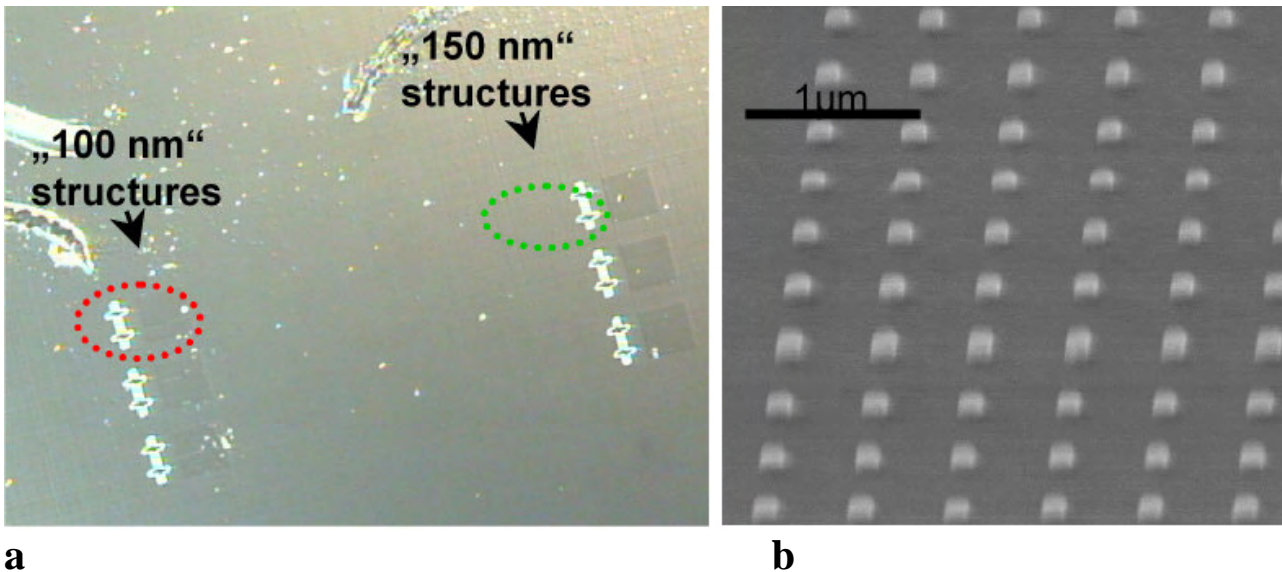
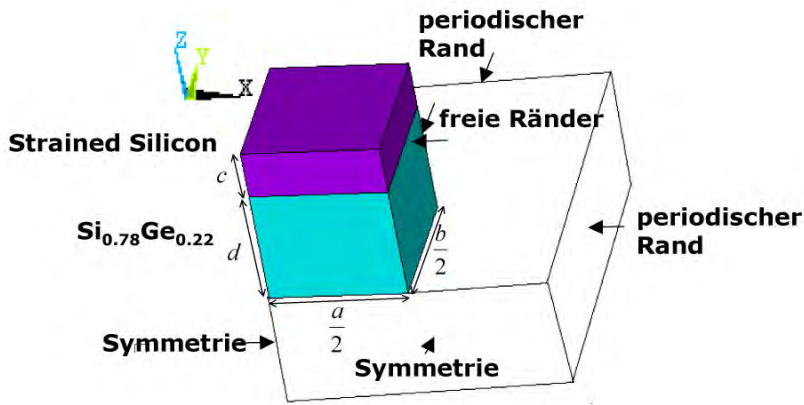


Fig. 2: Elektronenstrahlolithographie zur Erzeugung periodische angeordneter Mesen und Quader im sSi/SiGe mit nanoskaligen Dimensionen (100nm und 150nm als Beispiele). (a), (b) REM Aufnahme derartiger Nanostrukturen bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

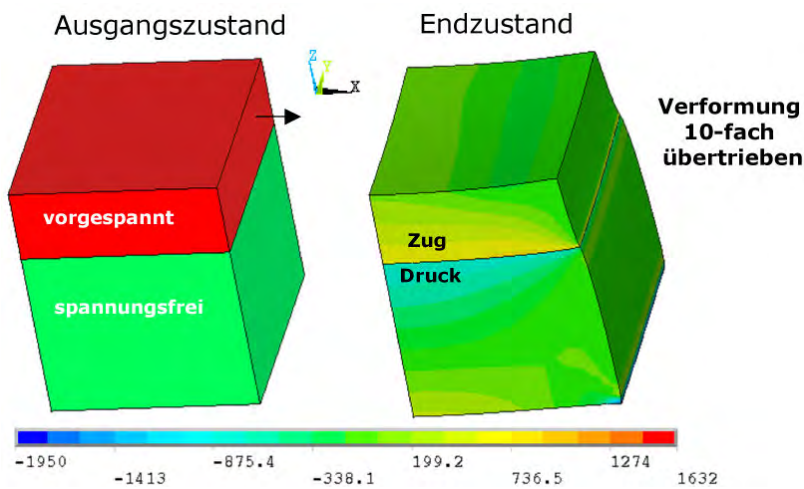
2.2.3. μ -Ramanspektroskopie und Finite Element Simulationen an sSi/SiGe und sSOI Schichtsystemen

Im Rahmen von TESIN werden auch Teststrukturen mit nanoskaligen Dimensionen entwickelt (e.g. 100nm x 100nm, 100nm x 500nm, 50nm x 50 nm...) (siehe [28]). Mit der EBL und anschliessendem reaktiven Ionenätzen konnten Mesa-Strukturen bis 50 x 50nm Fläche bei einer Tiefe von 80-200nm hergestellt werden (siehe Fig. 2). Die Mesen bestehen aus einer 10-20nm dicken sSi-Schicht auf relaxiertem SiGe-Puffer (4 μ m, 22%Ge in der Legierung). Die Strukturierung erfolgte dergestalt, dass immer ca. 100 Mesen gleicher Abmessung mit Pitch in gleicher Grössenordnung realisiert wurden wobei auf grosse Abstände im cm-Bereich zwischen Feldern mit unterschiedlich nanostrukturierten Mesen und Quadern wertgelegt wurde.

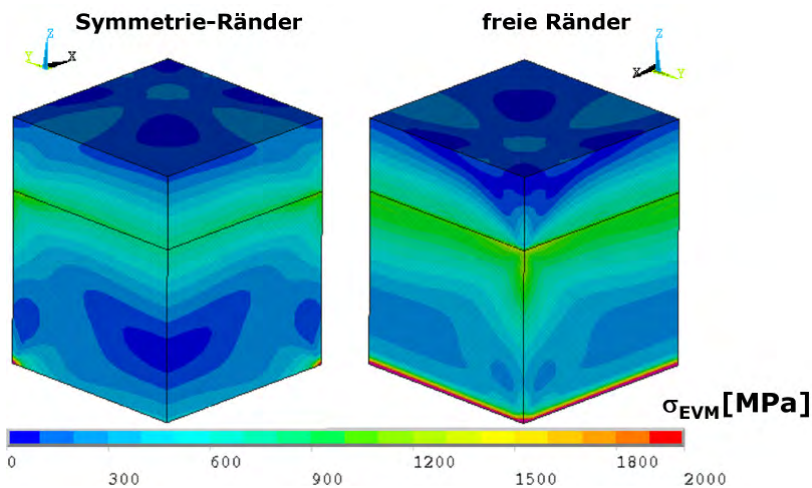
Zur experimentellen Untersuchung der sSi-Schichtrelaxation in Abhängigkeit von der Geometrie der Nanostrukturen wurde bislang μ -Ramanspektroskopie verwendet [28]. Um alle geometrieabhängigen Komponenten des Spannungs- und Verzerrungstensors zugänglich zu haben, wurden numerischen Simulationen mit der 3D FE-Methode in ANSYS durchgeführt (siehe Fig. 3). Die numerischen Simulationen wurden mittels der experimentell bestimmten Verspannungen qualifiziert.



a



b



c

Fig. 3: 3D Finite-Element-Simulation des Verzerrungszustandes in nanoskaligen Mesen. (a) 3D Fe Modell; (b) Darstellung der Verformung; (c) von-Mises Vergleichsspannung (Kombination der aller Verzerrungskomponenten in einer Vergleichsspannung)

2.2.4. Gitterverzerrungsmessung an Si mittels elektronenoptischer Methoden

Für das beantragte Projekt wurden entsprechende Vorarbeiten geleistet, z.B. wurde eine Diplomarbeit ‚Messung mechanischer Spannungen in Mikrokomponenten mittels konvergenter

Beugung (CBED) durchgeführt [29, 30]. CBED erlaubt mit der TEM-Sonde von einigen wenigen Nanometern (inclusive Strahlaufweitung im Material) den dreidimensionalen Gitterverzerrungszustand anhand der Auswertung der Position von sogenannten high-order-Lauzone (HOLZ) Lines zu bestimmen [3]. Eine quantitative Bestimmung der Gitterparameter erfordert die Simulation des CBED-Diffraktogrammes mit anschließendem ‚best-fit‘ bezüglich Gitterkonstanten und Achsenwinkeln. Fig. 4 zeigt CBED Diffraktogramme an einer dreidimensional verzerrten sSi-Schicht auf relaxiertem SiGe.

Auch wurden ‚Electron Backscattering Diffraction‘ (EBSD) und röntgenographische Untersuchungen an nanoelektronischen Bauelementstrukturen im Rahmen einer Diplomarbeit mit dem Thema ‚Gefügeuntersuchungen an Kupfer – Metallisierungen mittels Feinstrahltechniken‘ in Zusammenarbeit mit der Firma AMD Saxony und der TU-Dresden durchgeführt [31]. In dieser Arbeit wurden neue und erweiterte Präparations- und Analysemethoden für Untersuchungen des Kupferkontakt- und Leitbahnsystems in modernen Halbleiterbauelementen entwickelt. Für den Einsatz an strukturierten sub- μm -Leitbahngeometrien wurde das laterale Auflösungsvermögen der EBSD-Messungen bestimmt und optimiert. Für die EBSD-Analyse wurden spezielle Präparationsverfahren entwickelt, die es erlauben, ausgewählte Leitbahnstrukturen gezielt mittels FIB zu präparieren. Die Ergebnisse der Diplomarbeit bieten sowohl präparationstechnisch, als auch methodisch die Grundlage für den Einsatz der EBSD-Technik zur hochortsaufgelösten Vermessung von Gitterverzerrungen in mikro- und nanoskaligen Strukturen.

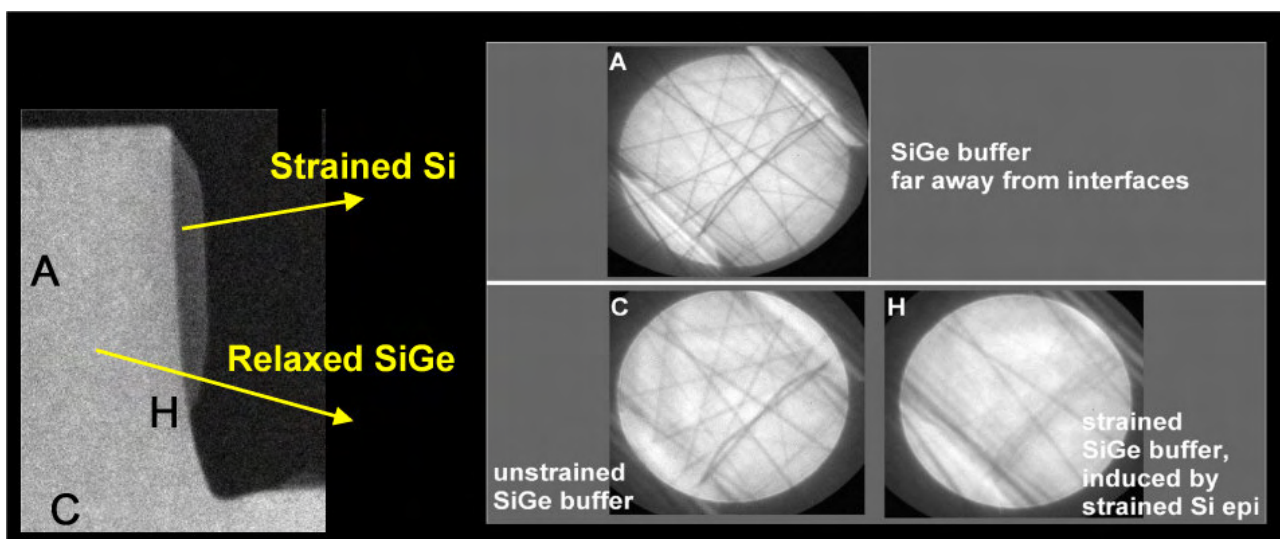


Fig. 4: CBED an einer FINFET (dreidimensionale Transistorstruktur in Form einer Finne)-Struktur. (403)-Pol: HOLZ-Linien im ‚Transmitted Beam‘.

2.3. Projektziele

Ziel des Projektes ist es, effiziente Messverfahren zur nm-aufgelösten Bestimmung von Eigenspannungen auf der Basis von Elektronensondenverfahren im REM, CBED im TEM mit zugehöriger Simulation und höchstauflösender Raman-Spektroskopie zu entwickeln. Dafür werden folgende methodische Ansätze verfolgt und evaluiert:

- lokale (Elektronensonde und ihre Aufweitung im Material) EBSD- und CBED-Messungen von Gitterverzerrungen über Abstandsmessung von Kikuchiliniem im REM und TEM
- Vergleich von Messungen und Simulationen für EBSD und CBED-Verfahren
- Darstellung von Verzerrungsfeldern durch EBSD-Mappings der Orientierungsänderung
- Vergleich von Verzerrungen, gemessen mit EBSD und CBED; Rolle der Dünnschichtenrelaxation bei der TEM basierten CBED-Messung
- Bestimmung von Spannungsgradienten im Bereich der Elektronensonde durch Auswertung der EBSD-Kikuchilinienschärfe
- NanoRaman-Spektroskopie: Verzerrungsmessungen mit der lateralen Auflösung des Laserspots (500nm – 1µm); Zugang zu Verzerrungs-/Spannungszuständen in Nanostrukturen über Herstellung von periodischen Arrays von Nanostrukturen mit nanolithographischen Verfahren (z.B. Elektronenstrahlolithographie) und der mittelnden Vermessung der Verzerrungszustände; Rückschluss auf die Verzerrungszustände einzelner Nanostrukturen möglich;
- Vergleich der mit Raman gemessenen Verzerrungen mit denen aus TEM und REM-basierten Messungen

Als Modellsystem zur Evaluierung der verschiedenen Verfahren zur Spannungs-/Verzerrungsmessung wird definiert verspanntes und nanostrukturiertes sSi verwendet (vergleiche Fig. 1, 2). Dieses Testmaterial steht für vergleichende Spannungs-/Verzerrungsmessungen mit EBSD-, CBED- und Nano-Raman zur Verfügung.

Experimentelle Daten werden mit 3D FE -Simulationen des dreidimensionalen Verzerrungszustandes verglichen. Die experimentell gemessenen Spannungs-/Verzerrungskomponenten dienen dabei der Verifizierung bzw. Optimierung der 3D FE-Modelle.

Nachdem ein geeignetes ‚Routineverfahren‘ (CBED, EBSD oder Raman) zur Bestimmung mechanischer Spannungen mit nm-Ortsauflösung qualifiziert wurde, werden Spannungsmessungen an Bauelement-Strukturen mit unbekannter Spannungsverteilung vorgenommen, die im Rahmen der Kooperation zwischen MPI, MLU und IWMH innerhalb des Exzellenznetzwerkes

„Nanostrukturierte Materialien“ von verschiedenen industriellen Partnern zur Verfügung gestellt werden. Derartige Strukturen können CMOS-Transistorstrukturen mit sSi oder Speicherbauelemente mit verspannten Trenchisolationen sein.

Die Entwicklung von ionenstrahlbasierten Zielpräparationsverfahren zur Gewährleistung des messtechnischen Zugangs ist Bestandteil des Projektes.

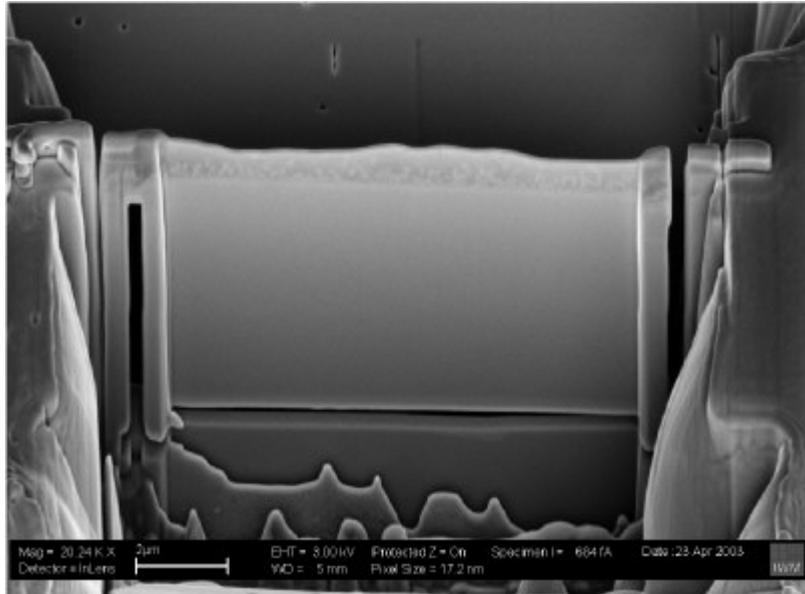


Fig. 5: Focussed-Ion-Beam (FIB) Zielpräparation von Bauelementstrukturen. REM-Aufnahme einer mit FIB zielpräparierten TEM-Lamelle.

Der präparative Einfluss auf den Verzerrungszustand soll untersucht und minimiert werden.

Im zweiten Teil des Vorhabens wird eine Ausweitung des Messverfahrens auf Untersuchungen an realen Strukturierungen der Mikroelektronik beabsichtigt. Die entwickelten Methoden werden an weiteren Materialien, wie z.B. nanostrukturierte Leitbahnsystemen, getestet. Ermittelte lokale Spannungsverteilungen sollen in festkörperphysikalische und werkstoffmechanische Modellierungen von Versagensursachen einfließen.

3 Arbeitsprogramm und Zeitplan

3.1. Arbeitsplan

Folgendes wissenschaftliches Untersuchungsprogramm ist vorgesehen:

WP1 Entwicklung experimenteller Spannungsmessungen

WP 1.1. Herstellung von sSi-Modellsystemen

- epitaktisches Aufwachsen von sSi auf SiGe-Substraten mit bekannten Gitterparametern
- Herstellung nanostrukturierter sSi mittels Elektronenstrahlolithographie

WP 1.2. Berechnung der lokalen Spannungsverteilung an sSi-Modellsystemen mittels 3D FE-Modellierung

- Erstellung eines 3D FE-Modells zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens einer sSi-Schicht auf SiGe-Substrat bei Nanostrukturierung
- Anpassung der Komplexität, Vergleich von Modellvarianten, Optimierung der Vernetzung, Randbedingungen, anisotroper elastischer Konstanten

WP 1.3. Evaluierung der EBSD- und Nano-Raman Technik zur Bestimmung lokaler oberflächenenaher Gitterverzerrungen, Abgleich mit CBED-Gitterparameterbestimmung im TEM

- Evaluierung der lokalen Messung von Gitterverzerrungen über Abstandsmessung von Kikuchiliniem im EBSD-Pattern
- Evaluierung der Methode zur Darstellung von Verzerrungsfeldern durch EBSD-Mapping der Orientierungsänderung
- Evaluierung lokaler Gitterverzerrungsbestimmung durch Auswertung der EBSD-Kikuchilinienschärfe
- Evaluierung der NanoRaman-Spektroskopie zur Gitterparametermessung
- Abgleich mit CBED-Gitterparametermessungen

WP2 Spannungsmessung und 3D FE-Simulationen

WP 2.1. Entwicklung und Erprobung von Auswerterroutinen unter Anwendung der Elastizitätstheorie zur Korrelation der gemessenen Gitterparameter mit dem 3D-Verspannungszustand

- Erstellung bzw. Erweiterung vorhandener 3D FE-Modelle
- Korrelation der Gitterparametermessungen mit dem 3D-Verspannungszustand

WP 2.2. Abgleich mittels 3D FE-Modellierung berechneter und experimentell bestimmter Spannungsfelder in nanostrukturierten sSi-Strukturen

- Vergleich der mittels 3D FE berechneten und der experimentell ermittelten Spannungsverteilungen am Modell-Systemen
- Auswahl und Kombination geeigneter Messverfahren zur lokalen Spannungsmessung

WP3 Spannungsmessungen an realen Bauelementstrukturen

WP 3.1. Vermessung von nanostrukturierten sSi-Proben und Trenchisolationen mit unbekannter Spannungsverteilung (Proben von Industrierpartnern aus der Mikroelektronik)

- Messung lokaler Verzerrungsfelder mit den evaluierten Verfahren (CBED, EBSD und Raman) an sSi-Proben und Ermittlung der 3D-Verspannungsfelder
- Vergleich mit indirekt über elektrische Vermessung von Transistorstrukturen ermittelten Verspannungen

WP 3.2. Entwicklung von angepassten Zielpräparationstechniken für die Untersuchung von realen mikrosystemischen Bauteilen

- Weiterentwicklung von Zielbruch-/Zielschliffverfahren/FIB-Technik für den messtechnischen Zugang für das EBSD-Verfahren
- Einschätzung der Änderung des mechanischen Spannungszustandes durch die Präparation.

3.2. Zeitplan

Thema	Workpackage	Jahr 1				Jahr 2				Jahr 3 + 4			
1. Entwicklung experimenteller Spannungsmessung	<u>WP1.1</u> Herstellung von sSi-Modellsystemen												
	<u>WP2.2</u> Berechnung der lokalen Spannungsverteilung / Gitterverzerrung mittels FE-												
	<u>WP1.3</u> Evaluierung der EBSD- und Nano-Raman Technik, Abgleich CBED												
an 2. Spannungsmessung und FEM-Simulation	<u>WP2.1</u> Kopplung von Verzerrungsmessungen und FEM-Simulation zur Ermittlung des 3-D- Spannungszustandes												
	<u>WP2.1</u> Abgleich berechneter und experimentell ermittelter Spannungsverteilungen												
3. Spannungsmessungen Bauelementstrukturen	<u>WP3.1</u> Spannungsmessungen an nanostrukturiertem strained Silicon mit unbekannter Spannungsverteilung												
	<u>WP3.2.</u> Entwicklung von Zielpräparationsverfahren, Bestimmung des präparativen Einflusses auf die Spannungsmessung												

3.3. Literatur

- [1] Wilkinson AJ, Meaden G, Dingley DJ. Elastic Strain Tensor Mapping - Extending the limits of EBSD analysis, *Microsc Microanal* 11 (Suppl 2), 2005
- [2] Preston AR., Cherns D. Measurement of strain in convergent beam electron diffraction patterns. *EMAG 85*, Newcastle upon Tyne, 2-5 September 1985
- [3] Okabayashi H. Stress-induced void formation in metallization for integrated circuits. *Mat. Science and Engineering*, R11 1993
- [4] JJ. Welser, JL. Hoyt, S Takagi, JF Gibbons. Strain dependence of the performance enhancement in strained Si n-MOSFETs, *IEDM Tech. Digest* 1994; 373.

Zusammenstellung der wichtigsten, neuen Veröffentlichungen von Mitgliedern der Arbeitsgruppe (Autoren, Titel, Zeitschrift Jahr/Band, Seite); in Fettdruck sind die Arbeiten markiert die in direktem Zusammenhang mit dem Projekt stehen.

- 1) **1P.M. Mooney, J.L. Jordan-Sweet, S. Christiansen,**
“Scanning X-Ray microtopographs of misfit dislocations at SiGe/Si interfaces”,
Appl. Phys. Lett. 79, (2001) 2363
- 2) O.G. Schmidt, U. Denker, M. Dashiell, N.Y. Jin-Phillip, K. Eberl, R. Schreiner, H.Gräbeldinger, H. Schweizer, S. Christiansen, F. Ernst,
„Laterally ordered Ge/Si islands: A new concept for faster field effect transistors“, *Mat. Sci. Eng.*
B89, (2002) 101
- 3) A. Hoffman, A. Heiman, H.P. Strunk, S. Christiansen,
“Microstructure and phase composition evolution of nano-crystalline carbon films: dependence on deposition temperature”,
J. Appl. Phys. 91, (2002) 3336
- 4) **S. Christiansen, P.M. Mooney, J.O. Chu, A. Grill,**
“Strain relaxation mechanisms in He⁺-implanted and annealed Si_{1-x}Ge_x layers on Si(001) substrates”,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 716, (2002) 569
- 5) P.Reinke, P. Oelhafen, S. Christiansen,
“Three dimensional structures formed with C₆₀ and amorphous silicon- a feasibility study on the formation of a composite material”,
Surface Science 507-510, (2002) 630
- 6) O.G. Schmidt, U. Denker, S. Christiansen, F. Ernst,
“Composition of self-assembled Ge/Si islands in single and multiple layers”,
Appl. Phys. Lett 81, (2002) 2614
- 7) O.G. Schmidt, S. Kiravittaya, Y. Nakamura, H. Heidemeyer, R. Songmuang, C. Muller, N.Y. Jin-Phillip, S. Christiansen,
“Self-assembled semiconductor nanostructures: Climbing up the ladder of order”,
Surface Science 514, (2002) 10

- 8) A. Grill, V. Patel, K. Rodbell, E. Huang, S. Christiansen, M.R. Baklanov, “Characteristics of low-k and ultralow-k PECVD deposited SiCOH films”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 716*, (2002) 569
- 9) M. Cazayous, J. Groenen, F. Demangeot, R. Sirvin, M. Caumont, T. Remmele, M. Albrecht, S. Christiansen, M. Becker, H.P. Strunk, H. Wawra, “Strain and composition in self-assembled SiGe islands by Raman spectroscopy”, *J. Appl. Phys.* **91**, (2002) 6772
- 10) M. Nerding, S. Christiansen, R. Dassow, K. Taretto, J.R. Köhler, H.P. Strunk, “Tailoring texture in laser-crystallization of silicon thin films on glass”, *Solid State Phenomena* **93**, (2003) 173
- 11) J. Cai, P.M. Mooney, S.H. Christiansen, H. Chen, J.O. Chu, J.A. Ott, “Strain relaxation and threading dislocation density in helium implanted and annealed Si_{1-x}Ge_x/Si(001) heterostructures”, *J. Appl. Phys.* **95**(10), (2004) 5347
- 12) S.H. Christiansen, U. Gösele, “Constructive destruction”, *Nature Materials* **3**, (2004) 357
- 13) S.H. Christiansen, R. Singh, I. Radu, M. Reiche, U. Gösele, D. Webb, S. Bukalo, B. Dietrich, “Strained silicon on insulator (sSOI) by wafer bonding”, *Materials Science in Semiconductor Processing* **8**, (2005) 197
- 14) R. Singh, I. Radu, M. Reiche, U. Gösele, B. Kuck, T. Grabolla, B. Tillack, S.H. Christiansen, “Waferbonding and layer transfer approach for strained silicon-on-insulator (sSOI) fabrication”, *Proceedings of the ECS in press* (2005)
- 15) I. Radu, R. Singh, M. Reiche, U. Gösele, S.H. Christiansen, “Silicon waferbonding using deposited and thermal oxide: a comparative study, *Proceedings of the ECS in press* (2005)
- 16) P.M. Mooney, K. Rim, S.H. Christiansen, K.K. Chan, J.O. Chu, J. Cai, H. Chen, J.L. Jordan-sweet, J.J. Yang, D.C. Boyd, “N-channel MOSFETs fabricated on He-implanted and annealed SiGe buffer layers”, *Solid State Electronics in press* (2005)
- 17) S.H. Christiansen, U. Gösele, “Wafer bonding: from advanced substrate engineering to future integration of 3D nanostructures”, *Proceedings of the IEEE, invited special issue submitted* (2005)
- 18) I. Radu, R. Singh, M. Reiche, U. Gösele, S.H. Christiansen, “Waferbonding involving strain relaxed SiGe layers”, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. in press* (2005)

- 19) R. Singh, I. Radu, M. Reiche, R. Scholz, D. Webb, U. Gösele, S.H. Christiansen,**
“Investigation of hydrogen induced blistering in SiGe”,
Mat. Res. Soc. Symp. Proc. in press (2005)
- 20) R. Singh, I. Radu, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Investigation of hydrogen induced blistering in GaN”,
phys. stat. sol. (C) accepted (2005)
- 21) R. Singh, I. Radu, M. Reiche, C. Himcinschi, B. Kuck, B. Tillack, U. Gösele, S.H. Christiansen,**
“Hydrophilic wafer bonding of thermal and deposited oxides for strained silicon layer transfer on oxidized silicon (sSOI)”,
Appl. Phys. A submitted (2005)
- 22) I. Radu, R. Singh, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Investigation of hydrogen induced blistering in GaN”,
Appl. Phys. Lett. submitted (2005)
- 23) S. Hofmann, I. Utke, B. Moser, J. Michler, S. H. Christiansen, V. Schmidt, S. Senz, P. Werner, U. Gösele, C. Ballif,
“Measurement of the bending strength of silicon nanowires grown by the vapor-liquid-solid growth mechanism”,
Nanoletters submitted (2005)
- 24) C. Himcinschi, R. Singh, U. Gösele, S.H. Christiansen,**
“Lithographic nanostructuring and strain relaxation in thin strained silicon layers on relaxed SiGe”,
Appl. Phys. Lett. To be submitted (2005)
- 25) V. Sivakov, G. Andrae, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Epitaxial vapor-liquid-solid growth of silicon nano-whiskers by electron beam evaporation”,
Appl. Phys. A submitted (2005)
- 26) Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Vapor-liquid-solid growth of silicon nanowires on gold-implanted silicon wafers”,
J. Appl. Phys. to be submitted (2005)
- 27) S.H. Christiansen, R. Singh, R. Scholz, U. Gösele, Th. Stelzner, G. Andrae, E. Wendler,
“High dose implantation of metals into silicon wafers: nano-templates for nanowire growth”,
J. Appl. Phys. to be submitted (2005)
- 28) V. Sivakov, Th. Stelzner, G. Andrae, U. Gösele, S.H. Christiansen,
“Growth peculiarities during vapor-liquid-solid growth of silicon nano-whiskers by electron beam evaporation”,
Appl. Phys. A submitted (2005)
- 29) F. Altmann: Dipolarbeit: " Messung mechanischer Spannungen in Mikrokomponenten mittels konvergenter Beugung (CBED) im TEM", Fraunhofer IWMH Halle, 1996**

30) E. Langer, F. Altmann, D. Katzer, W. Neumann, Strain measurement by means of convergent beam electron diffraction in submicron volumes, Proc. of the Int. Conf. and Exhibition, Micro Mat '97, April 16-18, 1115-1117

31) U. Kramer: Dipolmarbeit: "Gefügeuntersuchungen an Kupfer – Metallisierungen mittels Feinstrahltechniken", Fraunhofer IWMH Halle, 2002

32) S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, H.J. Maier, The strained state of Ge(Si)-islands -- finite element calculations and comparison to convergent beam electron diffraction measurements, Appl. Phys. Lett. 64, 3617 (1994)

33) S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, P.O. Hansson, E. Bauser, The reduced effective misfit in laterally limited structures such as epitaxial islands, Appl. Phys. Lett. 66, 574 (1995)

34) T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stoemmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, Defect Structure of Epitaxial GaN films determined by Transmission Electron Microscopy and Triple Axis Diffractometry, Phil. Mag. A 77, 1013 (1998)

35) T. Metzger, R. Höpler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stoemmer, M. Schuster, H. Göbel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, Coherent X- ray scattering phenomenon in highly disordered epitaxial AlN films, phys. stat. sol. (a) 162, 529 (1997)

4 Beantragte Mittel

gesamt: 110T€

4.1 Personalbedarf

100T€

Personalaufwand im wissenschaftlichen Bereich (wissenschaftliche Betreuung, Doktorand) für das Gesamtprojekt, verteilt auf die Antragsteller IWMH und MLU/MPI) für den Zeitraum 06/06 bis 06/08:

Doktorand (BAT IIa/2, MLU/MPI) für 2 Jahre : 50T€

wissenschaftliche Betreuung des Doktoranden (BAT Ib, IWMH) : 50T€

4.2 Wissenschaftliche Geräte

Es werden keine zusätzlichen Mittel beantragt.

4.3 Verbrauchsmittel

Verbrauchsmittel für TEM und REM Probenpräparation 4T€
(Schleifmittel, Grids, Chemikalien) für 2 Jahre pauschal

4.4 Reisen

Reisekosten für eine internationale Konferenz und 2 Besuche an Universitäten / Forschungseinrichtungen oder Firmen in Europa pro Jahr sind kalkuliert.

für 2 Jahre:

6T€

5 Einbettung in die Struktur des Clusters

5.1. Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Dipl. Phys. Frank Altmann	Leiter der Fachgruppe Halbleitertechnologiediagnostik am Fraunhofer IWM Halle
Dr. Andreas Graff	Mitarbeiter Fachgruppe Halbleitertechnologiediagnostik am Fraunhofer IWM Halle
PD Dr. Silke H. Christiansen,	Leiterin einer Nachwuchsgruppe angesiedelt im Fachbereich Physik im Exzellenzcluster ‚Nanostrukturierte Materialien‘
Dr. Rajendra Singh	PostDoc
Dr. Ionut Radu,	PostDoc
Dr. Cameliu Himchinschi	PostDoc
N.N.	Doktorand
Dr. Wilfried Erfurth	Leiter Elektronenstrahl-Lithographie
Dipl.Phys. Siegrid Hopfe	Leiterin Präparationslabor

5.2. Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern im Bereich des Clusters

Der Antrag ist in das Teilthema "Nanowires" eingebettet. Die zu entwickelnden Methoden zur Nanocharakterisierung lassen sich themenübergreifend innerhalb des Nano-Exzellenz-Clusters und in weiteren Projekten zur Nanoelektronik, bearbeitet am MPI, der MLU und dem IWMH, einsetzen. Sie stellen ein Bindeglied zwischen der grundlagenorientierten und der technologieorientierten Plattform innerhalb des Exzellenzclusters dar.

Weitere Partner am MPI:

Arbeitsgruppe Growth of Si and Si/Ge nanowhiskers by MBE

Dr. P. Werner

Arbeitsgruppe Nanoengineering of functional oxides

PD Dr. D. Hesse, Dr. M. Alexe

Weitere Partner im entstehenden Cluster of Excellence:

Die kürzlich bewilligte International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures trägt in Kooperation mit dem Fachbereich Physik der MLU und dem Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik darüber hinaus in hohem Maße zu einer forschungsnahen Doktorandenausbildung in Halle bei.

5.3. Apparative Ausstattung

- JEM 4010 Hochauflösungsmikroskop, 400 kV (MPI)

Halbleitende Nanodrähte (NW)

- JEM 4000FX analytisches Mittelspannungsmikroskop, 400 kV (MPI)
- CM 20 FEG hochauflösendes analytisches Transmissionselektronenmikroskop, GIF Spektrometer, 200 kV (MPI)
- CM 20 Twin konventionelles TEM mit Heiztisch, 200 kV (MPI)
- JEM 1010 konventionelles TEM, 100 kV (MPI)
- CM20 LaB6 hochauflösendes analytisches TEM mit EDX-Nanospotanalytik und digitaler Bildaufnahme (Gatan) (IWMH)
- FIB FEI 611 FIB-Einstrahlanlage 25kV Beschleunigungsspannung (IWMH)
- FIB Crossbeam 1540XB FIB-Zweistrahlanlage mit insitu-Manipulator und EBSD-Detektor (IWMH)
- FIB Crossbeam 1540ESB FIB-Zweistrahlanlage mit insitu-Manipulator und EDX- und EBSD-Detektor (Aufstellung März2006 IWMH)
- Vernetzte Hochleistungs- Workstations mit FEM- und BEM-Programmsystemen (IWMH)
- Finite Elemente-Codes (FEM) für die unterstützende numerische Simulation des Einsatzverhaltens von Bauelementen: ABAQUS, ANSYS, PATRAN, NASTRAN (IWMH)
- Eigenentwicklungen im Prä- und Postprocessing numerischer Simulationen, z.B. zur bruchmechanischen Analyse des Festigkeits- und Lebensdauerhaltens von Mikrokomponenten (IWMH)
- cleaning (wet chemical cleaning, dry cleaning) (MPI)
- photolithography (MPI)
- electron beam lithography (MPI)
- deposition and annealing processes (diffusion furnace, chemical vapour deposition (CVD), rapid thermal processing (RTP), hydrogen annealing) (MPI)
- plasma etching (MPI)
- UV/Vis μ -Ramanspektroskopie (Labram HR, Horiba Jobin Yvon); (MPI)

5.4. Sonstige Voraussetzungen

Für den neuen Mitarbeiter steht die Infrastruktur des MPI der MLU und des IWMH zur Verfügung (Bibliothek, Verwaltung, Werkstätten, PC-Netzwerk).

6. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

7. Unterschriften

Frank Altmann

PD Dr. Silke Christiansen

Die Unterschriften entfallen zunächst für die elektronisch eingereichten Anträge.
Halle, den 18. Januar 2006

Teilprojekt NW6

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

Projektleiter:

Kurt Merzweiler

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

1. General Information (Allgemeine Angaben)

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt Zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1 Applicant(s) (Antragsteller)

Name	Prof. Dr. Kurt Merzweiler
Dienststellung	Universitätsprofessor
Geburtsdatum	31. 8. 1958
Nationalität	deutsch
Institut	Institut für Anorganische Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Dienstadresse	Kurt-Mothes-Str. 2 06120 Halle (Saale)
Telefon	0345/ 55 256 23
Telefax	0345/ 55 273 44
Email	kurt.merzweiler@chemie.uni-halle.de
Privatadresse	Albert-Schweitzer-Str. 29b, 06114 Halle, Tel. 0345/ 77 65 034

1.2 Topic (Thema)

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

1.3 Code name (reference) (Kennwort)

Metallorganic Chemistry, III-V Nanocrystals, Photoluminescence, non-aqueous sol-gel

1.4 Scientific discipline and field of work (Fachgebiet und Arbeitsrichtung)

Discipline: Inorganic Chemistry
Special Field: metallorganic precursor, nanostructures and nanoparticles

1.5 Scheduled total duration (Voraussichtliche Gesamtdauer)

3 years

1.6 Application period (Antragszeitraum)

01/07/2006 – 30/06/2008

1.7 Datum der bisherigen Bewilligung (Project Dr. Pinna)

01/07/2005

1.8 Summary (Zusammenfassung)

Non-aqueous sol-gel routes have already proven to be versatile for the synthesis of several oxidic nanoparticles previously impossible to synthesize (c.f. References). In this project we propose to extend these routes to the preparation of III-V nitrides semi-conducting nanocrystals, to characterize them and to study their intrinsic optical properties.

2. State of the art, preliminary work (Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten)

2.1 State of the art (Stand der Forschung)

The general trend to further miniaturization of functional devices in emerging technologies such as gas sensing, catalysis, data storage, and photonics, demands for the production of nanoparticles with the highest possible purity, small crystallite sizes, and well-defined particle morphologies. It is expected that particle sizes in the nano-regime and specific crystal morphologies enhance the performance and allow a fine-tuning of the properties of these materials for a variety of applications.

Up to now, there are only few examples of chemical synthesis of III-V nitrides nanostructures. Many of them turned out to be irreproducible like the work of the Chinese group of Yitai Qian (Science 1996, 272, 1926). Indeed the direct thermal reaction of Li_3N and GaCl_3 in which an inert solvent at high temperature is not working. Thus, there is a need to undertake a more deeply study of the metallorganic chemistry of nitrides.

2.2 Preliminary work, Progress report (Eigene Vorarbeiten, Arbeitsbericht)

Wet chemical processes (e.g. sol-gel) are particularly suitable for preparing these nanostructured materials. In contrast to sol-gel procedures, which are based on the hydrolysis and condensation of metal halide or metal alkoxide precursors in aqueous solution. We recently proposed a nonaqueous, halide and surfactant free synthesis method to prepare thin films of SnO_2 and In_2O_3 , suitable for gas sensing applications [1,2]. These nanocrystals show superior performances when compared to conventional sensing layers. This approach to synthesize metal oxide nanoparticles allows good control over particle size, shape and crystallinity. The successful preparation of many binary metal oxides and perovskites nanocrystals gave further evidence for the wide applicability of this synthesis procedure [3-6].

Halbleitende Nanodrähte (NW)

Binary, ternary and quaternary III-V semiconductors are widely used in optoelectronics. Up to now these materials were principally synthesized by ultra high vacuum (UHV) techniques such as Metallorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD) or Molecular Beam Epitaxy (MBE) leading to the formation of thin films or quantum dots deposited on a substrate. However, chemical synthesis leading to the formation of III-V well controlled crystalline nanoparticles was much less investigated. This mainly because the precursors needed for the preparation of pure III-V semiconductors are not commercially available. Furthermore, up to now non-aqueous sol-gel routes to inorganic nanomaterials have been explored mainly for oxides.

3. Goals and work schedule (Ziele und Arbeitsprogramm)

3.1 Goals (Ziele)

In this project we propose to synthesize various III-V nitrides semiconductors nanoparticles by a similar nonaqueous approach we showed to be general for the synthesis of well defined oxidic nanoparticles. The first step will consist on the synthesis and the investigation of metallorganic clusters containing nitride bonds that would be essential for the further synthesis of full inorganic nitrides nanocrystals. The second step would be the condensation of these metallorganic clusters leading to the formation of the nitrides. In a last step their structural and optical characterization will be undertaken.

3.2 Work schedule (Arbeitsprogramm) and timetable (Zeitplan)

	1.7.2006	2007	30.6.2008
preparation of starting compounds, cluster syntheses			
cluster characterization by x-ray crystallography			
thermal analysis of cluster compounds			
nanoparticle synthesis and characterization			

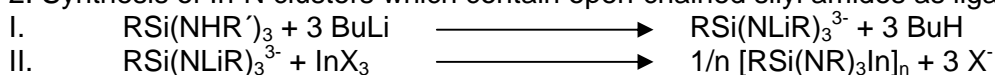
3.2.1 Molecular precursors for the synthesis of III-V-nano particles

One of the goals of this project is the synthesis and the structural characterization of novel indium and gallium nitrogen clusters which could be used as potential precursors for the synthesis of nano particles. In principal cluster compounds can be regarded as intermediates between molecules and solid state compounds. Up to now it is hardly known whether this clusters can be used as starting compounds for the synthesis of nano structured materials. One of the advantages of these type of compounds could be that the polynuclear cluster Ga-N or In-N cluster core could serve as a crystallization seed for the growth of the nano particles. In previous investigations we could gain some experience in the synthesis of III-V, III-VI, and IV-V clusters and we could show e. g. that the reaction of indium trihalides InX_3 ($X = \text{Cl, Br, I}$) with LiN^tBu leads to heterocubanes of the type $[\text{In}_4(\text{N}^t\text{Bu})_4\text{X}_4]$ ($X = \text{Cl, Br, I}$) [7-11]. In the proposed project we first want to study whether and under which conditions (thermolysis, aminolysis in high boiling amines) these clusters can be degraded to InN . It is to expect that the thermal behavior of the clusters is strongly influenced by the substituents attached to In and N. In the second part of the proposed investigations the influence of several cluster parameters (size, structure, substitution pattern) on the degradation behavior will be studied. Therefore it is necessary to develop some new synthetic approaches for In-N and Ga-N clusters.

The main synthetic routes are:

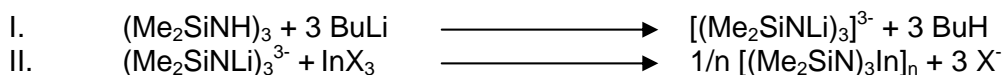
1. Reaction of indium trihalides with differently substituted amides LiNHR ($R = \text{Me, Et, Benzyl}$) for the synthesis of clusters of the type $[\text{InX}(\text{NR})]_n$ and $[\text{In}(\text{NHR})(\text{NR})]_n$.

2. Synthesis of In-N clusters which contain open-chained silyl amides as ligands:



In this case it is to expect that the Si-N bonds can be cleaved more easily than C-N bonds and therefore the degradation to InN could occur at lower temperatures.

3. Synthesis of In-N clusters supported by cyclic silyl amides as ligands.



Like the compounds mentioned under 2. the target clusters contain reactive Si-N bonds which could allow a cluster degradation to InN under mild conditions.

3.2.2 Condensation of the precursors leading to semi-conducting nitrides nanoparticles.

The condensation of the above studied precursors in the presence of a suitable solvent/ligand, as it is the benzyl alcohol for the production of many different oxidic particles, will be investigated. In particular their thermal decomposition in presence of coordinating oxygen free ligand like for example long chain amines (e.g. trioctyl amine) or alkanes/alkenes (e.g. octadecene) will be investigated.

The shape and the size of the nanocrystals will be controlled by varying the nature of the precursors, the solvents and the temperature of the synthesis.

3.2.3 Characterization and study of the properties.

The as formed nanocrystals will be fully investigated by the usual techniques needed by nanopowders (i.e. XRD, TEM, HRTEM, EELS, FT-IR, etc..).

Especially, the optical properties will be studied by means of UV-Vis and Photoluminescence spectroscopy.

3.3 **References:**

(Publications of the applicant are marked with an E)

- [1] N. Pinna, G. Neri, M. Antonietti, M. Niederberger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 434.
- [2] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5608.
- [3] N. Pinna, G. Garnweitner, M. Antonietti, M. Niederberger, *Adv. Mater.* **16** (2004) 2196.
- [4] N. Pinna, M. Antonietti, M. Niederberger, *Colloids and Surfaces A*, (**250**) (2004) 211.
- [5] M. Niederberger, N. Pinna, J. Polleux, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** (2004) 2270.
- [6] M. Niederberger, G. Garnweitner, N. Pinna, M. Antonietti, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 9120.
- [E7] Th. Grabowy, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **626** (2000) 736.
- [E8] K. Merzweiler, *U. App, Z. Anorg. Allg. Chem.* **621** (1995) 1731.
- [E9] U. App, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 478.
- [E10] C. Lämmer, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 735.
- [E11] Th. Grabowy, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **625** (1999) 2045.

4. **Funds requested (Beantragte Mittel)**

4.1 Staff (Personalbedarf)

BAT-O IIa 1/2 for a PhD student for 2 years.

4.2 Scientific instrumentation (Wissenschaftliche Geräte)

None

4.3 Consumables (Verbrauchsmaterial)

Chemicals and small equipment for the chemical synthesis. Per year	5500.....

total 4.3	<u>..... EUR</u>

4.4 Travel expenses (Reisen)

Conferences and meetings and collaborations. Per year	2000.....

total 4.4	<u>15000... EUR</u>

5. **Preconditions for carrying out the project (Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens)**

Halbleitende Nanodrähte (NW)

5.1 Your team (Zusammensetzung der Arbeitsgruppe)

1. Ankush Maneb, M.Sc., PhD student, Cluster of Excellence, 100 %
2. Dr. Christoph Wagner, Dipl. Chem., Universität Halle, x-ray crystallography, 25 %
3. Christine Wirkner, techn. assistant, Universität Halle, 25 %

5.2 Cooperation with other scientists (Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern)

Dr. Nicola Pinna
Investigador Coordenador – “Research Coordinator”
CICECO - Universidade de Aveiro
Campus Universitário de Santiago
3810-193 Aveiro
Portugal

5.3 Foreign contacts and cooperations (Arbeiten im Ausland und Kooperation mit ausländischen Partnern)

This work will be partly carried out at the Universidade de Aveiro (Portugal) in collaboration of Dr. Nicola Pinna especially concerning the condensation of the metallorganic clusters and the characterization of the final nitrides nanocrystals

5.4 Scientific equipment available (Apparative Ausstattung)

Chemical labs equipped in order to carry out the synthesis in inert conditions.
X-Ray powder and single crystal diffractometers, ir spectrometer, nmr spectrometers.

6. **Einbettung in die Struktur des Clusters**

The goal of this project is the synthesis of new nano scaled III/V particles starting from new GaN and InN cluster compounds. Like in the case of the synthesis of Barium Titanates (ON1, Abicht) it is necessary to investigate the thermal behaviour of the starting compounds. This will be done in collaboration with project ON1. Additionally our group will carry out x-ray crystal structure analyses for project ON1(Abicht) and SN2(Tschierske). A collaboration of the Tschierske group and our group already exists within the framework of the GRK 894 (Selbstorganisation). The physical properties of the GaN and InN compounds will be investigated in collaboration with Dr. Nicola Pinna.

7. **Declarations (Erklärungen)**

"A request for funding this project has not been submitted to any other addressee. In case I submit such a request I will inform the Kultusministerium Sachsen-Anhalt immediately".

8. **Signature(s) (Unterschrift(en))**

Prof. Dr. Kurt Merzweiler
Halle, den 2. 2. 2006

Forschungsschwerpunkt: „Oxidische Nanostrukturen“ (ON)

Teilprojekte:

Projektleiter:

- | | | |
|------|--|---|
| ON 1 | Herstellung, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Mischkristallpulver des Typs $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ | L. Jäger, H-P. Abicht |
| ON 2 | Einfluß von Dimensions- und Mikrostruktureffekten auf die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften von nanoskaligen Ferroelektrika | H. Beige, M. Diestelhorst, D. Hesse, M. Alexe |
| ON 3 | Struktur und Dynamik von Nanoteilchen in oxidischen Gläsern: EXAFS-Spektroskopie und Theorie | M. Dubiel, A. Chassé |
| ON 4 | Atomare Struktur und nanoskopische Strukturbildung ferroelektrischer Domänen in ultradünnen BaTiO_3 - Schichten | C. Hagendorf, W. Widdra |

Teilprojekt ON 1

„Herstellung, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Mischkristallpulver des Typs $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn}/\text{Ge})\text{O}_3$ und daraus hergestellter Keramik“

Projektleiter: Lothar Jäger und Hans-Peter Abicht
Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien.

1.1. Antragsteller

Name: Lothar Jäger, PD Dr. rer. nat. habil.
Dienststellung: Wissenschaftlicher Oberassistent
Geburtsdatum: 16.06.1949
Nationalität: Deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie
Dienstadresse: Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Saale).
Telefon: (0345) 55 25 634
Telefax: (0345) 55 27 028
Email: lothar.jaeger@chemie.uni-halle.de

Privatadresse: Grillenweg 2
06116 Halle (Saale)
(0345) 47 22 819

Name: Hans-Peter Abicht, Prof. Dr. rer. nat. habil.
Dienststellung: Universitätsprofessor
Geburtsdatum: 10.12.1942

Nationalität: Deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Fachbereich Chemie, Institut für Anorganische Chemie
Dienstadresse: Kurt-Mothes-Str. 2, 06120 Halle (Saale)
Telefon: (0345) 55 25 622
Email: hans-peter.abicht@chemie.uni-halle.de

Privatadresse: Osteroder Weg 6
06120 Halle (Saale)
(0345) 80 59 529

1.2. Thema

Herstellung, Charakterisierung und Anwendung nanoskaliger Mischkristallpulver des Typs $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn}/\text{Ge})\text{O}_3$ und daraus hergestellter Keramik

1.3. Kennwort

Bariumtitanat-stannat-(germanat-) Mischphasen, elektromechanische Eigenschaften

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Festkörperchemie, Funktionskeramik, Pulversynthese, dielektrische und elektromechanische Eigenschaften

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

01.07.2006-30.06.2008 (2 Jahre)

1.7. Gewünschter Beginn der Förderung

gefördert seit 01. Juli 2005

1.8. Zusammenfassung

Keramiken auf der stofflichen Basis von BaTiO_3 sind vielgenutzte 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 $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ interessante dielektrische und elektromechanische Eigenschaften.

Wie orientierende Vorarbeiten zeigen, können die Eigenschaften zusätzlich durch ein Downscaling der Keramikausgangspulver in den nm-Bereich dramatisch verändert/verbessert werden. Zur Darstellung und Weiterverarbeitung solcher Pulver müssen die klassischen Pfade verlassen werden. Die Herstellung dichter nanokristalliner Keramiken stellt eine schwierige und komplexe Aufgabe dar.

Zudem erfordert der anhaltende Trend zur Miniaturisierung von Bauelementen die Beherrschung von Herstellung und Handhabung feinsten Pulver. Dies gilt in gleicher Weise für die Dünnschichttechnik.

Im Rahmen des Projektes sollen mischkristalline $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ -Pulver (BTS-x) sowie $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_3$ -Pulver (BTG-x) mit $x = 0-0.15$ mit mittleren Korngrößen < 200 nm nach einer Sol-Gel- und nach einer Solvothermal-Methode bzw. auch nach einer Komplex-Precursor-Methode (im Falle des Germaniums) hergestellt, charakterisiert und zur Darstellung entsprechender Keramiken verwendet werden. Das „Zudotieren“ von Germanium soll die Sintertemperaturen beträchtlich erniedrigen und somit das Kornwachstum besonders im finalen Sinterstadium reduzieren (\rightarrow nanoskalige Gefügestruktur).

Zum Sintern soll neben der klassischen Widerstandsheizung alternativ ein Monomode-Mikrowellenofen zum Einsatz kommen („rapid sintering“). Die damit zu erzielenden hohen Aufheizraten (bis 100 K/min.) stellen ein weiteres effektives Werkzeug zur Konstruktion nanoskaliger Keramikgefüge dar.

Vorgesehen ist der Vergleich der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der Keramiken nach der Korngröße und dem Herstellungsverfahren.

Mit Blick auf eine zielgerichtete Anwendung sollen erste Untersuchungen zur Eignung als bleifreie Aktuatoren durchgeführt werden.

In Schema I ist eine längerfristige Strategie der geplanten Arbeiten vorgestellt. Die daraus abgeleiteten Arbeiten für den Antragszeitraum sind im Arbeitsprogramm formuliert.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

Keramiken ferroelektrischer Verbindungen weisen interessante dielektrische, elektromechanische, pyroelektrische und optische Eigenschaften auf. Nahe der Temperatur T_c der paraelektrisch-ferroelektrischen Phasenumwandlung sind die entsprechenden Materialkoeffizienten besonders hoch, jedoch auch temperaturabhängig, was einer Anwendung des Materials in Bauelementen entgegensteht. Die scharfe Phasenumwandlung verschiedener Ferroelektrika kann u.a. durch geeignete Dotanden oder durch partielle, isovalente Kationensubstitution „verschmiert“ werden, so dass beispielsweise die Dielektrizitätskonstante über einen größeren Temperaturbereich anormal große, nahezu konstante Werte annimmt und so gewünschte Eigenschaften optimiert werden können [1,2,3]. Entsprechende Materialien finden heute Anwendung z.B. in Vielschichtkondensatoren, piezo- und pyroelektrischen Sensoren oder Präzisions-Positionierungssystemen [4].

Für Stoffsysteme auf der Basis von BaTiO_3 (BT) gibt es zur Kationensubstitution bereits zahlreiche Erfahrungen. Die Substitution von Ti^{4+} durch Sn^{4+} führt zu festen Lösungen des Typs $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$ (BTS-x, $x = 0-0.15$), die interessante elektromechanische und dielektrische Eigenschaften aufweisen. Mit steigendem Zinn-Gehalt sinkt die Temperatur der kubisch-tetragonalen Phasenumwandlung, wobei gleichzeitig das für eine diffuse Phasenumwandlung typische Verschmieren der dielektrischen Anomalie beobachtet wird [5,6]. Zusätzlich erfolgt eine Verschiebung der tetragonal-orthorhombischen bzw. der orthorhombisch-rhomboedrischen Phasenumwandlung zu höheren Temperaturen.

Die Temperaturabhängigkeit der makroskopischen Eigenschaften von Ferroelektrika reduziert sich auch mit abnehmender mittlerer Korngröße im keramischen Gefüge. Bei BaTiO_3 wird, ähnlich wie bei der diffusen Phasenumwandlung, eine Verschmierung der dielektrischen Anomalie nachgewiesen, was auf mechanische Spannungen und damit verbundene lokale Unterschiede hinsichtlich der Phasenumwandlung zurückgeführt wird [7,8]. Die tetragonale Verzerrung der

[1] G. A. Smolenky, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1970**, 8, 2.

[2] D. Pandey, *Key Eng. Mater.* **1995**, 101-102, 177.

[3] L. E. Cross, N. Setter, E. L. Colla (Eds.), *Ferroelectric Ceramics: Tailoring Properties for Specific Applications*, *Ferroelectric Ceramics*, Birkhäuser, Basel, **1993**.

[4] K. Uchino, *Piezoelectric Actuators and Ultrasonic Motors*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Dordrecht, London, **1997**.

[5] G. A. Smolenskii, V. A. Isupov, *Zh. Tekh. Fiz.* **1954**, 24, 1375.

[6] N. S. Novosiltsev, A. L. Khodakov, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **1956**, 1, 306.

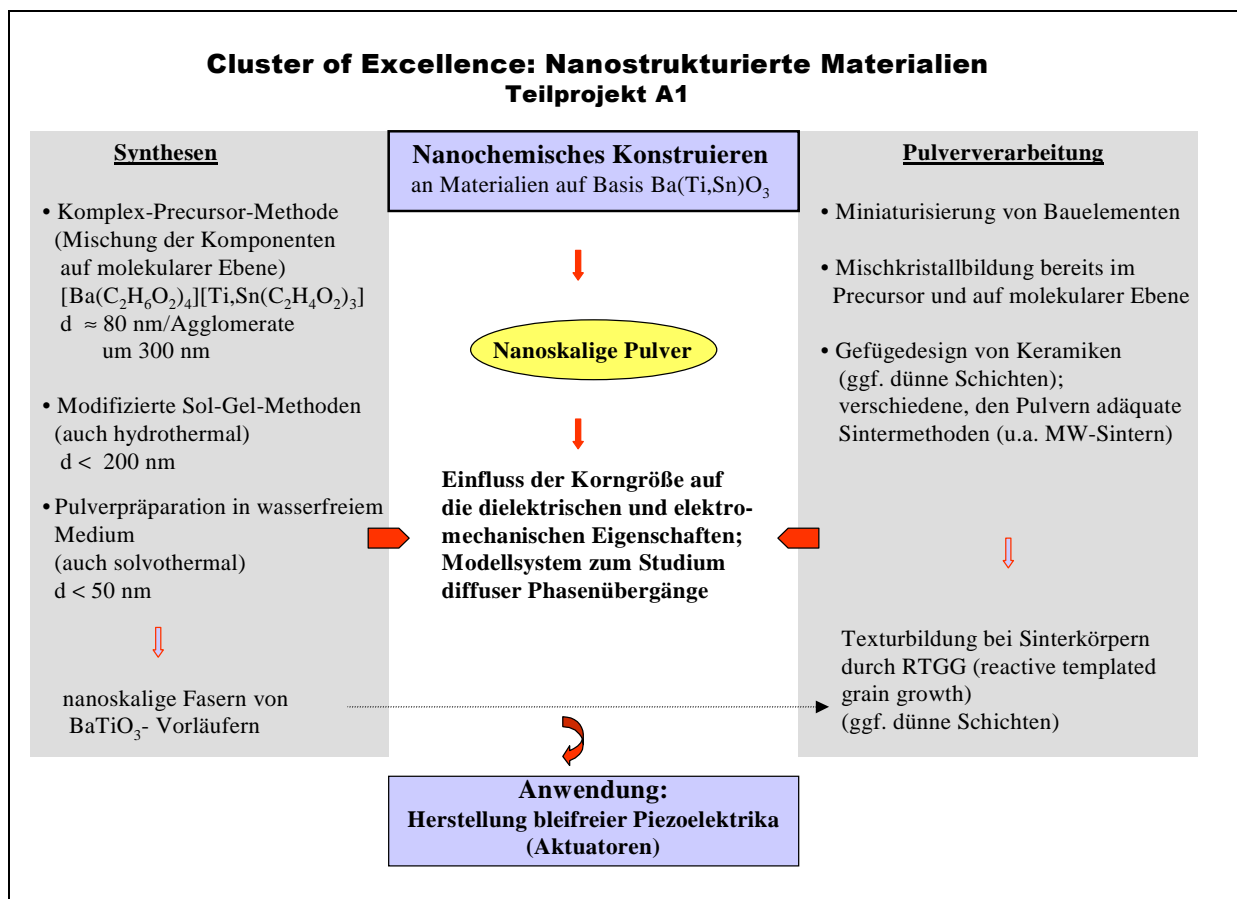
[7] D. Hennings, *Int. J. High Technol. Ceram.* **1987**, 3, 91.

[8] Y. Park, W. J. Lee, H. G. Kim, *J. Phys.: Condens. Matter* **1997**, 9, 9445.

Elementarzelle nimmt mit sinkender Teilchengröße ab [8]. Gleichzeitig führt die Verminderung der Korngröße zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften der Keramik [9], wodurch die finale Formgebung des Bauelements, dem allgemeinen Trend zur Miniaturisierung folgend, erleichtert wird.

BTS-x-Keramiken haben technische Bedeutung als komplexe dielektrische Materialien mit hoher Dielektrizitätskonstante. Darüber hinaus stellt BTS-x aufgrund seiner pyroelektrischen und elektromechanischen Eigenschaften ein potentiell Materialsystem für verschiedene Sensoren und Aktuatoren dar und erscheint geeignet als bleifreie, umweltschonende Alternative für die häufig verwendeten PZT-Keramiken [10,11].

Die Herstellung feinkörniger Keramiken stellt zwangsläufig höhere Anforderungen an die Qualität der präkeramischen Pulver, wie Korngröße, Stöchiometrie, Homogenität und Reinheit. Darüber hinaus müssen Kalzinations- und Sinterprozess für feinteilige Pulver optimiert werden, die aufgrund der höheren Reaktivität der Teilchen (größere Oberfläche) bei tieferen Temperaturen ablaufen sollten.



- [9] W. S. Hackenberger, M. J. Pan, V. Vedula, P. Pertsch, W. Cao, C. A. Randall, T. R. ShROUT, Smart Structures and Materials, Materials Technologies, M. Wuttig (Ed.), *Proc. SPIE* **1998**, 3324, 28.
- [10] S. L. Swartz, T. R. ShROUT, T. Takenaka, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **1997**, 76, 51.
- [11] Y. Whu, H. Zhang, J. Ma, D. Xie, *J. Mater. Sci.* **2003**, 38, 987.

Neben der klassischen Mischoxidmethode haben sich in der Vergangenheit verschiedene, auch nasschemische Methoden zur Pulversynthese etabliert. Die Hydrothermalsynthese [12] bzw. mikrowellenassistierte Hydrothermalsynthese [13,14,15,16] von BaTiO₃-Pulvern ist mehrfach untersucht worden. Bisher kaum untersucht ist die Solvothermalsynthese, die hinsichtlich Korngröße und Kornspektrum sehr vielversprechend erscheint: Chen und Jiao beschreiben die Hydrolyse eines Barium-Titan-Alkoxids in niederen Alkoholen und erhalten ein BT-Pulver mit einer Korngröße um 40 nm [17].

BaSnO₃-Pulver (BS) wurden bisher auf unterschiedlichen Wegen dargestellt: Hydrothermal-Verfahren [18], Sol-Gel-Verfahren [19], Precursor-Verfahren [20,E21] und andere [22]. Die vergleichsweise schwierige und komplexe Synthese des gemischten Pulvers BTS-x wurde auf nasschemischen Wege bisher nur in Anfängen von Vivekanadan [18,23] sowie Yoon untersucht [24]. Entsprechendes ist vom BaGeO₃ (BG) u. W. kaum bekannt [25]. Über das System BaTiO₃/BaGeO₃ gibt es nur eine seriöse Arbeit von Guha und Kolar aus dem Jahre 1972 [26].

Das Sintern nanoskopischer (BaTiO₃-) Ausgangspulver stellt eine Herausforderung dar. Jüngst berichteten Randall et al. [27] über neue Möglichkeiten in diesem Zusammenhang.

2.2. Eigene Vorarbeiten / Arbeitsbericht

Die Arbeitsgruppe verfügt über langjährige Erfahrungen bei der Herstellung und Charakterisierung präkeramischer Pulver auf BT-Basis nach der Mischoxid-Methode sowie modernen nasschemischen Verfahren.

-
- [12] M. Yoshimura, W. L. Suchanek, K. Byrappa, *Mater. Res. Bull.* **2000**, 35, 17.
[13] B. L. Newalkar, S. Kormeneni, H. Katsuki, *Mater. Res. Bull.* **2001**, 36, 2347.
[14] S. Kormaneni, Q. Li, K. M. Stefansson, R. Roy, *J. Mater. Res.* **1993**, 8, 3176.
[15] Y. Ma, E. Vilenko, S. L. Suib, P. K. Dutta, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 3023.
[16] Y. B. Kholam, A. S. Deshpanda, A. J. Patil, H. S. Potar, S. B. Deshpanda, S. K. Date, *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 71, 304.
[17] D. Chen, X. Jiao, *J. Am. Ceram. Soc.* **2000**, 83, 2637.
[18] T. R. N. Kutty, R. Vivekanandan, *Mater. Res. Bull.* **1987**, 22, 1457.
[19] J. Cerda, J. Arbiol, R. Diaz, G. Dezanneau, J. R. Morante, *Mater. Lett.* **2002**, 56, 131
[20] C. P. Udawatte, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Solid State Ionics* **1998**, 108, 23.
[E21] R. Köferstein, H.-P. Abicht, J. Woltersdorf, E. Pippel, *Thermochim. Acta*, im Druck
[22] M. Leoni, M. Viviani, P. Nanni, V. Buscaglia, *J. Mater. Sci. Lett.* **1996**, 15, 1302.
[23] R. Vivekanadan, T. R. N. Kutty, *Ceram. Intern.* **1988**, 14, 207.
[24] K. H. Yoon, J. H. Park, J. H. Jan, *J. Mater. Res.* **1999**, 14, 2933.
[25] J. H. Müller, C. E. Gulezian, *J. Am. Chem. Soc.* **1929**, 51, 2029
[26] J. O. Guha, D. Kolar, *J. Mater. Sci.* **1972**, 7, 1192
[27] A. Polotai, K. Breece, E. Dickey, C. Randall, *J. Am. Ceram. Soc.* **2005**, 88, 3008

Die resultierenden Keramiken wurden in herkömmlichen Elektroöfen gesintert; außerdem gibt es Erfahrungen zum Mikrowellensintern mit einem Multimodeofen. Seit kurzem steht eine Monomodeanlage für den Sinterprozess zur Verfügung, wobei gegenüber der klassischen Heizmethode eine Erniedrigung der Sintertemperatur um 100 K nachgewiesen wurde und ein „rapid sintering“ (sehr hohe Heizraten) möglich wird.

Darüber hinaus wurden in jüngster Vergangenheit die 1,2-Ethylendiolatokomplexe $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4][\text{E}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ (E = Sn [E35], Ti [E28]) bzw. $[\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4][\text{Ge}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_6] \cdot 2.5\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ [E29] von uns synthetisiert und hinsichtlich ihrer Eignung als Precursor für mischkristalline Keramiken untersucht.

In den ersten 6 Monaten der Förderung des Teilprojektes A1 wurden folgende Ergebnisse erzielt.

2.2.1. System $\text{BaTiO}_3/\text{BaSnO}_3$

Für die nasschemische Synthese nanoskaliger präkeramischer BT- bzw. BTS-x-Pulver wurde zunächst ein in der Literatur für die Synthese von BT beschriebener Reaktionsweg nachgearbeitet und modifiziert [30]. Dabei wird $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit TiCl_4 in Gegenwart von überschüssigem KOH in wässriger Lösung umgesetzt. Dieses Verfahren lässt sich durch partielle Substitution von TiCl_4 durch SnCl_4 auf die Synthese von mischkristallinen BTS-x-Pulvern übertragen.



Im Ergebnis dieser Umsetzung resultieren globulare Körner mit einem mittleren Durchmesser von 180 nm und engem Kornspektrum (Photon Correlation Spectroscopy of Quasi Elastically Scattered Light, PCS). Die beschriebene Reaktion kann auf Lösungsmittelgemische aus Wasser und Alkohol unter Verwendung von Natriumalkoholat als Base übertragen werden. Offensichtlich werden dann durch verminderte Löslichkeit von BaTiO_3 mehr und kleinere Keime gebildet, die zu einem Pulver mit mittlerer Korngröße um 100 nm (PCS bzw. nach BET 25 nm) führen.

[E28] L. Jäger, R. Köferstein, H.-P. Abicht, H. Görls, V. Lorenz, J. Woltersdorf, E. Pippel, *Solid State Sci.* **2005**, 7, 1280

[E29] L. Jäger, V. Lorenz, C. Wagner, T. Müller, H.-P. Abicht, *Z. Kristallogr.* **2005**, 220,

183.

[30] X. Wang, B. I. Lee, M. Z. Hu, E. A. Payzant, D. A. Blom, *J. Mater. Sci. Mater. Electronics* **2003**, 14, 495.

Generell müssen diese feinkörnigen Pulver anders als die auf klassischem Wege (Mischoxid-Methode) hergestellten behandelt werden.

Wird beispielsweise das BTS-5-Pulver bei 850°C kalziniert, kann daraus eine Keramik mit einer Dichte von 95% der Einkristalldichte hergestellt werden. Oberhalb einer Kalzinationstemperatur von 850°C verändert sich die Kornmorphologie (→ kubische Körner) und die Sinteraktivität nimmt mit steigender Kalzinationstemperatur drastisch ab.

Weiterführende Untersuchungen zeigten, dass diese nach der o.g. Sol-Gel-Methode gewonnenen BT- bzw. BTS-x-Pulver ohne Kalzinationsschritte und Zusätze verpresst und gesintert werden können. Im Gegensatz zu den kalzinierten Pulvern wird die höchste Verdichtungsrate bereits kurz oberhalb 1200°C erreicht und die Dichte der resultierenden Keramiken erreichen Werte > 95 % der Einkristalldichte.

Abbildung 1 zeigt ein solches BT-Pulver a.) und das Gefüge einer daraus hergestellten Keramik b.) (Sintertemperatur 1200°C).

Auch die dielektrischen Eigenschaften werden in der Tat durch ein „Downscaling“ der Pulver dramatisch verändert, wenn man noch dazu ein den Nanopulvern adäquades Sinterverfahren anwendet (Spark-Plasma-Sintern). In Abbildung 2 sind die dielektrischen Eigenschaften ϵ' und ϵ'' in Abhängigkeit von der Sintermethode und daraus resultierender unterschiedlicher Korngröße in der Keramik dargestellt (SPS = Spark-Plasma-Sintern; CS = klassische Sinterung im

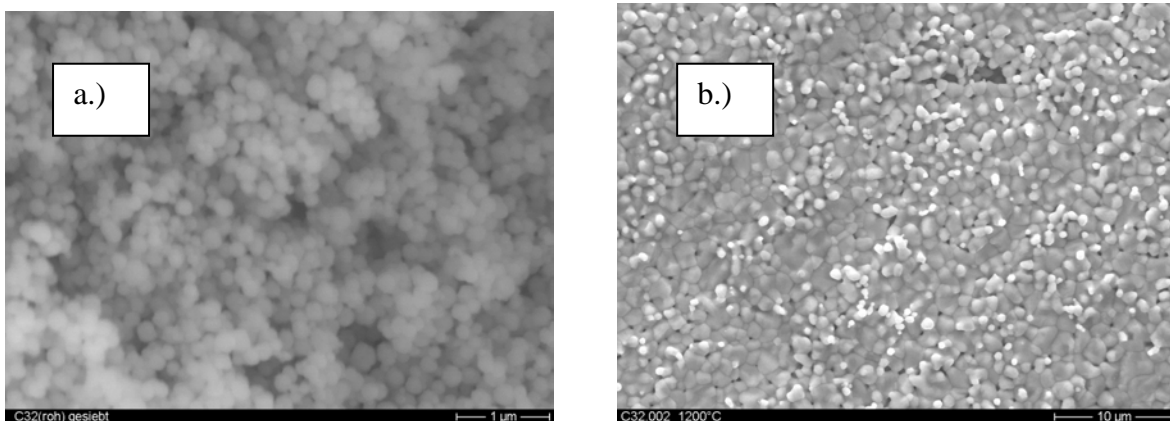


Abb.1: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines nach der modifizierten Sol-Gel-Methode hergestellten, nicht kalzinierten BT-Pulvers a.) und einer daraus bei 1200°C gesinterten Keramik b.)

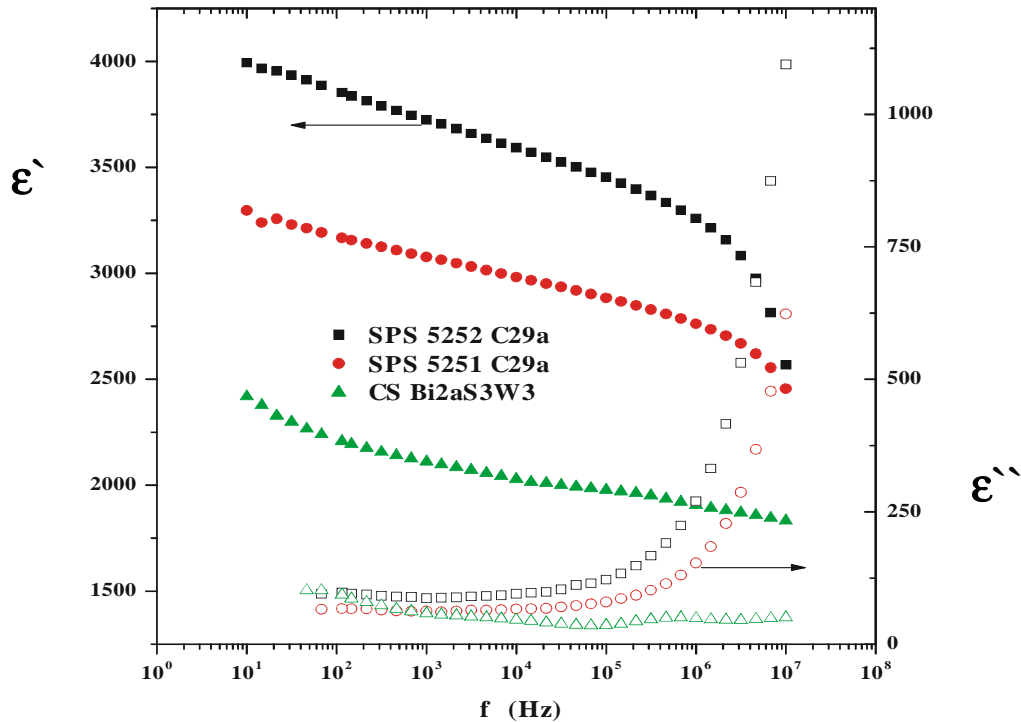


Abb.2: Abhängigkeit dielektrischer Eigenschaften von der Sintermethode und der Pulversynthese für BTS-0,05. C29a (Sol-Gel-Methode), $d = 200$ nm, Bi2a (klassisches Pulver), $d = 500$ nm) ($\epsilon' =$ Realteil, $\epsilon'' =$ Imaginärteil / dielektrischer Verlust der Dielektrizitätskonstante)

Widerstandsofen).

2.2.2. System $\text{BaTiO}_3/\text{BaGeO}_3$

Die Synthese von BaGeO_3 bzw. Mischsystemen mit BaTiO_3 über Precursor-Komplexe ist bislang nicht beschrieben. Eine ältere Arbeit [31] berichtet orientierend über die Synthese von Bariumgermanat aus den Isopropoxiden des Bariums und Germaniums.

Von uns wurde zunächst untersucht, ob aus den von uns erstmals dargestellten 1,2-Ethandiolatokomplexen $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4][\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ und $[\text{Ba}_2(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4][\text{Ge}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_6]$ Mischkristalle des Typs $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4][\text{Ti}_{1-x}\text{Ge}_x(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ synthetisiert werden können. Die Synthese über die Reaktion von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ mit $\text{TiO}_2/\text{GeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ bzw. von $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_4$ und $\text{Ge}(\text{OCH}_3)_4$ in 1,2-Ethandiol erweist sich hierbei als vorteilhaft. Mit dieser Mischkristallbildung ist die Ti/Ge-Stöchiometrie und Ti/Ge-Verteilung auf einer molekularen Ebene eingestellt, so dass es möglich ist, BTG-x-Pulver mit einer, im Vergleich zur klassischen Mischoxidmethode, homogenen Germaniumverteilung zu erhalten.

[31] O. Yamaguchi, M. Ki, T. Niimi, K. Shimizu, *Polyhedron*, **1983**, 2, 1213

Hatten doch eigene Untersuchungen am System BT/BS gezeigt, dass im Falle der klassischen Mischoxid-Methode bei den resultierenden mischkristallinen Pulvern eine inhomogene Ti/Sn-Verteilung in Mikrobereichen nachweisbar ist [E32].

Zum Verständnis der Thermolyse der mischkristallinen Precursoren zu BTG-x-Pulvern wurde der thermische Abbau und die dabei zu beobachtende Phasenentwicklung der Ausgangsverbindung $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4][\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ eingehend untersucht. Auf dem Gebiet der thermischen Zersetzung von (Ba,Ti)-Precursoren sind bereits umfangreiche Arbeiten durchgeführt worden. Wir konnten beobachten, dass das Bariumtitan-1,2-ethandiolat bereits ab ca. 700 °C (Heizrate 10 K/min) vollständig zu BaTiO_3 zersetzt wird, wobei diese Temperatur abhängig von der gewählten Heizrate ist. Geringe Heizraten (1 K/min) führen bereits ab 616 °C zur Bildung von BaTiO_3 . Bei der thermischen Zersetzung beobachtet man, dass sich das Bariumtitan-1,2-ethandiolat zunächst in eine, bei Bariumtitanprecursoren häufig beobachtete Bariumtitanoxycarbonatphase ($\text{Ba}_2\text{Ti}_2\text{O}_5\text{CO}_3$) und anschließend in feinverteiltes BaCO_3 und TiO_2 zersetzt, die wiederum vergleichsweise schnell und bei geringen Temperaturen BaTiO_3 bilden.

Zunächst wurde der Einfluss der Kalzinierungstemperatur auf die Korngröße der entstehenden präkeramischen Pulver bei der thermischen Zersetzung von $[\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4][\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2)_3]$ zu BaTiO_3 untersucht. Untersuchungen der spezifischen Oberfläche (BET) zeigen deutlich, dass mit sinkender Kalzinierungstemperatur die spezifische Oberfläche der präkeramischen BT-Pulver zunimmt. Damit wird es möglich, die Teilchengröße der präkeramischen Pulver durch Variation der Kalzinierungstemperatur gezielt zu beeinflussen. So erhält man beispielsweise bei einer Kalzinierungstemperatur von 1000 °C Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 3.3 m²/g, was einer durchschnittlichen Teilchengröße von ca. 310 nm entspricht, während bei einer Kalzinierungstemperatur von 750 °C ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 16.8 m²/g und einer Teilchengröße von etwa 55 nm erhalten wird. Elektronenmikroskopische Aufnahmen und Partikelgrößen-untersuchungen zeigen, dass die würfelförmigen Teilchen Agglomerate bilden, welche zwischen 250 – 350 nm und 1000 – 2000 nm groß sind. Die Größe der Agglomerate ist ebenfalls von der Kalzinierungstemperatur abhängig. Über das thermische Verhalten von (Ba,Ge)-Precursorkomplexen ist in der Literatur nichts bekannt. Die thermoanalytische Charakterisierung des Bariumgermanium-1,2-ethandiolates zeigt, dass bei einer Aufheizrate von 10 K/min die Bildung von BaGeO_3 ab etwa 730 °C abgeschlossen ist. Auch hier ist eine Abhängigkeit der Bildungstemperatur von der Aufheizrate zu beobachten. Erste Untersuchungen zeigen, dass sich im Bereich von 500 °C der Precursor in BaCO_3 und GeO_2 zersetzt. Phasenbestimmungen, insbesondere im Temperaturbereich < 500 °C, sind in Arbeit.

[E32] V. Müller, H. Beige, H.-P. Abicht, C. Eisenschmidt, *J. Mater. Res.* **2004**, 19, 2834

Von Bedeutung ist die Phasenbestimmung vor allem in Hinblick auf die Ausbildung möglicher Zwischenphasen. Wie Waser et al. [33] berichten, wird durch das Auftreten von kohlenstoffreichen Zwischenphasen der Kristallisationsprozess zu höheren Temperaturen verschoben.

Für das System BaTiO₃/BaGeO₃ zeigen erste orientierende Versuche, dass durch die Dotierung von BaTiO₃-Keramiken mit BaGeO₃ diese bereits deutlich unterhalb von 1200 °C sintern, was für die Herstellung nanoskaliger Keramikgefüge bedeutungsvoll ist.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1. Ziele

Ziel der Untersuchungen ist die Herstellung von sehr feinen, nanoskaligen BTS-x-Pulvern (x = 0 – 0.15) als Startpulver für entsprechende funktionskeramische Hochleistungs-materialien.

Grundlage dieses Vorhabens ist die Synthese entsprechender präkeramischer Pulver, die sich durch folgende Eigenschaften auszeichnen sollen: hohe Reinheit, Homogenität, wenn möglich Mischkristallinität der homologen Titan- und Zinnverbindungen im Precursorstadium, weitgehend monomodale Pulver mit Korngrößen < 200 nm. Diese Anforderung können von Pulvern, die auf klassischem Wege hergestellt werden, nicht erfüllt werden.

Die Übertragung von Synthesevarianten für BT auf gemischte BTS-Pulver erscheint zunächst trivial. Es muss jedoch beachtet werden, dass bei Temperaturen bis 300 °C [34] die Hydrolyse von BaCl₂ und ECl₄ (E = Sn⁴⁺, Ti⁴⁺) einerseits zu BaTiO₃ und andererseits zu Ba[Sn(OH)₆] führt. Nachteilig ist weiterhin, dass Ba[Sn(OH)₆] nadelförmige Kristalle im µm-Maßstab bildet, die auch nach dem Kalzinieren erhalten bleiben, so dass Pulver mit dieser Morphologie für die Herstellung von Keramiken unbrauchbar sind [35].

Als geeigneter Syntheseweg bietet sich zunächst ein Sol-Gel-Verfahren an, dass auf der Hydrolyse von salzsauren, stöchiometrischen Lösungen von BaCl₂, TiCl₄ und SnCl₄ mit Kalilauge beruht. Diese Methode ist für die Darstellung von BT-Pulvern gut untersucht [30] und orientierende

[33] R. Liedtke, S. Hoffmann, R. Waser, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 83, 436; U. Hasenkox, S. Hoffmann, R. Waser, *J. Solid-Gel Sci. Technol.*, **1998**, 12, 67

[34] C. P. Udawatte, M. Yoshimura, *Mater. Lett.* **2001**, 47, 7.

[E35] L. Jäger, V. Lorenz, T. Müller, H.-P. Abicht, M. Rössel, H. Görls, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 189.

Versuche für BTS-0.05 zeigen, dass ein monomodales, kaum agglomeriertes Pulver mit einer globularen Körnung und einem mittleren Korndurchmesser um 200 nm erhalten wird (Abb. 3).

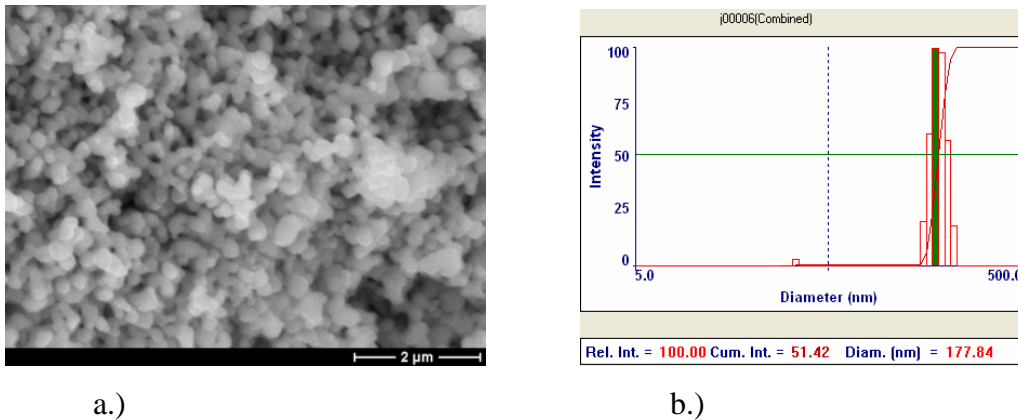


Abb. 3: ESEM-Bild a.) und Korngrößenanalyse b.) eines Pulvers BTS-0.05

Als zweite Synthesemethode bietet sich die Hydrolyse von stöchiometrischen Gemischen aus $\text{Ba}(\text{OR})_2$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$ und $\text{Sn}(\text{OR})_4$ ($\text{R} = {}^n\text{Bu}$, ${}^t\text{Bu}$) in entsprechenden Alkoholen an. Dieses Verfahren ist für BT beschrieben und liefert dort entsprechende Pulver mit einer Korngröße um 40 nm und einem engen Kornspektrum. Unter Verwendung niedriger Alkohole als Lösungsmittel ist die Verwendung von stöchiometrischen Mengen an Wasser für die Hydrolyse einfach zu realisieren, so dass die mögliche Bildung und Kristallisation von $\text{Ba}[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ unterbunden werden kann und auf direktem Wege BaSnO_3 gebildet wird. Zusätzlich verhindert die Verwendung von nichtwässrigen Lösungsmitteln eine Agglomeration der Teilchen besonders während des Trocknungsprozesses.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Pulver müssen zunächst vollständig charakterisiert werden (Elementare Zusammensetzung, Korngröße, Kornspektrum, Phasenbestand, Kristallinität, thermisches Verhalten, Verdichtungsverhalten). Dabei kommen die Methoden Röntgenfluoreszenz, PCS (Photon Correlation Spectroscopy of Quasi Elastically Scattered Light), Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung, DTA und TG, Dilatometrie und IR-Spektroskopie zum Einsatz.

Für die dargestellten Pulver müssen Kalzinations- und Sinterprozess hinsichtlich Heizrate, Verweilzeit und maximale Temperaturen optimiert werden. Orientierende Versuche mit BTS-0.05 haben gezeigt, dass im Vergleich zu den klassischen Pulvern die Kalzination bei deutlich tieferen Temperaturen ablaufen kann und muss, um das spezielle Verhalten feinteiliger Pulver bis zum Sinterprozess zu erhalten. Zu hohe Kalzinationstemperaturen führen zur Bildung von festen Agglomeraten, die eine hohe Verdichtung der Keramik beim Sinterprozess behindern. Der Sinterprozess selbst wird in klassischen Elektroöfen im Temperaturintervall 1100 – 1450 °C durchgeführt. Eine Kombination aus **RATE CONTROLLED SINTERING** und 2-step sintering erweist

sich bezüglich des Kornwachstums mit Blick auf nanokristalline Keramiken als vielversprechend. Für ausgewählte Beispiele werden die Proben im Monomode-Mikrowellenofen, der in der Arbeitsgruppe vorhanden ist, gesintert. Die erhaltenen Keramiken werden hinsichtlich Dichte, Gefüge, Kornwachstum charakterisiert.

Eine Herabsetzung der Sintertemperaturen soll mit Blick auf die Reduzierung des Kornwachstums durch Mischkristallbildung mit dem homologen Germanium erreicht werden.

Als geeignete Synthese bietet sich die thermische Zersetzung von mischkristallinen Ba(Ti,Ge)-1,2-ethandiolato-Komplexen zu BTG-x-Pulvern an. Dabei muss vollständig geklärt werden, in welchem Bereich mischkristalline Ba(Ti,Ge)-1,2-ethandiolato-Precursorkomplexe vorliegen. Für die Zersetzung der Ba(Ti,Ge)-1,2-ethandiolato-Komplexe zu BTG-x-Pulvern muss ein optimales Kalzinierungsregime erarbeitet werden um nanoskalige BTG-Pulver zu erhalten. Neben der deutliche Absenkung der Kalzinierungstemperatur zeigen erste Versuche, dass eine Heizratenkontrollierte thermische Zersetzung der Precursorverbindungen (rate controlled thermal decomposition) zu Pulvern mit hoher spezifischer Oberfläche und nanoskaligen Teilchen führt.

In diesem Zusammenhang muss zunächst geprüft werden, in welchem Umfang das Germanium in die BaTiO₃-Struktur eingebaut wird, welche Sekundärphasen entstehen und wie die dielektrischen bzw. elektromechanischen Eigenschaften verändert werden. Darüber ist aus der Literatur kaum etwas bekannt, so dass zunächst parallel zu den vorstehend diskutierten Aufgaben das System BaTiO₃/BaGeO₃ untersucht werden muss. (Zu einem späteren Zeitpunkt werden die Untersuchungen auf das ternäre System BaTiO₃/BaSnO₃/BaGeO₃ erweitert).

Die Bestimmung der dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften erfolgt im Fachbereich Physik der Universität.

Vorgesehen ist der Vergleich der Eigenschaften von keramischen Proben gleicher Zusammensetzung, die nach der Mischoxid-Methode, nach der Sol-Gel-Methode und nach dem Solvothermalverfahren dargestellt wurden.

3.2. Arbeitsprogramm und Zeitplan

3.2.1.1. Darstellung von BTS-x-Pulvern

Sol-Gel-Methode

Darstellung von BTS-x-Pulvern mit $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075; 0.1, 0.125, 0.15$ durch Hydrolyse von salzsauren, stöchiometrischen Lösungen von TiCl_4 , SnCl_4 und BaCl_2 mit Kalilauge.

Variation der Synthesebedingungen (verschiedene Ausgangsverbindungen und Lösungsmittel, unterschiedliche Temperaturregimes, ...) mit Blick auf ein weiteres „downscaling“ der BTS-x-Pulver.

Solvothermal-Methode

Darstellung von BTS-x-Pulvern mit $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075; 0.1, 0.125, 0.15$ durch Hydrolyse stöchiometrischer Lösungen von $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ und $\text{Ba}(\text{OR})_2$ (z. B. $\text{R} = {}^n\text{Bu}, {}^t\text{Bu}$) in Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol mit stöchiometrischen Mengen an H_2O

Kristallinität (XRD); thermisches Verhalten (DTA, TG, Dilatometrie); Spektroskopie (IR)

Kooperation: Nachwuchsgruppe Dr. Pinna, FB Chemie bzw. Nachfolger

3.2.1.2. Darstellung von BTG-x-Pulvern

Precursor-Methode

Darstellung von BTG-x-Pulvern mit $x = 0 - 0.15$ durch thermische Zersetzung von $\text{Ba}(\text{Ti,Ge})$ -1,2-ethandiolato-Komplexen. Untersuchung der Mischkristallbildung auf Precursorebene.

3.2.2. Charakterisierung der hergestellten Pulver

- Korngröße und Form, Kornspektrum, Aggregation (Elektronenmikroskopie, Korngrößenanalyse, spezifische Oberfläche);
- Phasenbestand, Kristallinität (XRD);
- thermisches Verhalten (DTA, TG, Dilatometrie);
- IR-Spektroskopie

Kooperation: IWZ Materialwissenschaften; Prof. Beige, FB Physik

3.2.3. Kalzination

Kalzination der BTS-x-Pulver im Intervall 700 – 1000 °C in Schritten zu je 50 °C.

Charakterisierung der Pulver: Korngröße und Form, Kornspektrum, Agglomeration.

Kalzination der Ba(Ti,Ge)-1,2-ethandiolato-Komplexe zu BTG-x-Pulver im Intervall 650 –1000 °C.

Versuche zur Verbesserung der Pulverqualität und der Korngrösse durch Heizraten-kontrollierte thermische Zersetzung der Precursorverbindungen (rate controlled thermal decomposition).

3.2.4. Herstellung der Keramik

Pressen von Grünlingen mit geeigneter Dichte. Hierzu müssen Erfahrungen gesammelt werden im Hinblick auf die Handhabung/Formgebung von Nanopulvern, um die Vorteile der feinen Ausgangspulver in die Keramik zu übertragen (u.a. Suche nach geeigneten Presshilfsmitteln).

3.2.4.1. Klassisches Sintern

Sintern in Elektroöfen im Temperaturintervall 1100 – 1450 °C

3.2.4.2. Mikrowellensintern

- Sintern im Monomode-Mikrowellenofen für ausgewählte Beispiele mit Aufheizraten von 25, 50 und 100 K/min..
- Untersuchung der Möglichkeit der Gradientenbildung (Gezielte Ausnutzung des bei MW-Behandlung a priori entstehenden Temperaturgradienten)

3.2.4.3. Charakterisierung der Keramik

- Dichtebestimmung
- Gefügaufnahmen (Lichtoptische- und Elektronenmikroskopie),
- Verdichtungs- und Sinterverhalten sowie Gefügeentwicklung in Abhängigkeit von chemischer Zusammensetzung, Sintertemperatur, Heizrate und Art der Temperaturerzeugung
- Untersuchung der diffusen Phasenumwandlung und der Polarisationsumkehr -Polarisationsumkehr im „slim loop“-Bereich

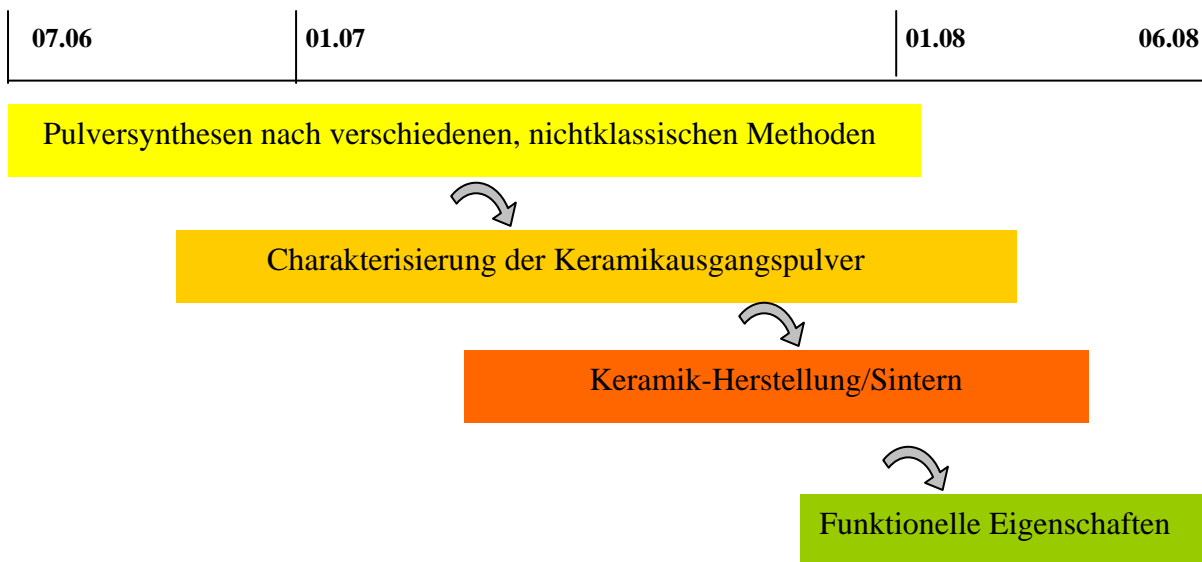
- Abweichungen vom Curie-Weiß-Gesetz der DK
- Dilatometrische Untersuchungen

- Untersuchung der Beziehung zwischen Pulvertechnologie (Pulverqualität), dem Gefüge der Keramik und den elektromechanischen bzw. dielektrischen Eigenschaften

Kooperation: IWZ Materialwissenschaften; Prof. Beige, FB Physik und Prof. Woltersdorf, MPI Halle

Untersuchungen an Menschen, Tierversuche und gentechnologische Experimente entfallen.

3.2.5. Zeitplan



3.3. Literatur

(Eigene Arbeiten sind mit einem vorangestellten „E“ gekennzeichnet)

4. Beantragte Mittel

4.1. Personalbedarf

1 Stelle BAT-O IIa/2 für weitere 2 Jahre

Wissenschaftliche Geräte

keine

Verbrauchsmittel

7.200,- €(Chemikalien, Glasgeräte, Standards, Mess- und Schutzgase, Tiegelmateriale, Thermolemente und andere Verschleißteile, Präparationshilfsmittel ...)

Reisen

1.200,- €(Messreisen, Tagungsbesuche)

Einbettung in die Struktur des Clusters

Das Projekt ordnet sich in das Teilgebiet I „Nanofabrikation von komplexen nanoskaligen oxidischen Materialien“ ein. Ausgehend von BTS-x-Pulvern mit Partikelgrößen < 200 nm sollen in einem geschlossenen Forschungscyclus daraus entsprechend strukturierte Funktionskeramiken mit besonderen dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften hergestellt werden, die auf ihre Eignung in Sensorik und Aktuatorik charakterisiert werden sollen, so dass auch das Teilgebiet III „Physik und Chemie nanostrukturierter Materialien“ relevant ist. Letztere Arbeiten können schon für das TGZ III in enger Kooperation mit dem FB Physik angedacht werden.

Besonders zum Projekt A2 (ON2), aber auch C4 (ON4) ergeben sich wissenschaftliche wie auch methodische Gemeinsamkeiten im Hinblick auf die Untersuchung des Einflusses der Nanodimensionalität auf ferroelektrische Eigenschaften im weitesten Sinne.

Der vorliegende Antrag steht in der Folge einer Anzahl von Projekten im Rahmen des SFB 418 zum mikrochemischen Konstruieren von Elektrokeramiken auf der Basis von BaTiO₃.

Kooperationen:

Synthese der BTS/G-x-Pulver
Nachwuchsruppe Dr. Pinna bzw. Nachfolge, FB Chemie

Analytik der Ausgangspulver
FB Geowissenschaften/Prof. Pöllmann (RFA)

Charakterisierung der BTS/G-x-Keramiken
IWZ Materialwissenschaften (Elektronenmikroskopie)
MPI für Mikrostrukturphysik, Prof. Woltersdorf (EELS)
FB Physik, Dr. Langhammer (Defektchemie)

Dielektrische und elektromechanische Eigenschaften
FB Physik, Prof. Beige (Physik ferroischer Materialien)

Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

Unterschriften

Priv.-Doz. Dr. L. Jäger

Prof. Dr. H.-P. Abicht

Halle, im Januar 2006

Teilprojekt ON 2

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

Projektleiter:
Horst Beige, Martin Diestelhorst
Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
und
Dietrich Hesse, Marin Alexe
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1 Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1 Antragsteller

Name: Horst Beige, Prof. Dr.
Dienststellung: Universitätsprofessor
Geburtsdatum: 26.10.1946
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, Fachgruppe Physik Ferroischer Materialien
Dienstadresse: Friedemann-Bach-Platz 6
06099 Halle
Telefon: (0345) 5525-540

Oxidische Nanostrukturen (ON)

Telefax: (0345) 5527-158
Email: horst.beige@physik.uni-halle.de
Privatadresse: Baumweg 24, 06130 Halle, Tel. (0345) 4444978

Name: Martin Diestelhorst, Dr.
Dienststellung: Wiss. Mitarbeiter
Geburtsdatum: 18.08.1954
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, Fachgruppe
Physik Ferroischer Materialien
Dienstadresse: Friedemann-Bach-Platz 6
06099 Halle
Telefon: (0345) 5525-543
Telefax: (0345) 5527-158
Email: martin.diestelhorst@physik.uni-halle.de
Privatadresse: Burgstr.21, 06114 Halle, Tel. (0345) 5225069

Name: Dietrich Hesse, Priv.-Doz. Dr.
Dienststellung: Arbeitsgruppenleiter
Geburtsdatum: 03.02.1949
Nationalität: deutsch
Institut: Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Exp. Dept. II
Dienstadresse: Weinberg 2
06120 Halle
Telefon: (0345) 5582-741
Telefax: (0345) 5511-223
Email: hesse@mpi-halle.de
Privatadresse: Mozartstr. 2, 06114 Halle, Tel. (0345) 5230920

Name: Marin Alexe, Dr.
Dienststellung: Wiss. Mitarbeiter
Geburtsdatum: 11.11.1960
Nationalität: rumänisch
Institut: Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Exp. Dept. II
Dienstadresse: Weinberg 2
06120 Halle
Telefon: (0345) 5582-705
Telefax: (0345) 5511-223
Email: malexe@mpi-halle.de
Privatadresse: An der Uferstraße 7, 06120 Halle, Tel. (0345) 6850193

1.2 Thema

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

1.3 Kennwort

Nanoskalige Ferroelektrika

1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Festkörperphysik, Nanoskalige Materialien, Ferroelektrizität, Nichtlineare Dynamik

1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6 Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.6.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

Gefördert seit 1.7.2005

1.8 Zusammenfassung

Mit dem vorliegenden Antrag soll die Materialklasse der Ferroelektrika innerhalb der ferroischen Materialien (Ferromagnetika, Ferroelektrika, Ferroelastika) bearbeitet werden. Diese Materialklasse wird wegen ihrer ausgeprägten dielektrischen, elektromechanischen, optischen und pyroelektrischen Eigenschaften sehr vielseitig technisch genutzt. Neue Impulse ergeben sich durch die technologischen Möglichkeiten, wenige Nanometer dicke ferroelektrische Filme herzustellen (für eine Übersicht der Methoden siehe z. B. [1], Abschnitt II und Referenzen darin). Mit dem vorliegenden Antrag sollen die Kapazitäten der beiden in Halle auf dem Gebiet der Erforschung ferroelektrischer Materialien tätigen Arbeitsgruppen des Fachbereiches Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg und des Max-Planck-Instituts für Mikrostrukturphysik genutzt werden, um eine lückenlose Untersuchungskette von der Herstellung ausgewählter Materialien über die strukturelle Charakterisierung bis zur Charakterisierung der dielektrischen, elektromechanischen, optischen und pyroelektrischen Eigenschaften einschließlich ihrer Nichtlinearitäten vorzunehmen.

Dazu werden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle ferroelektrische Strukturen mit definierten kristallographischen Schicht- und Grenzflächencharakteristika hergestellt. Geplant sind

u.a. die Herstellung von mit CSD erzeugten polykristallinen Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen vom Typ Pt/PZT/Pt, von mit PLD erzeugten einkristallinen SrRuO₃/PZT/SrRuO₃-Strukturen verschiedener Schichtdicke bis herab zu weniger als 10 nm, sowie Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter-Strukturen vom Typ Pt/PZT/Si. Diese Proben werden an der Fachgruppe Physik Ferroischer Materialien der Martin-Luther-Universität hinsichtlich ihrer linearen und nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften untersucht. Im Ergebnis sollen damit Beiträge zum besseren Verständnis der Eigenschaften ferroelektrischer Materialien mit Nanometerabmessungen und zur gezielten Anwendung der untersuchten Materialien geleistet werden.

2 Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Nanoskalige Ferroelektrika stehen weltweit im Mittelpunkt aktueller Forschungsarbeiten, da sich an ihnen zum einen grundlegende Fragestellungen der Festkörperphysik untersuchen lassen, wie die in- und extrinsischen Ursachen von Dimensionseffekten (Size-Effekten) [2,3], und sie zum anderen ein hohes Potential für Anwendungen in verschiedenen Bereichen neuer Technologien besitzen, wie z.B. für nichtflüchtige Festkörperspeicher hoher Dichte [4-6] oder für die Miniaturisierung von Sensoren, Aktuatoren und anderen mikroelektromechanischen Bauelementen und Systemen [7]. Weltweit werden daher Anstrengungen unternommen, Herstellungsmethoden für nanoskalige Ferroelektrika zu entwickeln [E8] und deren Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzuklären [9]. Bisher sind diese Anstrengungen zumeist jedoch auf den Einfluß von Dimensions- und Mikrostruktureffekten auf die ferroelektrischen und *linearen* dielektrischen Eigenschaften beschränkt. Die *nichtlinearen* dielektrischen Eigenschaften nanoskaliger Ferroelektrika sind erst in allerjüngster Zeit Gegenstand von Untersuchungen geworden [10-12]. Hier bestehen noch große Unklarheiten hinsichtlich der Struktur-Eigenschafts-Beziehungen und der wirksamen Mechanismen.

2.2 Eigene Vorarbeiten

Im Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle (MPI), Experimental Department II, bestehen vielfältige Möglichkeiten, ferroelektrische Filme auf unterschiedliche Substrate aufzubringen [E13-E16]. So wurden beispielsweise Bi₄Ti₃O₁₂-Silizium-Strukturen durch Chemical Solution Deposition (CSD) [E13] und durch Direct Wafer Bonding (DWB) [E14], BaTiO₃/SrTiO₃-Multilagen auf Nb-dotiertem SrTiO₃-Substrat [E15] und La-substituiertes Bi₄Ti₃O₁₂ auf SrTiO₃-Substrat [E16] durch Pulsed Laser Deposition (PLD) hergestellt. Gleichzeitig stehen umfangreiche Charakterisierungsmöglichkeiten der erzeugten Filme zur Verfügung, wie z. B. Transmissions-elektronenmikroskopie (TEM), hochauflösende TEM (HRTEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM)

und AFM im Piezoresponse-Modus (PFM) auf mikroskopischer sowie Röntgendiffraktometrie (XRD) und frequenz- und feldabhängige Kapazitätsmessungen und Hysteresemessungen auf makroskopischer Ebene. Unter Anwendung dieser Methoden sind am MPI u.a. Arbeiten mit dem Ziel ausgeführt worden, ein besseres Verständnis der Strukturen und Vorgänge an den äußeren und inneren Grenzflächen von ferroelektrischen dünnen Schichten und Nanostrukturen zu erreichen. So konnte z.B. nachgewiesen werden, daß durch DWB hergestellte Ferroelektrikum-Halbleiter-Grenzflächen nicht nur eine bessere (defekt- und verunreinigungsärmere) Mikrostruktur, sondern insbesondere auch eine um ein bis zwei Größenordnungen verringerte elektronische Defektdichte aufweisen, was sich auch in einer – im Hinblick auf potentielle Anwendungen für Datenspeicher – deutlich verbesserten CV-Charakteristik niederschlug [E13,E14]. Die TEM-Querschnittsabbildungen Abb.1a und 1b zeigen den Unterschied in der Mikrostruktur des Grenzflächenbereichs einer abgeschiedenen und getemperten $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ -Schicht auf Silizium-Substrat einerseits (Abb. 1a) gegenüber einer mittels DWB hergestellten Grenzfläche andererseits (Abb. 1b) [E17]. Abb. 1c zeigt den entsprechenden Unterschied der CV-Charakteristik für $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ auf Silizium [E14] (flache Kurve – abgeschieden und getempert; steile Kurve – gebondet).

An mittels CSD epitaktisch gewachsenen $\text{Pb}(\text{Zr},\text{TiO})_3$ -Nanostrukturen konnte zum ersten Mal der Nachweis geführt werden, daß Fehlpassungsversetzungen an der $\text{Pb}(\text{Zr},\text{TiO})_3/\text{SrTiO}_3$ -Grenzfläche die ferroelektrischen Eigenschaften erheblich beeinträchtigen und somit einen extrinsischen Beitrag zum Size-Effekt leisten [E18,E19] – ein Ergebnis, das im Nachhinein durch theoretische Arbeiten einer amerikanischen Gruppe bestätigt bzw. näher erklärt werden konnte [20]. Ferner konnten kürzlich deutliche Hinweise darauf erhalten werden, daß die Trap-Zustände in den äußeren Grenzflächen und die Höhe der dort vorliegenden Schottky-Barriere sich erheblich auf die

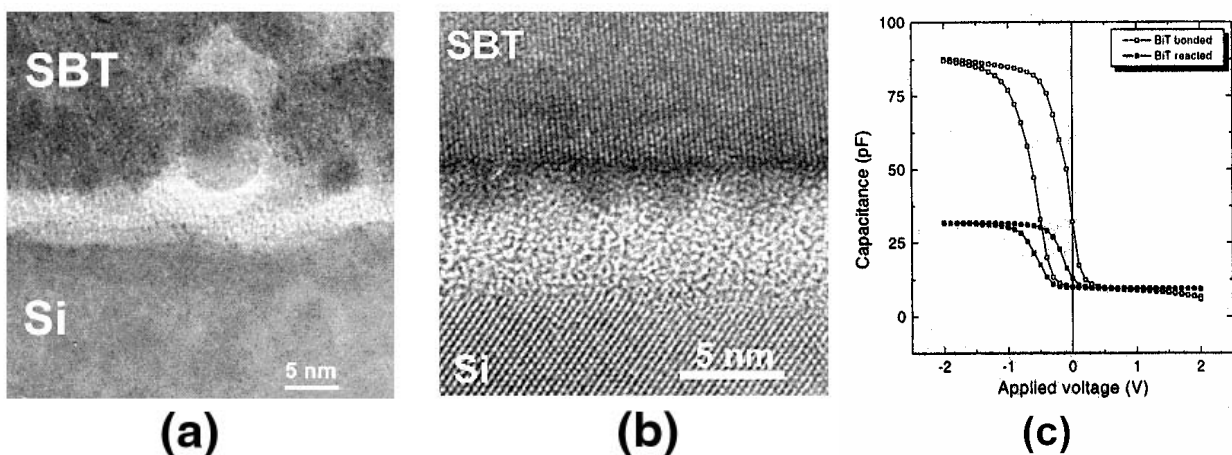


Abb. 1: Unterschiede in der Mikrostruktur und im CV-Verhalten abgeschiedener und getempert (a) gegenüber gebondeten (b) $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9/\text{Si}$ - bzw. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Si}$ -Strukturen.

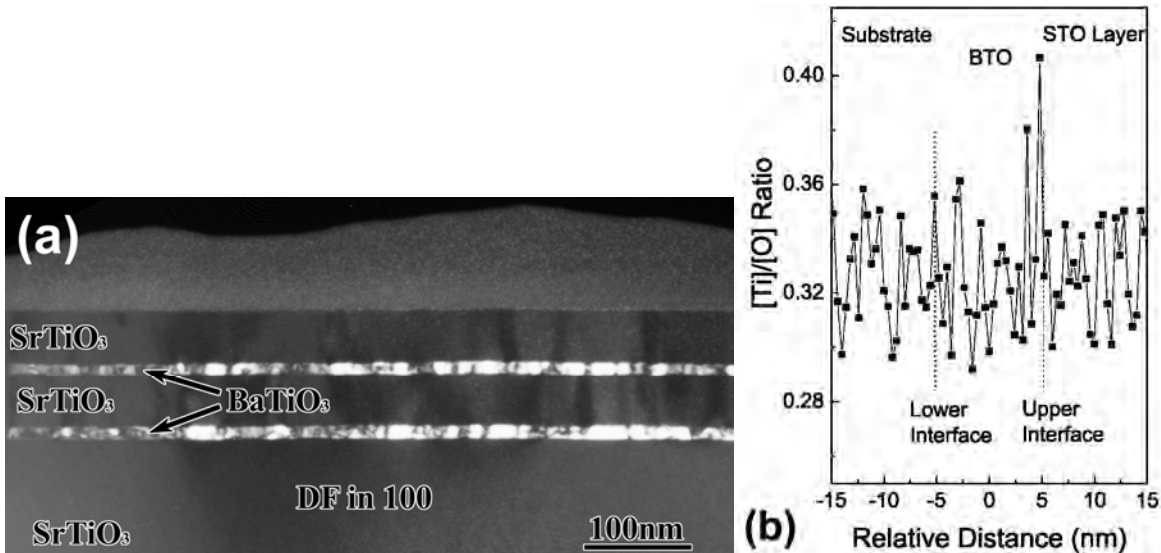


Abb. 2: (a) TEM-Querschnittsabbildung (Dunkelfeld) einer BaTiO₃/SrTiO₃-Multilagenstruktur mit zwei je 10 nm dünnen epitaktischen BaTiO₃-Lagen; (b) aus EELS-Untersuchungen der TiL_{2,3}- und OK-Kanten gewonnenes Tiefenprofil des Titan-zu-Sauerstoff-Verhältnisses über eine einzelne BaTiO₃-Lage hinweg.

elektrischen Charakteristika von PZT-Schichten auswirken können [E21,E22]. Schließlich sind kürzlich auch erste Arbeiten zu Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bewußt durch PLD erzeugter innerer Grenzflächen in BaTiO₃/SrTiO₃-Multilagen ausgeführt worden [E15,E23]. Aus diesen zeigt Abb. 2a eine TEM-Querschnittsaufnahme von zwei je 10 nm dünnen epitaktischen BaTiO₃-Lagen, die in dickere epitaktische SrTiO₃-Lagen eingebettet sind, und Abb. 2b das aus (am Interdisziplinären Zentrum für Materialwissenschaften der Martin-Luther-Universität durchgeführten) EELS-Untersuchungen der TiL_{2,3}- und OK-Kanten gewonnene Tiefenprofil des Titan-zu-Sauerstoff-Verhältnisses über eine BaTiO₃-Lage hinweg, aus dem auf einen charakteristischen Unterschied der Konzentration von Sauerstoff-Leerstellen an der oberen bzw. unteren SrTiO₃/BaTiO₃-Grenzfläche geschlossen werden kann [E23].

Mit diesen Vorarbeiten und Erfahrungen sind am MPI die Voraussetzungen für eine gezielte Herstellung von äußeren und inneren Grenzflächen mit sehr gut definierter Kristallstruktur gegeben. Dies stellt eine wesentliche Bedingung dafür dar, daß die im vorliegenden Vorhaben beabsichtigte gezielte Charakterisierung der dielektrischen, elektromechanischen, optischen und pyroelektrischen Eigenschaften von Metall-Ferroelektrikum-Metall- und Metall-Ferroelektrikum-Halbleiter-Strukturen einschließlich ihrer Nichtlinearitäten in einer Weise erfolgen kann, die die Interpretation der gemessenen Eigenschaften im Sinne physikalischer Effekte ermöglicht.

Die Spezialisierungsrichtung der Fachgruppe Physik Ferroischer Materialien an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg ist die Charakterisierung ferroelektrischer Materialien hinsichtlich ihrer linearen und nichtlinearen dielektrischen, elektromechanischen, elastischen und pyroelektrischen Eigenschaften. Die eingesetzten Verfahren umfassen einerseits traditionelle Meßverfahren wie frequenz- und feldabhängige Kapazitätsmessungen, Resonanzverfahren (piezoelektrischer und elektrostriktiver Resonator, nichtlinearer Serienschwingkreis) [E24]. Andererseits wurden in den letzten Jahren vor allem Erkenntnisse aus der Theorie nichtlinearer dynamischer Systeme (Bifurkationstheorie, Chaos, stochastische Resonanz) experimentell umgesetzt [E25-E28], indem die dielektrischen Nichtlinearitäten während des Umschaltens der Polarisation verschiedener ferroelektrischer Materialien genutzt wurden. Einige Ergebnisse wurden erfolgreich auf praktische Anwendbarkeit untersucht. So wurde ein neuartiges Prinzip eines Pyrodetektors auf der Grundlage der Kleinsignalverstärkung in der Umgebung einer Periodenverdopplungsbifurkation entwickelt, welches mit Hilfe eines nichtlinearen Serienschwingkreises mit ferroelektrischem Triglycinsulfat-Kondensator realisiert wurde [E29,E30].

Im Rahmen des Exzellenzclusters sollen nun die Erfahrungen beider Gruppen gekoppelt werden, um mit den Methoden der nichtlinearen Dynamik zusätzliche Beiträge zu den traditionellen Charakterisierungsmethoden ferroelektrischer Filme auf verschiedenartigen Substraten zu leisten. Die ersten durchgeführten gemeinsamen Untersuchungen an $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Silizium Strukturen [E31-E33] zeigten, daß sich die vorhandenen Präparations- und Meßmethoden beider Gruppen sehr gut ergänzen. Dabei wurden mit Hilfe des nichtlinearen RLC-Serienschwingkreises interessante aus der nichtlinearen Dynamik bekannte Szenarien experimentell beobachtet, wie z. B. Torusverdopplungen [E32,E33]. Der linke Teil der Abb. 3 zeigt die Projektion des Phasenporträts in die D-j-Ebene sowie die zugehörige stroboskopische Abbildung, aus der man die Torusverdopplung erkennen kann. In der rechten Teilabbildung der Abb. 3 ist ein Spektrogramm dargestellt, welches während der Variation der Anregungsfrequenz des Schwingkreises bei konstanter Anregungsamplitude aufgenommen wurde. Die Beobachtung von Periodenverdopplungsbifurkationen ist deshalb von Interesse, weil die Theorie für diesen Effekt mehr als die drei Freiheitsgrade fordert (siehe z. B. [34-37]), die für die Beschreibung des chaotischen Verhaltens des Serienschwingkreises mit reinem Ferroelektrikum (z.B. Triglycinsulfat) erforderlich sind [E26,E27]. Damit ist ein Hinweis darauf gegeben, daß die Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Ferroelektrikum und Halbleiter zu qualitativ neuen Effekten führen, auf die die Untersuchungsmethoden der nichtlinearen Dynamik sensibel reagieren.

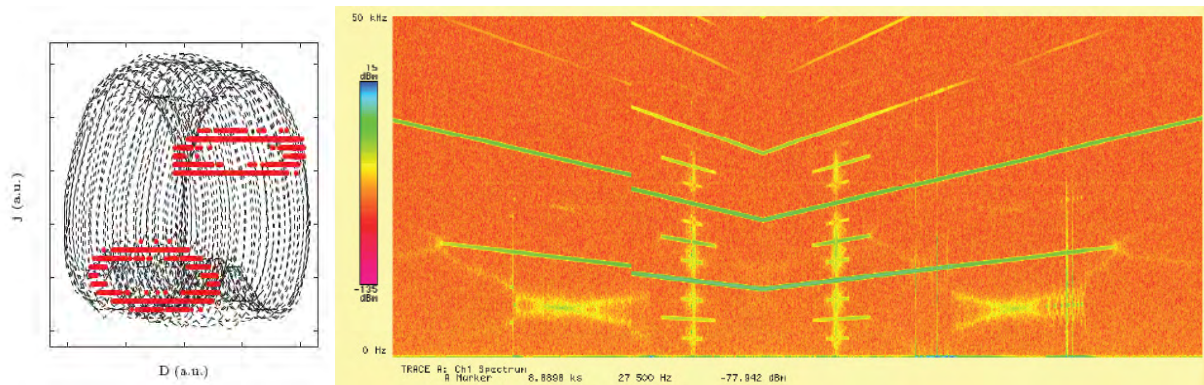


Abb. 3: Links: D-j-Projektion des Phasenporträts eines nichtlinearen Serienschwingkreises mit $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Silizium-Struktur als nichtlinearer Kondensator. Rechts: Spektrogramm bei Variation der Anregungsfrequenz (horizontal: Zeitachse, vertikal: Frequenzachse von 0 bis 50 kHz. Die Peakhöhen der Signale sind als Farbcodierung enthalten). Man erkennt im horizontalen Zeitablauf zwei x-förmige Gebiete, in denen die Torusverdopplungen beobachtbar sind.

Während der bisherigen Arbeiten wurde eine Metall/Ferroelektrikum/Silizium-Struktur ($\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Silizium) mit Hilfe der Resonanzmethoden auf ihre Nichtlinearitäten hin untersucht. Dabei ist unter anderem die Resonanzfrequenzverschiebung im Serienschwingkreis bei Erhöhung der Anregungsspannung bestimmt worden. Die Kapazität des Schwingkreises bestand bei diesen Messungen aus einer Metall/Ferroelektrikum/Silizium-Probe mit Wismut-Titanat als Ferroelektrikum. Es hat sich gezeigt, daß in einer solchen Anordnung zwei Nichtlinearitäten wirksam werden. Dies geht auch aus einfachen Modellrechnungen hervor und äußert sich bei Messungen der Amplituden-Frequenz-Charakteristik durch eine zweigeteilte Verschiebung der Resonanzfrequenz zunächst zu höheren, danach zu niedrigeren Frequenzen (Abb. 4).

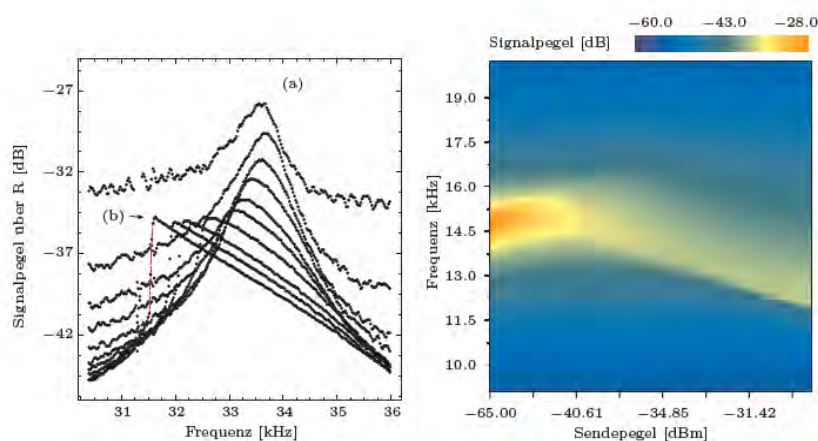


Abb. 4: Resonanzfrequenzverschiebung im nichtlinearen Serienschwingkreis mit $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Silizium-Struktur als nichtlinearer Kondensator in Abhängigkeit von der Anregungsamplitude. Links: Diskrete Darstellung einzelner Resonanzkurven. Kurve (a) ist die bei kleinster Amplitude gemessene Kurve, Kurve (b) zeigt eine Sprungerscheinung bei hoher Anregungsamplitude. Rechts: Hochaufgelöste Darstellung der Resonanzamplituden bei quasikontinuierlicher Variation des Sendepegels.

Für eine genauere Analyse wurden Kapazitäts-Spannungs(CV)-Messungen an der Struktur durchgeführt (Abb. 5). Dabei wird die (differentielle) Kapazität der Probe in Abhängigkeit von einer angelegten Gleichspannung bestimmt. Für solche Messungen existieren bereits umfassende theoretische Arbeiten [38], da sie im Anwendungsgebiet der Metall/Oxid/Silizium (MOS)-Strukturen eine sehr gebräuchliche Untersuchungsmethode darstellen. Die aus der MOS-Theorie hervorgehende Anreicherung, Verarmung bzw. Inversion von Majoritätsladungsträgern an der Grenzschicht kann auch bei CV-Messungen an Metall/Ferroelektrikum/Silizium-Strukturen beobachtet werden. Wie zu erwarten, kommt es beim Umschalten der ferroelektrischen Schicht durch das angelegte Gleichfeld aufgrund der Wechselwirkung zwischen Ferroelektrikum und Silizium zu unterschiedlichen Verläufen der Kapazitäts-Spannungs-Kennlinie. Durch CV-Messungen mit stark verlangsamter Variation des Gleichfeldes konnte allerdings auch gezeigt werden, daß die Schaltvorgänge im Ferroelektrikum nicht die einzige Ursache für unterschiedliche Pfade in Kapazitäts-Spannungs-Messungen sind. Wird bei der Aufnahme einer CV-Kennlinie die Gleichspannung sehr langsam variiert, können beide Pfade, also die bei negativer zu positiver Spannung und zurück gemessenen Kapazitäten, nicht mehr eindeutig voneinander getrennt werden. Dieses Verhalten wird zumeist auf Trap-Ladungen an der Grenzfläche Ferroelektrikum/Silizium(oxid) zurückgeführt. Inwieweit gerade deren Dynamik die nichtlinearen Eigenschaften mitbestimmt, ist derzeit noch unbekannt. Der Einfluss von Trap-Zuständen zeigt sich auch bei Messungen der Amplituden-Frequenz-Charakteristik mit konstanter, hoher Anregungsspannung. Die dabei gemessenen Kurven verschieben sich langsam zu niedrigeren Frequenzen, was durch eine Aufladung von Trap-Zuständen an der Ferroelektrikum/Silizium-Grenzfläche erklärt werden kann. Um genauere Aussagen treffen zu können, ist es wichtig die nichtlinearen Effekte an reinen ferroelektrischen dünnen Schichten von denen des Ferroelektrikum/Silizium-Verbundes trennen zu können. Gleichzeitig bieten Kontaktschichten verschiedener Herstellungsmethoden mehr Informationen über den Zusammenhang zwischen der Beschaffenheit der Grenzfläche auf der Nanometerskala und den beobachteten nichtlinearen Phänomenen von Metall/Ferroelektrikum/ Silizium- und Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen.

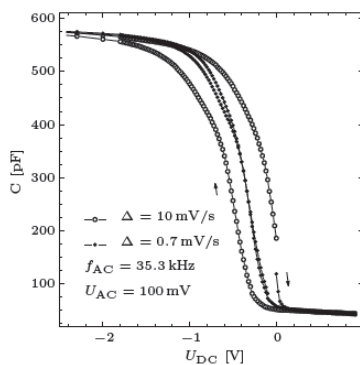


Abb. 5: CV-Kennlinie einer $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ -Silizium-Struktur bei unterschiedlichen Variationsgeschwindigkeiten des Gleichfeldes

Viele der Erfahrungen, die im Verlauf der Vorarbeiten gemacht wurden, beziehen sich auch auf die meßtechnischen Voraussetzungen für eine systematische und sorgfältige Untersuchung solcher Strukturen. Die bislang in der Fachgruppe Physik ferroischer Materialien benutzte Methode der elektrischen Kontaktierung mit Lackleitsilber ist bereits bei den verwendeten Elektrodenabmessungen von 500µm sehr aufwendig und nicht dauerhaft. Für noch kleinere Elektrodenabmessungen ist diese Methode nicht mehr anwendbar. Daher wurde die im Juni 2005 zur Verfügung gestellte Anschubfinanzierung unter anderem zur Beschaffung einer feinpositionierbaren Meßspitze genutzt. In Verbindung mit einer elektromagnetischen Abschirmung und Thermostatisierung steht so eine ähnliche Meßapparatur zur Verfügung wie sie am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik für Messungen verwendet wird. Desweiteren wurden Anpassungen und Erweiterungen bei der Meßplatzprogrammierung und -automatisierung durchgeführt.

3 Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Im Rahmen der Projektarbeiten werden folgende Ziele verfolgt:

Für das tiefgreifende Verständnis des Verhaltens nanoskaliger Ferroelektrika ist die Charakterisierung der Wechselwirkung von Ferroelektrikum und Substrat und insbesondere des Einflusses der Ferroelektrikum/Substrat-Grenzfläche, einschließlich ihrer Mikrostruktur, sehr wesentlich. Für Anwendungen ist es erforderlich, die Reproduzierbarkeit vor allem der dielektrischen Eigenschaften der Strukturen über größere Bereiche des Substrates zu gewährleisten, da sich im allgemeinen Anwendungsfall sehr viele gleichartige Elemente auf einem Substrat befinden. Um dieser Tatsache Rechnung zu tragen, wird mit dem Projekt der Versuch unternommen, eine enge Verknüpfung von Präparations- und Charakterisierungsmethoden sowohl auf der Nanometerskala als auch auf makroskopischer Ebene zu erreichen.

Dazu werden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle, Experimental Department II unter Leitung von PD Dr. Hesse und Dr. Alexe verschiedene ferroelektrische Strukturen mit definierten kristallographischen Schicht- und Grenzflächencharakteristika hergestellt. Geplant sind die Herstellung von mit CSD erzeugten polykristallinen Metall/Ferroelektrikum/Metall-Strukturen z.B. in der Zusammensetzung Pt/PZT/Pt, von mit PLD erzeugten einkristallinen SrRuO₃/PZT/ SrRuO₃-Strukturen verschiedener Schichtdicke (in der Größenordnung von bis herab zu weniger als 10 nm), sowie nach Möglichkeit von mittels DWB erzeugten Strukturen mit Grenzflächen hoher Qualität. Als weiterer Schritt werden Strukturen der Kombination Metall/Ferroelektrikum/Halbleiter z. B. in

der Zusammensetzung Pt/PZT/Si erzeugt. Je nach Verlauf des Projekts können auch definierte innere Grenzflächen zwischen ferroelektrischen Materialien verschiedener Zusammensetzung, z.B. zwischen PZT(20/80) und PZT(40/60) erzeugt werden, um den Einfluß etwa von Fehlpasungsversetzungen zu studieren. Anhand dieser verschiedenen Systeme mit ein- und demselben Ferroelektrikum (zunächst PZT, evtl. später zusätzlich ein weiteres Material) wird es möglich, das Verhalten poly- und einkristalliner nanoskaliger Ferroelektrika, den Einfluß der Wechselwirkung dieser Ferroelektrika mit verschiedenen Substraten und Grenzflächen- und Dimensionseffekte, wie z.B. den Einfluß der Schichtdicke, zu vergleichen. Die strukturellen Eigenschaften der ein- bzw. polykristallinen PZT-Filme werden mittels XRD charakterisiert. Die Schichtstrukturen werden hinsichtlich ihrer Grenzschichteigenschaften mittels TEM und HRTEM charakterisiert. Routine-Untersuchungen einiger ferroelektrischer und ausgewählter linearer dielektrischer Eigenschaften erfolgen zu Vergleichszwecken ebenfalls am MPI.

Dieselben Proben werden an der Martin-Luther-Universität, Fachgruppe Physik Ferroischer Materialien unter Leitung von Prof. Beige und Dr. Diestelhorst hinsichtlich ihrer linearen und nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften untersucht. Dabei reagieren besonders die nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften sehr empfindlich auf Strukturänderungen in den Materialien. Diese Eigenschaften werden einerseits bestimmt durch Untersuchungen des Resonanzverhaltens eines nichtlinearen Serienschwingkreises, in dem der Kondensator aus der ferroelektrischen Struktur als Träger der Nichtlinearität besteht. Die zu beobachtenden Resonanzfrequenzverschiebungen bei Variation der Anregungsamplitude lassen Schlüsse auf die linearen und nichtlinearen dielektrischen und elektromechanischen Eigenschaften der Schichtstruktur zu. Wird die Anregungsamplitude weiter erhöht, treten Periodenverdopplungsbifurkationen, Torusverdopplungen und chaotisches Verhalten auf, die genutzt werden können, um Informationen über Keimbildungsprozesse und Dämpfungsmechanismen während des Umpolens des Ferroelektrikums und Relaxationsvorgänge in den Grenzschichten zu gewinnen.

Ausgehend von den so erzielten Ergebnissen der Charakterisierung nanoskaliger Ferroelektrika auf verschiedenen Längenskalen werden Versuche zur Optimierung der entsprechenden Eigenschaften vorgenommen, wofür aufgrund der lückenlosen Kette von der Präparation bis zur Charakterisierung sehr gute Voraussetzungen bestehen.

3.2 Arbeitsprogramm und Zeitplan

Die gleichzeitige Arbeit zweier Doktoranden (je eines am MPI und an der Universität), die in engem Kontakt miteinander stehen, ermöglicht einen dichten Zeitplan, eine relativ große Anzahl definiert hergestellter und gut charakterisierter Proben und die flexible Reaktion auf neue oder unerwartete Zwischenergebnisse durch Herstellung speziell modifizierter Proben.

	1.7. 2006	2007	30.6. 2008
MLU, Physik Ferroischer Materialien			
Modifikation der Meßplätze, Automatisierung	■	■	■
orientierende Charakterisierung der ersten Proben	■		
Messung an speziell modifizierten Proben		■	■
MPI, Experimental Department II			
Probenherstellung	■	■	■
Charakterisierung mit TEM, HRTEM, XRD	■	■	■
Herstellung speziell modifizierter Proben		■	■

3.3 Literatur

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der Ziffer gekennzeichnet.

- [1] *Nanoelectronics and Information Technology*, edited by R.Waser. Wiley-VCH, Weinheim 2003.
- [2] J. Junquera and P. Ghosez, *Nature* **422** (2003) 506.
- [3] V. Nagarajan et al., *Appl. Phys. Lett.* **84** (2004) 5225.
- [4] J.F. Scott and C.A. Araujo, *Science* **246** (1989) 1400.
- [5] O. Auciello, J.F. Scott, and R. Ramesh, *Physics Today* **51** (1998) 22.
- [6] J.F. Scott, *Ferroelectric Memories*. Springer-Verlag Berlin (2000).
- [7] *Electroceramic-Based MEMS, Fabrication-Technology and Applications*, edited by N. Setter. Springer, New York 2005.
- [E8] M. Alexe, C. Harnagea, and D. Hesse, *J. Electroceramics* **12** (2004) 69-88.
- [9] M. Dawber, K.M. Rabe, and J.F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* **77** (2005) 1083.
- [10] J. Kim, Y. Kim, Y.S. Kim, J. Lee, L. Kim, and D. Jung, *Appl. Phys. Lett.* **80** (2002) 3581.
- [11] D.A. Bonell and S.V. Kalinin, *Z. Metallkd.* **94** (2003) 188.
- [12] S.M. He, Y.R. Li, X.Z. Liu, B.W. Tao, D.H. Li, and Q.F. Lu, *Thin Solid Films* **478** (2005) 261.
- [E13] M. Alexe, A. Pignolet, S. Senz, and D. Hesse, *Ferroelectrics* **201** (1997) 157.
- [E14] M. Alexe, A. Pignolet, S. Senz, D. Hesse, and U. Gösele, *Ferroelectrics* **225** (1999) 75.
- [E15] A. Visinoiu, R. Scholz, M. Alexe, and D. Hesse, *Appl. Phys. A* **80** (2005) 229.
- [E16] H. N. Lee, D. Hesse, N. Zakharov, and U. Gösele, *Science* **296** (2002) 2006.

- [E17] M. Alexe, C. Harnagea, and D. Hesse, *Phys. Blätt.* **56**, Nr.10 (2000) 47.
- [E18] M.-W. Chu, I. Szafraniak, R. Scholz, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, *Nature Materials* **3** (2004) 87.
- [E19] M.-W. Chu, I. Szafraniak, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, *Phys. Rev. B* **72** (2005) 174112 (5p.)
- [20] S.P. Alpay, I.B. Misirlioglu, V. Nagarajan, and R. Ramesh, *Appl. Phys. Lett.* **85** (2004) 2044.
- [E21] L. Pintilie, I. Vrejoiu, G. Le Rhun, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, Submitted to Proc. Int. Symp. on Integrated Ferroelectrics (ISIF 2006), April 23-27, 2006, Honolulu, USA.
- [E22] L. Pintilie and M. Alexe, accepted by *Journal of Applied Physics* (2006).
- [E23] J.M. Zhang, A. Visinoiu, F. Heyroth, F. Syrowatka, M. Alexe, D. Hesse, and H.S. Leipner, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 064108 (7 p.).
- [E24] M. Diestelhorst, R. Hofmann, and H. Beige, *Japanese J. Appl. Phys.* **24** (1985), Suppl. 24-2, 1019.
- [E25] H. Beige, M. Diestelhorst, R. Forster, and T. Krietsch, *Phase Transitions* **37** (1992) 213.
- [E26] R. Hegger, H. Kantz, F. Schmüser, M. Diestelhorst, R.-P. Kapsch, and H. Beige, *Chaos* **8** (1998) 727.
- [E27] R.-P. Kapsch, H. Kantz, R. Hegger, and M. Diestelhorst, *Int. J. Bifurcation & Chaos* **11** (2001) 1019.
- [E28] M. Diestelhorst and K. Drozhdin, *Ferroelectrics* **291** (2003) 217.
- [E29] M. Diestelhorst, R.-P. Kapsch, and H. Beige, *Int. J. Bifurcation & Chaos* **9** (1999) 243.
- [E30] M. Diestelhorst, Patent DE 19625461 A1, Patent US 6023062 A.
- [E31] M. Diestelhorst, K. Barz, H. Beige, B. Mereu, and M. Alexe, DPG-Poster DF 4.8, 2005.
- [E32] M. Diestelhorst, K. Barz, H. Beige, B. Mereu, and M. Alexe, DPG-Poster DY 34.46, 2005.
- [E33] B. Mereu, M. Alexe, M. Diestelhorst, C.P. Cristescu, and C. Stan, *J. Optoelectronics & Advanced Materials* **7** (2005) 691.
- [34] K. Kaneko, *Prog. Theor. Phys.* **69** (1983) 1806.
- [35] K. Kaneko, *Prog. Theor. Phys.* **72** (1984) 202.
- [36] A. Venkatesan, M. Lakshmanan, A. Prasad, and R. Ramaswamy, *Phys. Rev. E* **61** (2000) 3641.
- [37] A. Venkatesan and M. Lakshmanan, *Phys. Rev. E* **63** (2001) 26219.
- [38] E. H. Nicollian and J. R. Brews, *MOS (metal oxide semiconductor) physics and technology*, Wiley-Interscience 2003.

4 Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

- 1/2 BAT-O IIa für einen Doktoranden am Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik zur Herstellung der Nanostrukturen mittels CSD, PLD und DWB, sowie deren Charakterisierung mittels XRD, AFM, PFM und (HR)TEM mit dem Ziel der Ableitung von Struktur-Eigenschaft-Beziehungen
- 1/2 BAT-O IIa für einen Doktoranden in der Fachgruppe Physik Ferroischer Materialien zur systematischen Untersuchung der nichtlinearen dielektrischen Eigenschaften der im Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik hergestellten und vorcharakterisierten Nanostrukturen (Herr Kay Barz)

4.2 Wissenschaftliche Geräte

keine

4.3 Verbrauchsmittel

MLU, Fachgruppe Physik Ferroischer Materialien:	
Elektronische Kleinteile	2300,00 Euro
Präparationsmaterial	700,00 Euro
MPI, Experimental Department II	
PLD-Targets, CSD-Precursoren, Substrate (Si, SrTiO ₃), TEM-Präparations- material, AFM-Spitzen	6000,00 Euro
Gesamt:	9000,00 Euro

4.4 Reisen

MLU, Fachgruppe Physik Ferroischer Materialien:	
Tagungsbesuche	2 x 1000,00 Euro = 2000,00 Euro
MPI, Experimental Department II	
Tagungsbesuche	2 x 1000,00 Euro = 2000,00 Euro
Gesamt:	4000,00 Euro

5 Einbettung in die Struktur des Clusters

Der Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms behandelt Fragen aus allen drei Teilbereichen. Die Herstellung der Proben ist im Bereich I (Nanofabrikation) einzuordnen, die nachfolgenden Charakterisierungsexperimente sind sowohl dem Bereich II (Nanocharakterisierung) als auch dem Bereich III (Physik nanostrukturierter Materialien) zuzuordnen. Wissenschaftliche und methodische Bezüge ergeben sich insbesondere zu den Projekten A1 (ON1; Jäger/Abicht) und C4 (ON4; Hagendorf/Widdra), da in diesen beiden Projekten nanoskalige ferroelektrische Pulver bzw. ultradünne ferroelektrische Schichten untersucht werden und sich daher übergreifende Fragen nach dem Einfluß der Nanodimension auf die ferroelektrischen Eigenschaften stellen. Zu den im Cluster bearbeiteten Projekten, welche TEM, XRD und AFM benutzen, insbesondere auch zum Projekt C4(ON4), im Rahmen dessen ein Piezoresponse-AFM aufgebaut wird, bestehen darüber hinaus methodische Bezüge. Da durch die MPI-Arbeitsgruppe in der DFG-Forschergruppe FOR 404 „Oxidische Grenzflächen“ ein Thema bearbeitet wird, in dem die Nanometerdimension in ferroelektrischen Multilagen und Supergittern eine Rolle spielt, sowie bisher im SFB 418 ein Projekt zur Phasenbildung in ferroelektrischen dünnen BaTiO₃-Schichten in enger Zusammenarbeit mit einem

weiteren Projekt der Arbeitsgruppe Abicht am Fachbereich Chemie im Rahmen des SFB 418 bearbeitet wurde, ergeben sich starke Quervernetzungen zum SFB 418 und zur Forschergruppe FOR 404.

Der gemeinsam formulierte Antrag ist Ergebnis einer langfristigen organisationsübergreifenden Kooperation zwischen den Gruppen der MLU und des MPI.

6 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

7 Unterschriften

Prof. Dr. Horst Beige

Dr. Martin Diestelhorst

PD Dr. Dietrich Hesse

Dr. Marin Alexe

Halle, im Januar 2006

Teilprojekt ON3

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

Projektleiter: Manfred Dubiel
und
Angelika Chassé
Fachbereich Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Manfred Dubiel, Doz. Dr. rer. nat. habil.

geb.: 28.04.1952

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik

Friedemann-Bach-Platz 6, D-06108 Halle

Telefon: 0345/552-5524 Fax: -7159

E-Mail: dubiel@physik.uni-halle.de

Privatanschrift: Fliederweg 02, D-06120 Lieskau

Angelika Chasse, PD Dr. rer. nat. habil.

geb.: 22.05.1957

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik

Von-Seckendorff-Platz 1, D-06120 Halle

Telefon: 0345/552-5436 Fax: -5446

E-Mail: chase@physik.uni-halle.de

Privatanschrift: Martinstr. 25, D-06108 Halle

1.2. Thema

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

1.3. Kennwort

Nanoteilchen

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Nanophysik, Methode der Greenschen Funktion, Materialforschung

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6 Antragszeitraum

01.07.2006 bis 30.06.2008

1.7 Gewünschter Beginn der Förderung

Gefördert seit 01.07.2005

1.8. Zusammenfassung

Nanoteilchen (< 10 nm) haben wegen ihrer speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften, die deutlich von denen des Festkörpers abweichen, in den letzten Jahren rasant an Bedeutung gewonnen. Im vorliegenden Projekt sollen Systeme von metallischen Nanoteilchen in einer oxidischen Glasmatrix, die insbesondere wegen ihren spezifischen linearen und nichtlinearen optischen, katalytischen und elektrischen Eigenschaften von großem Interesse sind, systematisch in einem Größenbereich von 0,5 bis 4 nm untersucht werden.

Die besonderen Eigenschaften von Systemen mit matrixgebundenen Nanoteilchen hängen wesentlich von ihrer inneren Struktur und Dynamik als Funktion von der Temperatur sowie den Oberflächen- bzw. Grenzflächeneffekten ab. Darüber gibt es bisher nur sehr begrenzte Informationen wegen der geringen Größe der Partikel und der steigenden Unordnung mit abnehmender Ausdehnung. Deshalb soll für die Charakterisierung der Nanoteilchen die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) eingesetzt werden, die für diese Aufgabenstellung im Vergleich zu anderen Methoden besonders geeignet ist. Um die angestrebten Informationen mit entsprechender Genauigkeit zu erhalten, werden hohe Anforderungen an die experimentelle Technik (Anwendung von Synchrotronstrahlung) und die theoretischen Grundlagen für die Dateninformation gestellt. Zur systematischen Untersuchung der Quantum-Size- und Grenzflächeneffekte der Metallnanoteilchen sollen zunächst Ag-Nanoteilchen, später komplexere Konfigurationen wie bimetallische Ag-Au-Systeme, in oxidischen Natriumsilikatgläsern hergestellt und untersucht werden.

Den theoretischen Schwerpunkt des Projektes bildet die Interpretation der XAS-Experimente in Abhängigkeit von der Partikelgröße und von unterschiedlichen Grenzflächenstrukturen. Es ist zuerst die Anwendbarkeit der bisherigen Theorien, die für das kompakte Material entwickelt worden sind, zu klären. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Schwingungszustände und die starke Zunahme sowohl der statischen als auch der dynamischen (thermischen) Unordnung für sehr kleine Teilchen nicht ausreichend berücksichtigt wurden. Nachfolgend sind erweiterte theoretische Modelle für die Streutheorie auf der Basis der Methode der Greenschen Funktion oder durch Anwendung der Störungstheorie in höherer Ordnung für XAS zu entwickeln und mit Hilfe der Experimente zu testen.

Im Ergebnis dieses Projekts entsteht die Möglichkeit, die strukturellen und dynamischen Zustände der Teilchen im Nano- und Subnanobereich einschließlich der Grenzflächeneffekte zu beschreiben, und damit wesentlich zur Klärung der Struktur-Eigenschafts-Beziehung von eingebetteten Nanoteilchen beizutragen.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

Die neuen spezifischen Eigenschaften von Nanopartikeln bzw. Systemen, in die Nanopartikel eingebaut werden, haben bereits zu vielfältigen Entwicklungen geführt, wodurch deren Herstellung und Charakterisierung sehr intensiv betrieben werden (siehe z. B. [1,2,3]). Hier sollen Metallnanopartikel in oxidischen Gläsern betrachtet werden, die sich durch ihre besonderen linearen und nichtlinearen optischen Eigenschaften auf der Basis der charakteristischen Oberflächenplasmonen auszeichnen (siehe z. B. [3,4]). Weiterhin gibt es Anwendungsmöglichkeiten in der Katalyse und wegen der elektrischen Eigenschaften in ein- oder mehrdimensionalen Anordnungen [5].

Im Hinblick auf die zu erzielenden Eigenschaften zeichnen sich zurzeit mehrere Entwicklungsrichtungen für matrixgebundene Partikel ab. Dabei geht es um die weitere Reduzierung der Teilchengröße bis 1 nm und darunter (im Hinblick auf den Quantum-Size-Effekt [2]), die komplexere Strukturierung der Partikel (z.B. durch Erzeugung von Kern-Hülle-Strukturen oder von bimetallicen Teilchen [1]), die Anordnung von gekoppelten Nanopartikelsystemen [5] und die gezielte Einflussnahme auf die Ausbildung der Grenzflächen zwischen den Nanopartikeln und der Matrix [6]. Was den Einbau der Teilchen in eine oxidische Glasmatrix betrifft, führt diese Entwicklung dazu, dass die strukturelle Unordnung in den Systemen anwächst und deren Charakterisierung immer komplizierter wird. Insbesondere auch deshalb, weil die Nanoteilchen-Glas-

Komposite in der Regel aus einem kristallinen oder amorphen Teilchen und der umgebenden ungeordneten Glasstruktur bestehen. Damit sind die experimentellen Möglichkeiten, die die notwendigen Aussagen zu den Struktur-Eigenschafts-Korrelationen liefern sollen, sehr begrenzt.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist eine der wenigen Methoden, um die Nahordnung um Atome einschließlich der thermisch angeregten Schwingungszustände und der statischen Unordnung elementspezifisch sowohl in kristallinen als auch ungeordneten Materialien zu untersuchen. Für Cluster und Nanoteilchen gibt es keine Begrenzung für den Nachweis bezüglich der Größe [7]. Ein Absorptionsspektrum besteht aus zwei Bereichen, dem kantennahen XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure), der sich bis etwa 50 eV oberhalb der Kante erstreckt, und die darauf folgende EXAFS-Region (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Die Oszillationen im EXAFS-Bereich reichen bis zu 1000 eV oberhalb der Kante und werden hervorgerufen durch Einfach- und Vielfachstreuprozesse der emittierten Photoelektronen an der Umgebung des absorbierenden Atoms. Die Interferenz der ausgehenden mit der rückgestreuten Photoelektronenwelle ist die Ursache für Modulationen im Absorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Energie der Röntgenstrahlen [8,9]. Diese enthalten die Strukturinformationen.

Um die Modulationen des Absorptionskoeffizienten qualitativ zu interpretieren, wird der Endzustand der Photoelektronen als Streuzustand betrachtet und kann im Rahmen der Methode der Greenschen Funktion berechnet werden [10-12]. Es gibt eine Reihe von Programmsystemen wie UWXAFS und FEFF, die die EXAFS-Modulationen durch Vergleich mit einer theoretisch berechneten Referenz und Variation von Fit-Parametern für Struktur und Dynamik berechnen. Insbesondere für Systeme mit geringer thermischer und statischer Unordnung findet man eine Parametrisierung in Form einer Kumulanten-Entwicklung [13,14]. In den letzten Jahren gab es verschiedene Vorschläge, um die thermischen Schwingungen der Atome umfassender in die Berechnungen einzubeziehen [15-22]. In der Theorie werden die thermischen Eigenschaften eines Systems durch einen Debye-Waller-Faktor beschrieben, der von der mittleren quadratischen Verrückung (MSRD) der Atome abhängt, wobei die Atombewegungen korreliert sind. Anharmonische Effekte werden oft über eine Kumulanten-Entwicklung einbezogen. In einem lokalen Schwingungsbild werden Korrelationen mit nächsten Nachbaratomen betrachtet (korreliertes Einstein-Modell) [15,16]. In sehr stark anharmonischen Systemen versagt die Kumulanten-Entwicklung. Hier wird die Pfadintegral-Näherung (path-integral approach) herangezogen, die aber einen wesentlich höheren numerischen Aufwand erfordert [20,21]. Die Einführung einer Nichtgleichgewichts-Greenschen Funktion (Keldysh Greens function) zur Berechnung von EXAFS ist ein weiteres Modell, das den Einfluss endlicher Temperaturen berücksichtigen kann [22]. Die Korrelationen der Bewegungen der Atome lassen sich im Rahmen eines lokalen Bildes auch

unmittelbar in die Streumatrix einbinden [17-19]. Das Modell erlaubt auch, Kugelwellenkorrekturen einzubeziehen, d.h. auch einen entsprechenden Debye-Waller-Faktor zu definieren.

Die Analyse der XAS-Daten für kompakte kristalline Strukturen (CdSe, Ge, Ag₂O oder Cu) mit Hilfe von Ansätzen wie die quantenstatistische Störungstheorie erster Ordnung sowie die Störungstheorie zweiter Ordnung oder die Anwendung von Pfadintegralen teilweise in Verbindung mit Molekulardynamiksimulationen zeigen unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Anwendbarkeit der theoretischen Modelle [15,23-26]. Das betrifft insbesondere die Interpretation der Kumulanten zur Bestimmung der lokalen thermischen Ausdehnung. Für das kristalline Ag gibt es bisher, bis auf die eigenen Experimente, nur EXAFS-Messungen für wenige Temperaturen, die mit Kumulanten 3. Ordnung beschrieben werden und Abschätzungen zur thermischen Ausdehnung enthalten [27].

In der Strukturanalyse von nanoskaligen Teilchen mittels EXAFS müssen einerseits die Differenzen von kristallographischen Daten und den Kumulanten [28,29] und die steigende Anzahl der Atome an der Teilchenoberfläche berücksichtigt werden. Prinzipiell gibt es, wie schon beschrieben, für die Lösung dieser Probleme zwei Wege. Einerseits können die betreffenden Effekte direkt in der Streutheorie berücksichtigt werden, was für Nanoteilchen noch nicht ausgeführt wurde, oder andererseits kann nachträglich eine näherungsweise Korrektur der mit den üblichen Verfahren ermittelten EXAFS-Parameter erfolgen. Für eine Reihe von Nanoteilchen (Rh,Ru [30]; CdS [31], Pt [32]) gibt es EXAFS-Ergebnisse, die erhöhte Werte der Debye-Waller-Faktoren sowie der Kumulanten dritter und vierter Ordnung aufzeigen. Es wird dargestellt, dass ohne Einbeziehung der Kumulanten deutliche Fehler in der Abstandsbestimmung auftreten. Deshalb wird vorgeschlagen, einen Parameter zur erhöhten statischen Unordnung aus den temperaturabhängigen Debye-Waller-Faktoren abzuleiten. Für isolierte ZnS-Nanoteilchen gibt es eine Kombination von EXAFS und molekulardynamischen Simulationen, die oberflächeninduzierte Strukturtransformationen nachweisen [33].

Für isolierte und matrixgebundene Ag- und Ag-Au- Cluster und -Teilchen, auch in Gläsern, gibt es bisher verschiedene EXAFS-Analysen, die in Analogie zu den anderen Teilchen die Abstände und eine erhöhte Unordnung qualitativ beschreiben [27, 34-36]. Lediglich Yokoyama [27] gibt für substratgebundene Ag-Nanoteilchen eine Abschätzung zur Erhöhung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten gegenüber dem kompakten Material als zusätzliche Auswertung an.

2.2. Eigene Vorarbeiten

Erfahrungen zur Herstellung und Charakterisierung von Nanoteilchen in Gläsern bestehen in der Arbeitsgruppe „Glasphysik“ schon eine Reihe von Jahren, insbesondere zum Ag/Na-Ionen-

austausch, der hier als Vorstufe zur Bildung der Ag-Teilchen eingesetzt werden soll. Der erste Schritt besteht in der Eindiffusion von ionischem Silber in die Glasmatrix. Dieser Vorgang wurde sowohl analytisch als auch über die Charakterisierung der Umgebung der Ag-Ionen mittels EXAFS-Spektroskopie untersucht [E37-E39]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Silberionen in das Glasnetzwerk anstelle der Na-Ionen in Verbindung mit Relaxationsprozessen eingebaut werden.

Die nächsten Schritte ist die Reduktion der Ag-Ionen und die Aggregation der Ag-Atome zu Clustern und Nanoteilchen. Die Schwierigkeit der Analyse und Steuerung dieser Vorgänge besteht darin, dass eine Überlagerung von Diffusions-, Reduktions- und Aggregationsprozessen die Erzeugung monodisperser Teilchengrößenverteilungen sehr erschwert. Im Sonderforschungsbereich „Struktur und Dynamik nanoskopischer Inhomogenitäten in kondensierter Materie“ (SFB 418, Teilprojekt B4) wurde eine Möglichkeit gefunden, wo durch die Steuerung, insbesondere der Reduktionsvorgänge, unter Kontrolle mittels EPR-Experimenten, sowie optischer und elektronenmikroskopischer Untersuchungen, in eisenhaltigen Natronkalkgläsern mittlere Teilchengrößen von 1.5 nm nachweisbar waren (erste Ergebnisse in [E40,E41]). Die Reduktion konnte durch die Oxidation des Reduktionsmittels Fe in Verbindung mit der Verschiebung der Fe-K-Absorptionskante im XANES-Spektrum gezeigt werden.

Zunächst über konventionelle Elektronenmikroskopie, dann mit Hilfe der hochauflösenden Elektronenmikroskopie (siehe Abb. 1 und 2) und schließlich auf der Basis der EXAFS-Spektroskopie an der Ag-K-Kante wurde die kristalline Struktur der meisten Ag-Teilchen in den Gläsern eindeutig nachgewiesen [E42-E44]. Dabei wurde bereits aus den Netzebenenabständen bzw. den Ag-Ag-Abständen deutlich, dass Abweichungen der Gitterstruktur zu der des kompakten Ag bestehen. Es treten sowohl Dilatationen als auch Kontraktionen der Gitterkonstanten auf, die einerseits von den Nanodimensionen herrühren sollten und andererseits auf die Einflüsse der Ag-Glas-Grenzfläche und der thermischen Vorgeschichte hindeuten. Die Entstehung von entsprechenden Spannungszuständen als Folge von Abkühlvorgängen wurde bereits mit thermoelastischen Modellen beschrieben [E45]. Weiterhin konnte für Ag-Partikel im Glas (Abb. 2) gezeigt werden, dass ein direkter Übergang von dem kristallinen Teilchen zur ungeordneten Glasstruktur auftritt bzw. die Übergangsbereiche nur sehr wenige Atomlagen ausmachen können.

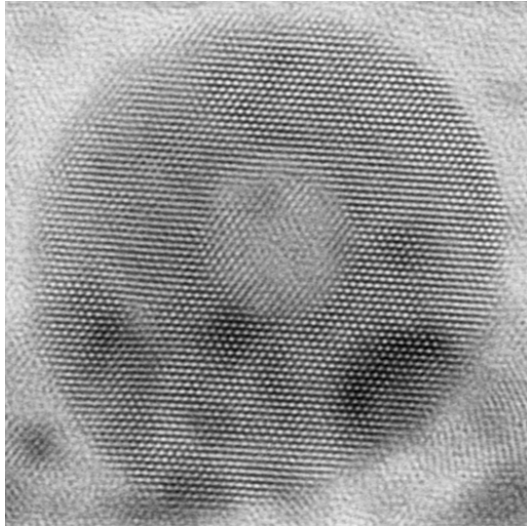


Abb.1: Bimetallisches Ag-Au-Nanoteilchen in Glasmatrix nach Ionenimplantation (Abbildungsmaßstab siehe Abb. 2).

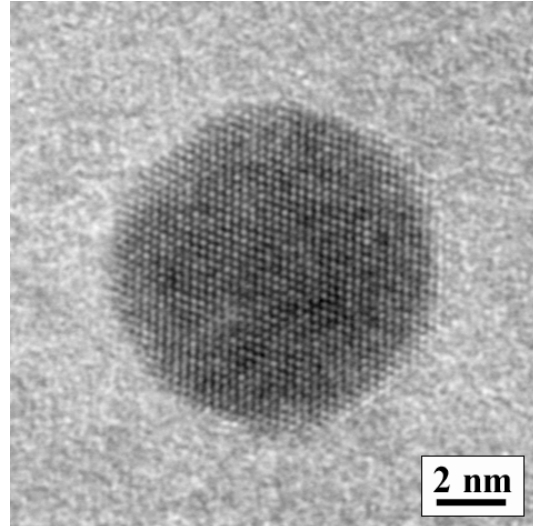


Abb.2: Ag-Partikel erzeugt mittels Ionenaustausch/Temperaturbehandlung

Erste Untersuchungen zur Dynamik der Gitterstruktur der Nanoteilchen wurden mit Hilfe von Tieftemperatur-EXAFS-Experimenten an der Ag-K-Kante realisiert. Die Interpretation der EXAFS-Daten auf der Basis der Kumulantenentwicklung und der Verhältnismethode ergab bereits für das kompakte, kristalline Ag-Material Abweichungen von der bekannten Gitterkonstanten und besondere Effekte für die Ag-Nanoteilchen [E43,E46,E47]. Diese wurden auf die unzureichende Berücksichtigung der Ag-Gitterschwingungen, den Einfluss der Teilchengröße und den Einfluss des Temperaturprogramms zurückgeführt. Eine detaillierte Interpretation war bisher nicht möglich. Eine nachträgliche Korrektur der konventionell berechneten EXAFS-Parameter ist mit bestimmten Modellannahmen näherungsweise möglich. Für die fcc-Struktur von reinem Ag liegt dafür eine erste eigene Interpretation mit der Störungstheorie erster Ordnung vor ([E47], Abb. 3 und 4), die wegen der unterschiedlichen Bindung der Oberflächenatome in den Nanoteilchen für diese nicht in gleicher Weise benutzt werden kann. Eine Korrektur unter Annahme der kristallinen Struktur für die Teilchen zeigt Abb. 3, wo gleichzeitig Hinweise für das besondere Ausdehnungsverhalten der Nanoteilchen im Glas zu erkennen sind. Für genauere Analysen, insbesondere für noch kleinere Teilchen, sind neue Modelle bzw. die Weiterentwicklung der Theorie nötig, was das Ziel des vorliegenden Projektes ist.

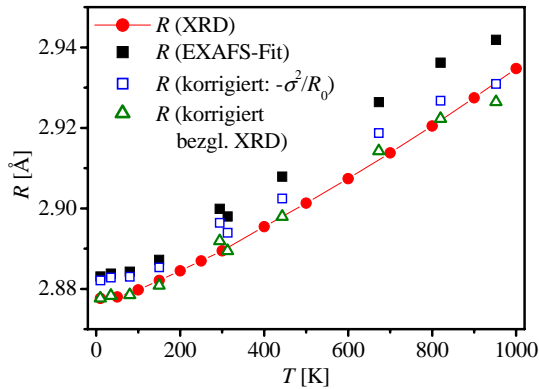


Abb. 3: Abstandparameter für Teilchen ≥ 4 nm mit Annahmen aus der Kristallstruktur

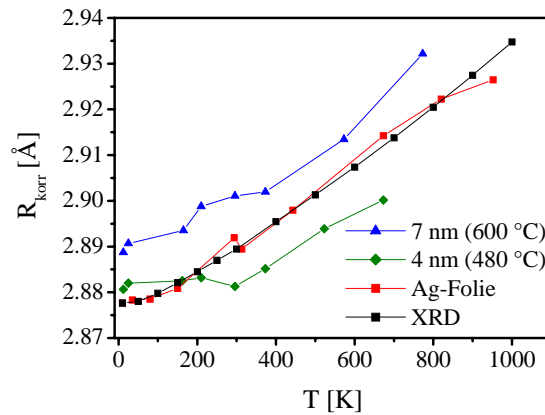


Abb. 4: Korrigierte Abstandparameter für Ag-Folie (kompakt) im Vergleich zu XRD-Werten

Der Schwerpunkt im vorliegenden Projekt liegt in der Beschreibung der thermischen Eigenschaften von Metallteilchen im Nanobereich, wobei insbesondere auch Schwingungen senkrecht zur Bindungsrichtung einbezogen werden sollen. Für Nanoteilchen spielen Oberflächen- oder Grenzflächeneffekte eine sehr viel stärkere Rolle als im ausgedehnten Festkörper. Es werden zusätzliche Beiträge erwartet, die in Simulationsrechnungen zu berücksichtigen sind. Eine Verbesserung der theoretischen Modelle zur Beschreibung thermischer Effekte in der Vielfachstreuung der Elektronen geht auch in die Konzepte zur Photoelektronenbeugung (PED) bzw. Augerelektronenbeugung (AED) ein [E48]. Die Beschreibung von Vielfachstreuprozessen von Elektronen im Festkörper wird bereits seit vielen Jahren in der AG Elektronenstruktur der FG Theorie untersucht. In den letzten Jahren wurden die Modelle immer weiter verbessert, u. a. durch Betrachtung der Vielfachstreuung von Kugelwellen statt des Ebenen-Wellen-Modells, durch Einbeziehung der Spin-Bahn-Kopplung und magnetischer Eigenschaften. Die Methode von P. Rennert [17-19, 49, E50-E55] zur Beschreibung thermischer Einflüsse auf die Vielfachstreuung von Elektronen entstand in der AG Elektronenstruktur der FG Theorie des Fachbereiches Physik und ist gut bekannt. Hier wurden in die Berechnung von EXAFS thermische und Kugelwellenkorrekturen einbezogen. Beide Korrekturen lassen sich durch veränderte Elemente der Streumatrix berücksichtigen. In der thermischen Mittelung wird jedoch ein unendlicher Kristall betrachtet und ein isotropes Debye-Modell verwendet. Die Ergebnisse an NiO [56] zeigen, dass die Peakposition im fouriertransformierten Spektrum sich durch die thermischen Schwingungen verschieben kann.

Die gemessenen EXAFS-Spektren stellen eigentlich immer das Resultat einer kanonischen Mittelung von Spektren aller möglichen Schwingungskonfigurationen des Systems dar. Daher erscheinen Ansätze im Rahmen einer Pfadintegral-Monte-Carlo-Methode sinnvoll [57].

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1. Ziele

Für die Umsetzung des Vorhabens zur detaillierten Charakterisierung der Struktur und der thermischen Eigenschaften von Metallteilchen im Nano- und Subnanobereich werden folgende Zielstellungen verfolgt:

- Herstellung von Silbernanoteilchen mit weitgehend monodisperser Größenverteilung im Bereich von 0.5 bis 4 nm durch Ionenaustauschprozesse in Nitratschmelzen. Als Glasmaterial werden Natronkalkgläser verwendet, die Fe^{+2} -Ionen als Reduktionsmittel enthalten. Der Nachweis der Bildung der Ag-Teilchen erfolgt mittels optischer Spektroskopie. Die Variation der statischen und dynamischen Unordnung, insbesondere in der Partikeloberfläche, erfolgt zuerst durch thermisches Prozessieren.
- EXAFS-Messungen in Transmission an der Ag-K-Kante sollen die Strukturinformation zu den Nanoteilchen in einem Temperaturbereich von 4 bis ca. 400 K liefern. Die Datenauswertung mit Hilfe des Kumulantenverfahrens erfolgt unter Einbeziehung anharmonischer Beiträge. Mit Hilfe der XANES-Analyse an der Fe-K-Kante soll der Reduktionsvorgang der Silberionen und damit die Partikelbildung kontrolliert werden. In Verbindung mit der Transmissionselektronenmikroskopie (Nachweis von Teilchen > 1 nm) sind die Teilchengrößen und -konzentrationen zu bestimmen.
- Theoretische Beschreibung der Strukturparameter und Schwingungszustände durch Auswertung der Kumulanten zunächst mit Hilfe der Störungstheorie erster Ordnung sowie der Berechnung der Atomschwingungen senkrecht zur Verbindungslinie der betrachteten Streuwege. In Abhängigkeit von den Ergebnissen sind weitere Modelle zur Entwicklung der Steutheorie für die EXAFS-Spektroskopie bzw. zur Interpretation der Kumulanten (Störungstheorie zweiter Ordnung, Pfadintegrale) oder andere Möglichkeiten zur Beschreibung von anharmonischen Abstandsverteilungen zu testen und somit die Anwendbarkeit der EXAFS-Spektroskopie für die Nanoteilchen weiterzuentwickeln.
- Anwendung der entwickelten Verfahren und Modelle auf oberflächenmodifizierte Ag-Nanoteilchen (z. B. Ag-Au-Kern-Hülle-Strukturen) und gegebenenfalls andere Nanoteilchen (Au, Cu) in einer Glasmatrix zur Interpretation der Eigenschaftsänderungen und der thermischen Eigenschaften dieser Systeme. Dazu ist die optische Spektroskopie heranzuziehen.

3.2. Arbeitsprogramm und Zeitplan

- (1) Auswertung der EXAFS-Spektren der ersten Ag-Partikelserie (Teilchen von 3-4 nm Durchmesser) nach unterschiedlichen Temperaturbehandlungen zur Modifizierung der Grenzfläche; Fortsetzung der EXAFS-Experimente an der Ag-K-Kante mit Fluoreszenzdetektoren zur Erweiterung des Temperaturbereiches.
- (2) Präparation der zweiten Probenserie mit reduzierter Partikelgröße (0.5-2nm); EXAFS-Experimente an der Ag-K-Kante zur Charakterisierung der Nanoteilchen; XANES-Experimente an der Fe-K-Kante zur Analyse der Oxidation von Fe²⁺ und der Berechnung der Ag-Partikelkonzentration.
- (3) Analyse der Ergebnisse in Experiment und Theorie im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit der Kumulanten; Untersuchung von Modellen für die Gitterschwingungen im Innern der Nanopartikel und an deren Oberfläche; Separation der statischen und dynamischen Unordnung; Festlegung der weiteren Vorgehensweise bezüglich der Erweiterung der Streutheorie oder der Anwendung anderer Konzepte.
- (4) Durchführung von EXAFS-Experimenten an komplexen Nanopartikel-Glas-Konfigurationen (z. B. bimetallische Partikel in oxidischer Glasmatrix) und deren Auswertung mit den zuvor entwickelten Theorie- bzw. Modellkonzepten.
- (5) Durchführung von ersten Experimenten zu Struktur-Eigenschafts-Korrelationen; Zusammenstellung der Ergebnisse.

	2. Halbjahr 2006						1.Halbjahr 2007						2.Halbjahr 2007						1.Halbjahr 2008					
(1)	■	■	■	■	■	■																		
(2)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■												
(3)	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■						
(4)													■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
(5)																			■	■	■	■	■	■

3.3. Literatur

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der Ziffer gekennzeichnet.

- [1] N. Toshima, T. Yonezawa, *New J. Chem.* (1998) 1179
- [2] B. I. Lee, L. Qui, T. Copeland, *J. Cer. Proc. Res.* 6 (2005) 31
- [3] F. Cornella, P. Mazzoldi, in: H.S. Nalwa (Ed.), *Handbook of Nanostructured Material Nanotechnology*, Vol. 1, Academic (2000), p. 81
- [4] P. Chakraborty, *J. Materials Science* 33 (1998) 2235
- [5] Z. Thang, N. A. Kotonov, *Adv. Mater.* 17 (2005) 951
- [6] P. Gangopadhyay et al., *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005) 047403
- [7] S. Diaz-Moreno, D. C. Koningsberger, A. Munoz-Paez, *Nucl. Instr. & Meth. Phys. Res. B* 133 (1997) 15
- [8] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* 53 (1981) 769
- [9] D. C. Koningsberger and R. Prins (Eds.): *X-Ray absorption: principles and application techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, J. Wiley, 1988.
- [10] J.J. Rehr and R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000) 621
- [11] E.A. Stern, M. Newville, B. Ravel, Y. Yakoby, D. Haskel, *Physica B* 208&209 (1995) 117
- [12] S.I. Zabinsky, J.J. Rehr A.L. Ankudinov, R.C. Albers, M.J. Eller, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 2995
- [13] G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, J. Purans, *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999) 4240
- [14] G. Dalba, P. Fornasini, M. Grazioli, and F. Rocca, *Phys. Rev. B* 52 (1995) 11034.
- [15] A.J. Frenkel, J.J. Rehr, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 585
- [16] N. Van Hung, J.J. Rehr, *Phys. Rev. B* 56 (1997) 43
- [17] O. Speder, P. Rennert, *Czech. J. Phys.* 43 (1993) 1015
- [18] P. Rennert, *J. of Phys. Condens Matter* 4 (1992) 4315
- [19] P. Rennert, *Journal de Physique IV* 7 (1997) 147
- [20] T. Miyanaga, T. Suzuki, T. Fujikawa, *J. Synchrotron Radiation* 7 (2000) 95
- [21] T. Miyanaga, T. Fujikawa, *J. Synchrotron Radiation* 6 (1999) 296
- [22] T. Fujikawa, *J. Phys. Soc. Japan* 68 (1999) 2444
- [23] T. Yokoyama, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 3423
- [24] T. Yokoyama, *J. Synchrotron Rad.* 6 (1999) 323
- [25] S. a Beccara, G. Dalba, P. Fornasini, R. Grisenti, F. Pederiva, A. Sanson, D. Diop, F. Rocca, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 140301
- [26] P. Fornasini, S. a Beccara, G. Dalba, R. Grisenti, A. Sanson, M. Vaccari, F. Rocca, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 174301
- [27] T. Yokoyama, S. Kimono, T. Ohta, *Japn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L851
- [28] T. Ishii, *J. Phys., Condens. Matter* 4 (1992) 8029
- [29] P. Fornasini, F. Monti, A. Sanson, *J. Synchrotron Rad.* 8 (2001) 1214
- [30] H. Kuroda, T. Yokoyama, K. Asakura, Y. Iwasawa, *Faraday Discuss.* 92 (1991) 189
- [31] J. Rockenberger et al., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 2691
- [32] A. I. Frenkel, C. W. Hills, R. G. Nuzzo, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 12689
- [33] B. Gilbert et al., *J. Chem. Physics* 120 (2004) 11785
- [34] G. Battaglin et al., *Nucl. Instr. & Meth. Physics Res. B* 200 (2003) 185
- [35] S. Pandovani et al., *Eur. Phys. J. B* 25 (2002) 11
- [36] S. Hannemann, J.-D. Grunwaldt, F. Krumeich, P. Kappen, A. Baiker, *Appl. Surface Science* (2005), im Druck
- [E37] M. Dubiel, G. Mosel, *Jap. J. Applied Physics* 33 (1994) 5892
- [E38] M. Dubiel, *Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, 68C1 (1995) 303
- [E39] M. Dubiel, S. Brunsch, U. Kolb, D. Gutwerk, H. Bertagnolli, *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 30

- [E40] X. C. Yang, M. Dubiel, S. Brunsch, H. Hofmeister, J. Non-Cryst. Sol. 328, 123 (2003)
[E41] X. C. Yang, M. Dubiel, A. Schütz, D. Ehrt, Physica Scripta T115 (2005) 729
[E42] M. Dubiel, H. Hofmeister, E. Schurig, Recent Research Dev. In Applied Physics, vol. 1 (1998) 69
[E43] M. Dubiel, X. C. Yang, R. Schneider, H. Hofmeister, K.-D. Schicke, Phys. Chem. Glasses 46 (2005) 148 und 389
[E44] M. Dubiel, X.C. Yang, S. Brunsch, Physica Scripta T115 (2005) 729
[E45] W. Seifert, A. Maschke, M. Dubiel, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol. 71 (1998) 341
[E46] M. Dubiel, S. Brunsch, L. Tröger, J. Phys.: Condens. Matter 12 (2002) 4775
[E47] M. Dubiel, R. Schneider, J. Phys.: Condens. Matter, in Vorb.
[E48] A. Chassé, J. Electr. Spectr. Relat. Phenom. 137-140 (2004) 73, and references therein.
[49] V. Fritzsche, J. Phys.: Condens. Matter 2 (1990) 1413
[E50] A. Chasse, Surf. Sci. 269/270 (1992) 22, and references therein.
[E51] O. Speder, A. Chasse, and P. Rennert, Surf. Sci. 331-333 (1995) 1383
[E52] A. Chasse and P. Rennert, J. Phys. Chem. Sol. 58 (1997) 509
[E53] A. Chasse, J. Phys.: Condens. Matter 11 (1999) 6475.
[E54] P. Rennert, A. Chasse, and W. Mück, Phys. Rev. B 53 (1996) 14262.
[E55] A. Chasse, W. Kuch, M. Kotsugi, Xingyu Gao, F. Offi, S. Imada, S. Suga, H. Daimon, and J. Kirschner, Phys. Rev. B71 (2005) 014444.
[56] P. Rennert, Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) 79
[57] S. a Beccara, PhD thesis, University of Trento, 2003

4 Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

07/2006 – 06/2008 0,5 BAT-O IIa

Doktorandenstelle, Dipl.-Phys. H. Kruth, Aufgabenstellung:

Herstellung der Nanoteilchen-Glas-Komposite, Charakterisierung der Teilchen mittels TEM und opt. Spektroskopie, Experimente mittels EXAFS, Entwicklung eines theoretischen Konzeptes zur Beschreibung der Nanoteilchenkonfigurationen.

4.2 Wissenschaftliche Geräte

Keine.

4.3 Verbrauchsmittel

07/2006 – 06/2007

Chemikalien zum Ionenaustausch und Probenpräparation	2 000 €
Thermoelemente	200 €
Referenzmaterialien für die XAFS-Spektroskopie	500 €
weiteres Verbrauchs- und Büromaterial (Kleinteile)	300 €

07/2007 – 06/2008

Chemikalien zum Ionenaustausch und Probenpräparation	1 000 €
Thermoelemente	100 €
Referenzmaterialien für die XAFS-Spektroskopie	300 €
weiteres Verbrauchs- und Büromaterial (Kleinteile)	500 €

4.4 Reisen

07/2006 – 06/2007

2 Messreisen zum HASYLAB nach Hamburg für insgesamt 12 Tage, 2 Personen	1 800 €
Teilnahme XAFS13-Tagung (Stanford,USA)	1 500 €

07/2007 – 06/2008

2 Messreisen zum HASYLAB nach Hamburg für insgesamt 12 Tage, 2 Personen	1 800 €
Teilnahme VUV-Tagung	1 500 €

5 Einbettung in die Struktur des Clusters

Das beantragte Projekt ordnet sich in der Hauptsache in den Bereich der **Nanocharakterisierung** (Bereich II) des Exzellenzclusters ein. Es beinhaltet aber auch Fragestellungen zur Nanofabrikation (Bereich I), die bei der Probenherstellung eine Rolle spielen, und zur Physik nanostrukturierter Materialien (Bereich III), was die Experimente zu den Struktur-Eigenschaftskorrelationen anbetrifft. Methodische und inhaltliche Bezüge innerhalb des Clusters bestehen zu den Projekten A2 (Christiansen), B2 (Beige, Hesse) und C9 (Thurn-Albrecht, Steinhart). Eine Zusammenarbeit innerhalb des Clusters im Hinblick auf die Anwendung weiterer spektroskopischer und analytischer Methoden (z. B. optische und elektronenspektroskopische Verfahren, Elektronenmikroskopie) zur Charakterisierung der Metallnanoteilchen und im Hinblick auf die Anwendung der Röntgenabsorptionsspektroskopie für die Untersuchungen weiterer Materialien (Nanoröhren, dünne Filme, Grenzflächen) bietet sich an. Mit dem bestehenden SFB 418 und der Forschergruppe 404 bestehen unmittelbare Verbindungen durch die Teilprojekte der Antragsteller (Chassé: PED und AED zur Untersuchung lokaler Eigenschaften oxidischer Grenzflächen; Dubiel, SFB 418, Projekt B4: Struktur-Eigenschaftskorrelationen nanoskaliger Metallteilchen in Gläsern) und zu anderen Projekten, insbesondere zu den Teilprojekten B8 (Graener, Laserinduzierte Deformation von Metallpartikeln in Gläsern) und B16 (Kantelhardt, Spontane Musterbildung metallischer Nanopartikel in Gläsern) im SFB 418. Die bisherigen Ergebnisse des SFB 418 zur Analyse der Teilchenbildungs- und Wachstumsmechanismen und zur Teilchencharakterisierung

bilden die unmittelbare Grundlage für das vorgelegte Projekt. Auch können bei der erfolgreichen Bearbeitung dieses Projektes die neuen Modelle zur EXAFS-Dateninterpretation in den SFB einfließen. Des Weiteren bestehen inhaltliche Bezüge zur IMPRS (International Max-Planck-Research School: Science and Technology of Nanostructures), insbesondere zu den Projekten Graener (Struktur metallpartikelhaltiger Gläser) und Krause-Rehberg (Nanoporen in mesoporösem Glas).

6 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

7 Unterschriften

Halle, den 10. Januar 2006

PD Dr. Angelika Chassé

Doz. Dr. Manfred Dubiel

Teilprojekt ON 4

„Atomare Struktur und nanoskopische Strukturbildung ferroelektrischer Domänen in ultradünnen BaTiO₃-Schichten“

Projektleiter: Christian Hagendorf
und
Wolf Widdra
Fachbereich Physik
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Name:	Dr. Christian Hagendorf
Dienststellung:	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Geburtsdatum:	7.12.1969
Nationalität:	Deutsch
Dienststelle:	Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Adresse:	Hoher Weg 8 06120 Halle
Telefon:	+49 345 5525559
Fax :	+49 345 5527160
Private Anschrift:	hagendorf@physik.uni-halle.de Franz-Schubert-Straße 10 06108 Halle

zusammen mit

Name: Prof. Dr. Wolf Widdra
Dienststellung: Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Geburtsdatum: 26.11.1961
Nationalität: Deutsch
Dienststelle: Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Adresse: Hoher Weg 8
06120 Halle
Telefon: +49 345 5525560
Fax : +49 345 5527160
widdra@physik.uni-halle.de
Private Anschrift: Angerweg 8
06120 Halle

1.2. Thema

Atomare Struktur und nanoskopische Strukturbildung ferroelektrischer Domänen in ultradünnen BaTiO₃-Schichten

1.3. Kennwort

Nanostrukturierte ferroelektrische Oberflächen

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Experimentelle Festkörperphysik, Oberflächen- und Grenzflächenphysik, ferroelektrische dünne Schichten, ferroelektrische Domänen, atomare Oberflächenstruktur, Rastersondenmikroskopie, Photoelektronenmikroskopie

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

01.07.2006 - 30.06.2008

1.7. Gewünschter Beginn der Förderung

gefördert seit 01. Juli 2005

1.8. Zusammenfassung

Dynamik und Struktur von ferroelektrischen Domänen in dünnen Filmen werden durch die besonderen Eigenschaften der Oberflächen und Grenzflächen wesentlich beeinflusst. In diesem Projekt sollen unter definierten Bedingungen ultradünne ferroelektrische Schichten präpariert und deren ferroelektrische Domänenstruktur bestimmt werden. Zentrales Anliegen ist dabei die

Aufklärung des Einflusses von Oberflächenstruktur bzw. -terminierung und lokalen Defekten auf Ausbildung, ‚Pinning‘ und Stabilität der Domänenstruktur. Zur Abbildung von topografischen und atomaren Oberflächeneigenschaften soll vorrangig die Rasterkraftmikroskopie (AFM) und die Rastertunnelmikroskopie (STM) bei variablen Temperaturen eingesetzt werden. Die strukturellen und dynamischen Eigenschaften von ferroelektrischen Domänenkonfigurationen werden in Abhängigkeit von der Temperatur mit ‚piezo-response‘-AFM (PFM) charakterisiert. Basierend auf spektroskopischen STM- und AFM-Methoden können elektronische und ferroelektrische Eigenschaften wie die elektrische Leitfähigkeit, der ‚piezo-response‘ und die permanente Polarisierbarkeit lokal untersucht werden. 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- μm -Auflösung. Einen besonderen Schwerpunkt soll die gezielte Präparation und Modifikation von Domänenstrukturen im sub- μm -Bereich für den späteren Einsatz als eindimensional strukturierte Unterlagen für das Wachstum organischer Schichten bilden. Dabei soll sowohl die lokale Manipulation durch rastersondenmikroskopische Methoden als auch die selbstorganisierte Konfiguration von Domänenstrukturen durch die gezielte Beeinflussung von Oberflächen- und Grenzflächeneigenschaften ausgenutzt werden.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

Ferroelektrische Materialien und ferroelektrische dünne Schichten sind aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften von großem physikalischen Interesse. Vor allem dünne ferroelektrischen Schichten verfügen über ein hohes Anwendungspotenzial, welches in den letzten Jahren zu einem wachsenden Interesse in der hochintegrierten Mikroelektronik geführt hat [1]. Die hohe elektrische Polarisation dieser Materialien und die Möglichkeit des epitaktischen Wachstums auf technologisch relevanten Si-Substraten [2] ergeben vielfältige Anwendungen von high- ϵ DRAM-Elementen bis hin zum ferroelektrischen Permanentspeicher (NVFRAM) [3]. In diesem Zusammenhang sind perowskitische und schichtperowskitische Verbindungen, wie BaTiO_3 , $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ und $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$, von großer Bedeutung [4]. 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 [5, 6].

Aufgrund der modifizierten Eigenschaften an den Grenz- und Oberflächen, insbesondere durch das Auftreten von Ladungen, Feldern und Defekten ist ein verändertes Verhalten der ferroelektrischen

Domänen in ultradünnen Schichtsystemen im Vergleich zum ausgedehnten Festkörper zu erwarten. Dies kann sich in einer speziellen räumlichen Anordnung der Domänen, sowie auch einer veränderten Dynamik an den Phasenübergängen („domain-pinning“ [7]) äußern. Auch zeigen aktuelle Ergebnisse, dass Adsorbate einen Einfluss auf die piezoelektrischen Eigenschaften dünner ferroelektrischer Schichten haben [8]. In dünnen ferroelektrischen Filmen kann der verstärkte Einfluss der Grenzflächen zu gegensätzlichen Effekten wie Einzeldomänen- [9] oder aber Vieldomänenstrukturen [10] führen. Eine solche selbstorganisierte Anordnung von ferroelektrischen Domänen in dünnen Schichten oder eine durch lokale Manipulation mit einem AFM gezielt induzierte Domänenstruktur ist ebenfalls von großem Interesse für das Wachstum von Molekülschichten in eindimensionalen Nanostrukturen [11].

Die Untersuchung der Wechselwirkung zwischen ferroelektrischen und grenzflächenbestimmten Eigenschaften dünner Schichten erfordert einen vielseitigen experimentellen Zugang. Einen Schwerpunkt bildet dabei die Präparation definierter Schichten. Üblicherweise lassen sich dünne ferroelektrische Schichten durch Magnetronspütern oder gepulste Laserdeposition (PLD) präparieren [12-14]. Epitaktisches Wachstum von BaTiO₃-Schichten auf Halbleitersubstraten wurde jedoch auch mit hoher Qualität durch Molekularstrahlepitaxie (MBE) unter definierten Bedingungen erzielt [2]. Grundvoraussetzung für weitere Experimente ist eine Charakterisierung der erhaltenen Schichten hinsichtlich Dicke, Stöchiometrie und Defektstrukturen. Die Korrelation dieser Schichteigenschaften mit Untersuchungen zu ferroelektrischen und oberflächenphysikalischen Eigenschaften ermöglicht ein tieferes Verständnis der strukturellen und der dynamischen Eigenschaften ferroelektrischer Domänen in dünnen Schichten.

2.2. Eigene Vorarbeiten

In Vorarbeiten der Antragsteller, die im Rahmen von drei Doktorarbeiten durchgeführt wurden, wurden die Oberflächen von ein- und polykristallinem Bariumtitanat (BaTiO₃) [E15-E17] und von dünnen ferroelektrischen Bismut-Lanthan-Titanat-Schichten (BLT) [E16] untersucht. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag bisher auf strukturellen Aspekten von ein- und polykristallinen Oberflächen unter reduzierenden und oxydierenden Bedingungen, die mittels STM und AFM untersucht wurden. Zusätzlich ist in der Arbeitsgruppe ein breiter Hintergrund zur Präparation und zur strukturellen Charakterisierung von dünnen oxidischen Filmen und Oberflächen im Rahmen von Projekten in der Forschergruppe „Oxidische Grenzflächen“ vorhanden [E18-E24].

Die Untersuchungen an ein- und polykristallinen BaTiO₃-Oberflächen sowie BLT-Schichten ergeben eine Vielzahl von strukturellen, ferroelektrischen und defektinduzierten Merkmalen, die entscheidend durch die spezifischen Präparationsbedingungen bestimmt werden. Grundsätzlich ist es möglich durch Polieren, Tempern und Sputtern sowohl definierte (100)-, (111)- als auch

Oberflächen von polykristallinem BaTiO₃ und dünnen BLT-Schichten herzustellen, die für oberflächenphysikalische Untersuchungen auf atomarer Ebene unter UHV-Bedingungen geeignet sind.

Zur Analyse der Oberflächen wurden abbildende Verfahren wie STM und AFM, SEM und Raster-Augerelektronen-Mikroskopie (SAM) eingesetzt. Elektronenspektroskopische Untersuchungen erfolgten mit Röntgen- und UV-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/UPS) sowie Augerelektronen-Spektroskopie (AES). Weiterhin wurde die Streuspektroskopie langsamer Ionen (LEIS) und die Beugung langsamer Elektronen (LEED, LEED-I/V) verwendet.

Die Präparationsbedingungen zur Herstellung von definierten Oberflächen wurden an BaTiO₃(100)- und (111)-Oberflächen entwickelt. Durch Ar⁺-Sputtern und Tempern im Bereich zwischen 1100 K und 1650 K können saubere, leitfähige und geordnete Oberflächen hergestellt werden [E25]. Von besonderer Bedeutung ist in diesem Zusammenhang die Charakterisierung der Stöchiometrie und spezifischer defektinduzierter Eigenschaften der Oberflächen. An BaTiO₃(100) wurden abhängig von den Präparationsbedingungen (Temperatur und O₂-Partialdruck) verschiedene Rekonstruktionen beobachtet, die sich anhand ihrer O-Leerstellenkonzentration unterscheiden lassen. Basierend auf STM- und LEED-Untersuchungen zur atomaren Struktur lassen sich die Rekonstruktionen modellhaft durch die Anordnung von Ti³⁺-O-Leerstellenkomplexen in der TiO₂-terminierten BaTiO₃(100)-Oberfläche erklären. Ebenso wurden an BaTiO₃(111)-Oberflächen verschiedene (n x n)-rekonstruierte Domänen mit n = 2 – 4 beobachtet, wobei n durch die Anzahl der Temperzyklen bestimmt wird, was einen Zusammenhang mit dem O-Gehalt der Oberflächen nahelegt [E26, E27].

Durch Tempern in O₂ (T = 1100 K, p = 10⁻⁴ hPa) ist eine weitgehende Reoxidation von reduziertem BaTiO₃ bis in das Kristallvolumen möglich. Nachfolgendes Sputtern führt zu einer Ti- und O-Verarmung der Oberfläche. Diffusionsprozesse zwischen Volumen und Oberfläche ermöglichen jedoch eine Ti- und O-Wiederanreicherung beim Tempern im UHV (T > 1100 K). An BaTiO₃(111)-Einkristallen wurden auf diese Weise einheitlich terminierte Oberflächen mit $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ R30°-Rekonstruktion erhalten. Die Strukturuntersuchung mittels LEED-I/V ergab als bevorzugtes Modell eine BaO₃-terminierte Oberfläche mit 1/3 O-Leerstellen in der obersten Lage und einer starken Auswärtsrelaxation der obersten Ba-Atome [E17].

Mit den an BaTiO₃-Einkristallen gesammelten Erfahrungen ließen sich erfolgreich kompliziertere polykristalline BaTiO₃-Oberflächensysteme [E25, E28, E29] und perowskitische BLT-Schichten präparieren. Dies ermöglichte rastersondenmikroskopische Untersuchungen zu atomaren und elektronischen Eigenschaften von Korngrenzen und Kristalliten in polykristallinem BaTiO₃ mit unterschiedlichen La-Dotierungen. Durch den Einsatz von AFM mit Strommessung („conductive“-AFM) konnten lokale Leitfähigkeitsunterschiede in Korrelation zu strukturellen Merkmalen auf

einer Skala von wenigen Nanometern detektiert werden [E30]. Dünne BLT-Schichten mit unterschiedlichen kristallografischen Orientierungen wurden hinsichtlich ihrer Morphologie und chemischen Zusammensetzung der Oberfläche unter variierenden Präparationsbedingungen (Sputtern, Tempern in UHV und O_2) charakterisiert.

In ersten Experimenten wurden die Wechselwirkung von Konfiguration, Dynamik und Oberflächeneigenschaften ferroelektrischer Domänen sowohl an (111)-, (100)- als auch an polykristallinen $BaTiO_3$ -Oberflächen untersucht. Exemplarisch sollen im folgenden die wesentlichen Ergebnisse zur $BaTiO_3(001)$ -Oberfläche dargestellt werden. Ein STM-Bild der (001)-Oberfläche eines $BaTiO_3$ -Einkristalls ist in Abb. 1a gezeigt. Nach Tempern auf 1250 K liegt eine saubere, leitfähige Oberfläche vor, die regelmäßige atomare Stufenkanten (von links nach rechts in Fig. 1a) in STM-Abbildungen erkennen lässt. Mittels Beugung langsamer Elektronen (LEED) lässt sich eine atomare Fernordnung mit (2x2)-Überstruktur nachweisen (Inset in Abb. 1a). Darüber hinaus konnten ferroelektrische 90° -a-c-Domänenstrukturen (vertikal verlaufend in Abb. 1a) anhand ihres topografischen Kontrastes mittels STM beobachtet werden. Die alternierende Verkippung der Oberfläche lässt sich durch Vergleich von Modell und Profilschnitt (Abb. 1 c, d) nachweisen [31].

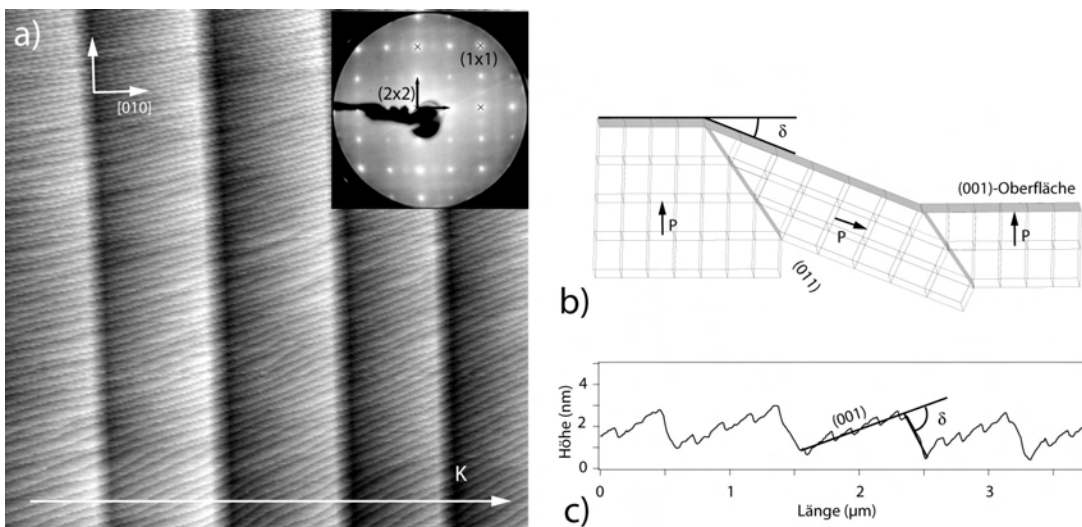


Abb.1: STM-Abbildung der Topografie von 90° -a-c-Domänen auf der $BaTiO_3(001)$ -Oberfläche, a) STM, $(4,1 \times 4,1)\mu m^2$, das Inset zeigt das dazugehörige LEED-Beugungsmuster; b) Modell einer 90° -a-c-Domänengrenze an der (001)-Oberfläche (Schnitt durch das Kristallvolumen); c) Profilschnitt entlang der [010]-Richtung, markiert als Pfeil K in a).

Während der topografische Kontrastmechanismus der STM-Messungen nur die Abbildung von 90° -a-c-Domänen erlaubt, lassen sich mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie sowohl 90° -a-c- als auch 180° -a-a-Domänen abbilden. In eigenen Messungen wurde dies mit Leitfähigkeits-AFM an polykristallinen $BaTiO_3$ gezeigt [E30]. Eine kontrastreiche Abbildung der Domänenstruktur ist

darüber hinaus durch den ‚piezo-response‘-Modus des AFM möglich [32]. Erste eigene Testmessungen dazu wurden bereits an BaTiO₃(111)-Oberflächen durchgeführt.

Untersuchungen der Oberflächen mit der Rasterelektronenmikroskopie (SEM) unter Ultrahochvakuum-(UHV)-Bedingungen ergaben, dass abhängig von der Vorbehandlung der BaTiO₃(001)-Oberfläche verschiedene Domänenstrukturen auftreten. Abbildung 2a zeigt die Oberfläche nach kurzzeitigem Tempern (1250 K) in einer O₂-Atmosphäre von 10⁻⁴ mbar. Die geraden Strukturen in Abb. 2 weisen auf 90°-a-c-Domänen hin, während die unregelmäßig geformten mit 180°-a-a-Domänen identifiziert werden [33]. Nach wiederholtem Tempern bei bis zu 1450 K unter UHV-Bedingungen dominieren 90°-a-c-Domänen an der Oberfläche (Abb. 2b).

Neben den AFM/STM- und SEM-Untersuchungen bei Raumtemperatur wurden in-situ SEM-Messungen an einer geheizten Probe durchgeführt (Abb. 2c-e). Im Bereich der Curietemperatur, welche mit dem tetragonal-kubischen Phasenübergang von BaTiO₃ verknüpft ist, wurden ausgeprägte Veränderungen auf der Oberfläche beobachtet. Ausgehend von einer 90°-a-c- und 180°-a-a-Domänenkonfiguration (Abb. 2c) geht der BaTiO₃-Kristall in einem engen Temperaturintervall in eine 90°-a-c-Domänenkonfiguration (Abb. 2d) und schließlich in die paraelektrische Phase (Abb. 2e) über.

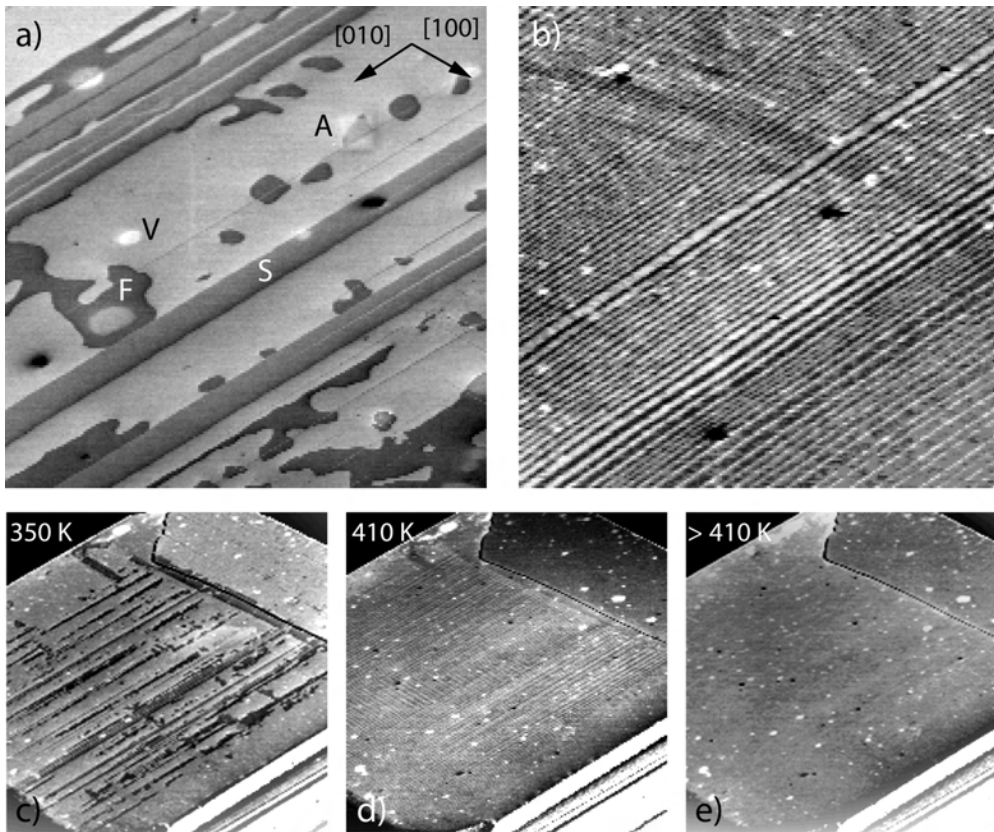


Abb.2: Rasterelektronenmikroskopische Abbildung von ferroelektrischen Domänen an der BaTiO₃(001)-Oberfläche bei Raumtemperatur (a, b) und im Temperaturbereich des para-ferroelektrischen Phasenübergangs ($T = 350 - 410$ K, c-e). a) (600×600 μm^2 , 5 kV, 10 nA; b) (600×600 μm^2 , 20 kV, 20 nA; c-e) bei erhöhten Temperaturen (wie angegeben), (4×4) μm^2 , 5 kV, 10 nA.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1. Ziele

Aufbauend auf den dargestellten ersten eigenen Ergebnissen sollen in diesem Projekt dünne BaTiO₃-Schichten mit Schichtdicken im Bereich von 1 - 10 Monolagen präpariert und hinsichtlich ihrer atomaren und elektronischen Struktur untersucht werden. Von besonderem Interesse ist dabei die ferroelektrische Domänenstruktur und ihre Schichtdickenabhängigkeit. Die Ziele des Projektes lassen sich dabei zu folgenden drei Schwerpunkten zusammenfassen: (1) nanoskopische Charakterisierung der ferroelektrischen Domänenstruktur und der damit korrelierten oberflächenphysikalischen Eigenschaften von dünnen ferroelektrischen Schichten und Einkristallen, (2) epitaktisches Wachstum von ferroelektrischen BaTiO₃-Schichten durch Deposition aus der Gasphase (Magnetronspütern) auf BaTiO₃-, SrTiO₃- und Halbleitersubstraten, (3) Präparation und Modifikation von ferroelektrischen Domänenstrukturen im Nanometerbereich und (4) Bestimmung des Einflusses von atomarer Oberflächenstruktur und lokalen Defekten auf Ausbildung und thermische Stabilität der Domänenstruktur.

Methoden und Techniken:

Für die projizierten Ziele sind sowohl Methoden zur Präparation und zur oberflächenphysikalischen Charakterisierung ferroelektrischer Schichten unter UHV-Bedingungen als auch Methoden zur Untersuchung und Abbildung ferroelektrischer Domänen erforderlich. Eine besondere Rolle spielt die Charakterisierung von beobachteten Domänenstrukturen im Hinblick auf topografische, chemische sowie atomare und elektronische Eigenschaften der Oberfläche.

Neben konventionellen Verfahren zur Untersuchung von ferroelektrischen Domänen und Oberflächenstrukturen, wie lichtoptische und elektronenoptische Mikroskopie, wurden in letzter Zeit neue, orts aufgelöste Abbildungsverfahren entwickelt. Hierzu zählen die Photoemissionselektronenmikroskopie (PEEM) [34] und die Rastersondenmikroskopie (AFM/STM) [32]. Mit PEEM lassen sich dynamische Prozesse auf Oberflächen mit Auflösungen bis in den Nanometerbereich in Echtzeit abbilden. Abhängig vom Anregungsprozess der Photoelektronen können die zugrundeliegenden Kontrastmechanismen eng mit der Austrittsarbeit verbunden sein, so dass die Abbildung von ferroelektrischen Domänen auf Längenskalen bis hinab zu 50-100 nm möglich ist. Die Rastersondenmikroskopie stellt ein vielseitiges Werkzeug zur Abbildung (atomare Dimensionen), Spektroskopie und Manipulation von Oberflächenstrukturen dar. Insbesondere durch AFM im ‚piezo-reponse‘-Modus lassen sich ferroelektrische und topografische Eigenschaften der Oberfläche mit hoher lokaler Auflösung gleichzeitig abbilden. Darüber hinaus ermöglichen Spannungspulse durch die AFM-Spitze eine lokale Manipulation von ferroelektrischen Domänen in der Oberfläche [35], was hier zu gezielter Strukturierung eingesetzt werden soll.

3.2. Arbeitsprogramm und Zeitplan

Im ersten Schritt soll die Wechselwirkung zwischen ferroelektrischer Domänenstruktur (Orientierung, Domänengröße) und -dynamik (Phasenübergänge, ‚domain-pinning‘) und oberflächenphysikalischen Eigenschaften anhand von wohldefinierten Referenzsystemen wie einkristallinen BaTiO₃(001)- und (111)-Oberflächen aufgeklärt werden. Zur Abbildung der Domänen wird ein AFM für Messungen im ‚piezo-response‘-Modus modifiziert. Dies wird durch die Erweiterung eines vorhandenen AFM mit der erforderlichen ‚Lock-In‘-Technik erreicht. Zusätzlich sollen mit diesem AFM in-situ Untersuchungen unter UHV-Bedingungen und bei variablen Temperaturen durchgeführt werden können. Durch hochaufgelöste Messungen im ‚non-contact‘-Modus (NCAFM) können Rückschlüsse auf die Topografie und die atomare Struktur der Oberflächen mit dem gleichen AFM erhalten werden. Ergänzend zur rastersondenmikroskopischen Abbildung der Domänenstruktur sollen spektroskopische Methoden eingesetzt werden, welche die lokale Charakterisierung von ferroelektrischen Eigenschaften (‚piezo-response‘, Polarisierbarkeit)

und oberflächenphysikalischen Eigenschaften (Leitfähigkeit, Oberflächenladungen) erlauben. Ein neuer experimenteller Zugang zur ferroelektrischen Domänenstruktur von Oberflächen soll durch den Einsatz eines PEEM für die orts aufgelöste Abbildung mit niederenergetischen Photoelektronen eröffnet werden. Entsprechend dem Ladungszustand der ferroelektrischen Domänenenden an der Probenoberfläche ist ein Polaritätskontrast zu erwarten [34, 36]. Darüber hinaus stehen zur Analyse der chemischen, atomaren und elektronischen Oberflächenstruktur verschiedene oberflächenphysikalische Methoden (SEM, STM, Photoelektronen-Spektroskopie (XPS/UPS), LEED) sowie ein UHV-Transferkoffer zum Probenaustausch zwischen verschiedenen UHV-Apparaturen (auch anderer Projekte im Cluster bzw. in der Forschergruppe und dem SFB) zur Verfügung.

Parallel zu den Untersuchungen an einkristallinen Proben sollen erste Experimente zum homo- bzw. heteroepitaktischen Wachstum von dünnen BaTiO₃-Filmen auf BaTiO₃- bzw. SrTiO₃- sowie Si(100)-Oberflächen beginnen. Für die Abscheidung von BaTiO₃ aus der Gasphase unter UHV-Bedingungen ist eine Magnetron-Sputterquelle verfügbar. Zusätzlich können Ba und O₂ aus der Gasphase angeboten werden. Eine thermische in-situ Behandlung der Filme während und nach der Deposition bis 1400 K ist möglich. Basierend auf den Ergebnissen von McKee et al. [2] erscheint es möglich, *einkristalline* BaTiO₃- und SrTiO₃-Schichten hoher Qualität auf Si(100)- bzw. Ge(110)-Oberflächen aufzuwachsen. Stöchiometrie und atomare Struktur der erhaltenen BaTiO₃-Schichten sollen durch oberflächenphysikalische Methoden mit entsprechender Empfindlichkeit wie XPS, LEED, und STM analysiert werden. Eine nachfolgende Optimierung der Präparationsbedingungen ist beispielsweise durch Variation der Magnetron-Sputterparameter bzw. der Substrattemperatur und nachträgliche Oxidation oder Ba-Abscheidung möglich.

Hinsichtlich der Präparation und Modifikation von besonderen ferroelektrischen Domänenstrukturen bestehen verschiedene Möglichkeiten. Einerseits können ferroelektrische Domänen mit Größen im Nanometerbereich durch kontrollierte Spannungspulse mit der AFM-Spitze erzeugt werden. Von besonderem Interesse wird in diesem Zusammenhang die minimale stabile Domänengröße sein, welche sich in Abhängigkeit von der Schichtdicke erzeugen lässt. Für einkristalline, dünne Schichten wird darüber hinaus eine schichtdickenabhängige Selbstorganisation der ferroelektrischen Domänenstruktur erwartet, die für zukünftige Anwendungen von ferroelektrischen Permanent-speicherbausteinen (NVFRAM) von großer Bedeutung sein kann [10]. Neben der Schichtdicke ist hierbei der Einfluss von Defekten und Oberflächenstrukturen (Terminierung, Rekonstruktionen) auf die ferroelektrischen Domänenkonfigurationen, deren temperaturabhängige Dynamik sowie lokale ferroelektrische Eigenschaften („piezo-reponse“) Ziel der Untersuchungen.

Zeitplan:

	1. Halbjahr	2. Halbjahr	3. Halbjahr	4. Halbjahr
Charakterisierung der Domänen- und Oberflächenstruktur von BaTiO ₃ -Einkristallen mit STM, PEEM, SEM	x	x		
Wachstum dünner ferroelektrischer BaTiO ₃ -Filme auf BaTiO ₃ und Si(100)		x	x	x
Aufbau eines ‚piezo-response‘-AFM und Charakterisierung der BaTiO ₃ -Oberflächen mit ‚piezo-response‘- und ‚non-contact‘-AFM	x	x	x	x
Gezielte Nanostrukturierung ferroelektrischer Domänen in dünnen Filmen			x	x

3.3. Literatur

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der Ziffer gekennzeichnet.

- [1] O. Auciello, J. F. Scott, and R. Ramesh, *Physics Today* **51**, 22 (1998).
- [2] R. A. McKee, F. J. Walker, and M. F. Chisholm, *Science* **293**, 468 (2001).
- [3] T.-W. Noh, U.S. Patent and Trademark Office, U.S.A. (filed: 2001-520691, 6).
- [4] H. N. Lee and D. Hesse, *Applied Physics Letters* **80**, 1040 (2002).
- [5] U. Chon, H. M. Jang, M. G. Kim, and C. H. Chang, *Physical Review Letters* **89**, 087601 (2002).
- [6] M. W. Chu, I. Szafraniak, D. Hesse, M. Alexe, and U. Gösele, *Physical Review B* **72**, 174112 (2005).
- [7] A. Gruverman, O. Auciello, and H. Tokumoto, *Applied Physics Letters* **69**, 3191 (1996).
- [8] F. Peter, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, and J. Szade, *Applied Physics Letters* **85**, 2896 (2004).
- [9] C. Lichtensteiger, J. M. Triscone, J. Junquera, and P. Ghosez, *Physical Review Letters* **94**, 047603 (2005).
- [10] D. D. Fong, G. B. Stephenson, S. K. Streiffer, J. A. Eastman, O. Auciello, P. H. Fuoss, and C. Thompson, *Science* **304**, 1650 (2004).
- [11] F. Balzer and H. G. Rubahn, *Surface Science* **548**, 170 (2004).
- [12] Y. Yano, K. Iijima, Y. Daitoh, T. Terashima, Y. Bando, Y. Watanabe, H. Kasatani, and H. Terauchi, *Journal of Applied Physics* **76**, 7833 (1994).
- [13] H. Koinuma, N. Kanda, J. Nishino, A. Ohtomo, H. Kubota, M. Kawasaki, and M. Yoshimoto, *Applied Surface Science* **110**, 514 (1997).
- [14] H. N. Lee, H. M. Christen, M. F. Chisholm, C. M. Rouleau, and D. H. Lowndes, *Nature* **433**, 395 (2005).
- [E15] C. Hagedorf, *Dissertation*; Thesis MLU Halle, 2000.
- [E16] A. Kindlein, *Dissertation*; Thesis MLU Halle, 2005.
- [E17] J. Wang, *Dissertation*; Thesis MLU Halle, 2005.
- [E18] S. Sindhu, M. Heiler, K. M. Schindler, W. Widdra, and H. Neddermeyer, *Surface Science* **566**, 471 (2004).

- [E19] R. Shantyr, C. Hagendorf, and H. Neddermeyer, *Surface Science* **566**, 68 (2004).
- [E20] R. Shantyr, C. Hagendorf, and H. Neddermeyer, *Thin Solid Films* **464-65**, 65 (2004).
- [E21] S. Hildebrandt, C. Hagendorf, T. Doege, C. Jecksties, R. Kulla, H. Neddermeyer, and T. Uttich, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **18**, 1010 (2000).
- [E22] C. Hagendorf, I. Sebastian, K. Meinel, R. Shantyr, and H. Neddermeyer, *Proc. 3rd Int. Symp. on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices*, Nara (Japan) 200 (2001).
- [E23] C. Hagendorf, R. Shantyr, K. Meinel, K. M. Schindler, and H. Neddermeyer, *Surface Science* **532**, 346 (2003).
- [E24] C. Hagendorf, R. Shantyr, and H. Neddermeyer, *AIP Conf. Proc.* **696**, 810 (2003).
- [E25] C. Hagendorf, K. M. Schindler, T. Doege, and H. Neddermeyer, *Applied Surface Science* **142**, 106 (1999).
- [E26] C. Hagendorf, K. M. Schindler, T. Doege, and H. Neddermeyer, *Surface Science* **404**, 581 (1998).
- [E27] C. Hagendorf, K. M. Schindler, T. Doege, and H. Neddermeyer, *Surface Science* **436**, 121 (1999).
- [E28] M. Mitte, C. Hagendorf, K. M. Schindler, H. P. Abicht, and H. Neddermeyer, *Physica Status Solidi a-Applied Research* **173**, 183 (1999).
- [E29] T. Doege, C. Hagendorf, and H. Neddermeyer, *Surface Science* **566**, 1211 (2004).
- [E30] A. Kindlein, K. M. Schindler, C. Hagendorf, H. T. Langhammer, H. P. Abicht, and H. Neddermeyer, *Surface Science* **532**, 501 (2003).
- [31] M. Takashige, S. Hamazaki, F. Shimizu, and S. Kojima, *Ferroelectrics* **196**, 531 (1997).
- [32] M. Alexe and A. Gruverman, *Nanoscale Characterisation of Ferroelectric Materials*, (Springer, Berlin Heidelberg, 2004).
- [33] Y. H. Hu, H. M. Chan, X. W. Zhang, and M. P. Harmer, *Journal of the American Ceramic Society* **69**, 594 (1986).
- [34] W. C. Yang, B. J. Rodriguez, A. Gruverman, and R. J. Nemanich, *Applied Physics Letters* **85**, 2316 (2004).
- [35] M. Molotskii, A. Agronin, P. Urenski, M. Shvebelman, G. Rosenman, and Y. Rosenwaks, *Physical Review Letters* **90**, 107601 (2003).
- [36] W. C. Yang, B. J. Rodriguez, A. Gruverman, and R. J. Nemanich, *Journal of Physics-Condensed Matter* **17**, S1415 (2005).

4. Beantragte Mittel

4.1. Personalbedarf

Doktorandenstelle 0,5 BAT IIa-Ost

4.2. Wissenschaftliche Geräte

keine

4.3. Verbrauchsmittel

5000 Euro pro Jahr

(Notwendig für BaTiO₃-Targets, AFM-Spitzen, BaTiO₃-Einkristalle, Materialien für Probenhalter, Filamente, Cu-Dichtungen, Reinstgase).

4.4. Reisen

2000 Euro pro Jahr (Teilnahme an einer internationalen und einer nationalen Tagung).

5. Einbettung in die Struktur des Clusters

Aufgrund der Ziele und Methoden des Projektes ergeben sich starke inhaltliche Bezüge zu verschiedenen Projekten im Cluster und insbesondere innerhalb des Research Topic „Oxidic Nanostructures“. Durch das Wachstum ultradünner Ferroelektrika wird eine Nanostrukturierung von Materialien im Hinblick auf die geringe Dicke der Schichten sowie auf die laterale ferroelektrischen Domänenstruktur erreicht. Die *neuen physikalischen Eigenschaften* dieser Strukturen, die sich aus der reduzierten räumlichen Ausdehnung (Nanometerbereich) ergeben, stehen im Mittelpunkt der geplanten Arbeiten. Insbesondere die Fokussierung auf Eigenschaften ferroelektrischer Nanostrukturen ist gemeinsam mit den Projekten Jäger/Abicht, Beige/Hesse und Thurn-Albrecht/Steinhardt (letzteres im Research Topic IV „Nanostructured Templates“) gewählt worden.

Durch das gemeinsame Interesse an ferroelektrischen oxidischen Schichten liegt eine Vernetzung zur Forschergruppe 404 „Oxidische Grenzflächen“ (Projekt B1 Hesse/Alexe) aber auch zum Fachbereich Physik (Nichtlineare Dynamik/Ferroelektrizität, Beige) vor. Im Rahmen des SFB 418 sind verschiedene Projekte (A1, A4, A10) angesiedelt, die sich mit den physikalischen und chemischen Eigenschaften von BaTiO₃ befassen. Besondere Kenntnisse zu BaTiO₃-Nanoclustern sind in der Arbeitsgruppe Pinna (bzw. Nachfolger) am Fachbereich Chemie vorhanden. Ein vielfältiger Wissensaustausch in Fragen der Präparation und der Struktur von oxidischen dünnen Schichten und Oberflächen ist durch die enge Bindung an die Forschergruppe 404 gegeben. Eine enge Beziehung ergibt sich zum Teilprojekt A10 „Struktur und Dynamik nanostrukturierter Oligomerfilme auf dielektrischen Oberflächen“ des SFB 418, das sich mit dem Einfluss der lokalen ferroelektrischen Domänenstruktur von BaTiO₃-Oberflächen auf die Strukturbildung in organischen Molekülschichten beschäftigt. Für den Aufbau des ‚piezo-response‘-AFM ist eine enge Kooperation mit M. Alexe und D. Hesse, MPI Halle vorgesehen.

Aufgrund der Aufgabenstellungen, die grundlegende Aspekte der Physik von ferroelektrischen Eigenschaften in Wechselwirkung mit nanoskopischen Strukturen betrifft, lässt sich das Projekt insgesamt der **grundlagenorientierte Plattform** zuordnen.

6. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

7. Unterschriften

Prof. Dr. Wolf Widdra

Halle, im Januar 2006

Dr. Christian Hagendorf

Forschungsschwerpunkt: „Nanostrukturierte Template“ (NT)

Teilprojekte:

- NT 1 Halbleiternanodrähte auf geordneten Nanotemplaten:
Komponenten für eine nanoskalige Elektronik und Sensorik
- NT 2 Wachstum von Silizium-Germanium- Nanodrähten mittels
Molekularstrahlepitaxie
- NT 3 Untersuchungen zum Wachstum von SiGe/ Si Dots aus der
Flüssigphase
- NT 4 Nano-Röhren: Erzeugung und Applikation
- NT 5 Dreidimensionale Verzerrungszustände in Nanostrukturen:
Experimentelle Vermessung und numerische Simulationen

Projektleiter:

- D. Enke
- M. Beiner
- C. Hübner, M. Steinhart
- T. Thurn-Albrecht, M.
Steinhart
- H. Leipner, B. Fuhrmann

Teilprojekt NT 1

„Nanoporöse Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur“

Projektleiter:
Dirk Enke
Fachbereich Chemie
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
Zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1 Antragsteller

Name: Dirk Enke, PD Dr.
Dienststellung: Privatdozent
Geburtsdatum: 30.10.1967
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie,
Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie,
Arbeitsgruppe Nanoporöse Materialien
Dienstadresse: Schlossberg 2
06108 Halle
Telefon: (345) 5525-913
Fax: (345) 5527-163
Email: dirk.enke@chemie.uni-halle.de
Privatadresse: Wittekindstr. 3, 06114 Halle, Tel. (345) 5223313

1.2 Thema

Nanoporöse Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur

1.3 Kennwort

NANOMON

1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Technische Chemie; Herstellung, Charakterisierung und Anwendung nanoporöser Festkörper

1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6 Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.06.2008

1.7 Datum der bisherigen Bewilligung

01.07.2005

1.8 Zusammenfassung

Durch Kombination der Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess mit einer neuen Druck-Lösungs-mittel-Austausch- (DLA-) Synthese, sollen mechanisch stabile rissfreie hierarchisch strukturierte nanoporöse Monolithe mit flexibler geometrischer Form (Membranen, Rohre, Kappen etc.) auf Basis von SiO₂ hergestellt werden und deren Textur- und Stofftransporteigenschaften sowie die mechanischen und optischen Eigenschaften umfassend charakterisiert werden. Weiterhin sollen die Syntheseprozesse auf andere Metalloxidsysteme (TiO₂) übertragen werden.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Mit dem gegenwärtigen Boom der Nanotechnologie stehen auch nanostrukturierte poröse Materialien zunehmend im Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Neben der Synthese von nanoporösen Materialien mit geordneten Porenstrukturen unter Verwendung oberflächenaktiver sich selbstorganisierender Stoffe als strukturlenkende Agenzien (z.B. MCM-41) wird besonders die Herstellung hierarchisch strukturierter nanoporöser Materialien intensiv untersucht. Vorbild ist die Natur, in der viele biophysikalische Prozesse in hierarchisch strukturierten Systemen ablaufen (z.B. Atmung). Ein hierarchisches Porensystem ist dadurch gekennzeichnet, dass große, miteinander verbundene Nanoporen in kleinere Nanoporen abzweigen. Dies ermöglicht einen effektiven Stofftransport zu den - vorzugsweise in den kleineren Nanoporen lokalisierten - „aktiven Zentren“.

Mitte der 90'er Jahre gelang erstmals die Herstellung von Silikaten mit hierarchischen Porenstrukturen durch Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess [1].

Materialien mit einer so genannten „interconnected structure“, d.h. das Gel-Netzwerk und die Transportporen bilden eine zusammenhängende Durchdringungsstruktur im Nanometerbereich,

können über den Sol-Gel-Prozess in Gegenwart organischer polymerer Additive hergestellt werden. Als SiO₂-Precursoren eignen sich Tetramethoxy- und Tetraethoxyorthosilikat, als Additive können neben Polyethylenoxid (PEO) unterschiedlicher Molekülmasse auch Formamid, Polyacrylsäure, Polyvinylpyrrolidon oder Polyacrylamid verwendet werden. Diese Systeme unterliegen einer spinodalen Entmischung, in deren Folge sich die „interconnected structure“ bildet. Die Entmischungsstrukturen können durch Kopplung der Phasenseparationsreaktion mit der Gelierungsreaktion der Kieselsäureester „eingefroren“ werden. Die Phasenseparation wird jedoch nicht durch physikalisches Kühlen, sondern durch „chemisches Kühlen“ initiiert. Eine typische Ausgangszusammensetzung besteht aus folgenden drei Komponenten: Wasser, organisches Polymer und TEOS. Nach erfolgter Hydrolyse des Kieselsäureesters, liegt eine homogene Lösung der drei Komponenten vor. Die Q^x-Spezies [Si(OR)_{4-x}(OH)_x] unterliegen einer Kondensationsreaktion, infolgedessen erhöht sich der Polymerisationsgrad P_{Si}. Der Polymerisationsgrad des Polymeres P_{PM} ist konstant. Beide Polymere sind wasserlöslich, somit kann das System als quasi binär angesehen werden. Nach der Theorie von FLORY-HUGGINS senkt die Vergrößerung des Polymerisationsgrades die Systemstabilität. Die Kondensationsreaktion der Silika-Spezies initiiert die Phasenseparation bzw. Spinodale-Entmischung.

Abhängig von dem organischen Polymer variieren die Phasenzusammensetzungen. Zeigt das Polymer relativ schwache Wechselwirkungen mit den Silika-Spezies, so separiert das System in eine polymerreiche und eine silikatreiche Phase. Ist das Polymer jedoch in der Lage, relativ starke Wechselwirkungen mit den Silikat-Spezies hervorzurufen (Wasserstoffbrückenbindungen), wie im Falle des Polyethylenoxids, so wird das System in eine lösungsmittelreiche und eine Polymer-Silikat-Phase separieren. Die erste Variante bezeichnet man als *Entropie-getriebenes-System*, da durch die Kondensation der Silikat-Spezies, die Entropie (Unordnung) abnimmt. Die zweite Variante wird als *Enthalpie-getriebenes-System* bezeichnet, da die auf dem organischen Polymer adsorbierten Silikat-Oligomere repulsiv mit den restlichen Lösungsbestandteilen (Wasser) wechselwirken und somit die Löslichkeit des organischen Polymeres verringern und damit die Spinodale-Entmischung initiieren. Die Phasenseparationszeit t_{PS} muss dabei größenordnungsmäßig mit der Gelierungszeit t_G übereinstimmen. Ist t_G kleiner als t_{PS} so wird das Anfangsstadium der Spinodalen-Entmischung fixiert (Abb. 1, Punkte A1, B1, C1), dementsprechend sind die gebildeten Poren am kleinsten.

Je größer nun die Gelierungsdauer wird (vertikale Richtung in Abb. 1), desto mehr Zeit steht zur Entmischung zur Verfügung, infolgedessen vergrößern sich die gebildeten Poren. In den Zusammensetzungen A und C treten bei langen Gelierungszeiten keine durchgängigen Raumphasen auf. Im Fall A3 spricht man von isolierten Poren und im Fall C3 von partikulären Aggregaten. Die Erklärung dieser veränderten Morphologie ist recht plausibel. Die Zusammensetzungen A und C befinden sich relativ dicht an der Spinodalen, so dass hier Nukleationsprozesse auftreten können, welche dann zu isolierten Poren (letztlich auch eine partikuläre Phase) bzw. bei hohen Templatgehalten zu isolierten Silikatpartikeln führen. Betrachtet man die unterschiedlichen Morphologien bei konstanten Gelierungszeiten (von Ax zu Cx), so zeigt der Fall B immer zwei kontinuierliche Raumphasen, denn dieser liegt relativ weit im instabilen Bereich.

Das System Tetraethoxyorthosilikat/Wasser/Katalysator/PEO separiert beispielweise in eine PEO-Silikat-Phase und eine lösungsmittelreiche Phase. Bei diesem sogenannten Enthalpie-getriebenen System verringert sich die durchschnittliche Porengröße mit erhöhtem Polymer-Anteil [2]. Nach Abschluss des Gelbildungsprozesses wird das Polymer unter Bildung der Nanoporenstruktur durch Calzinierung entfernt. Diese Materialien besitzen ebenfalls in den Wänden zwischen den Transportporen eine zusätzliche Primärporenstruktur, deren Größe und Volumen unabhängig von der Transportporenstruktur eingestellt werden kann.

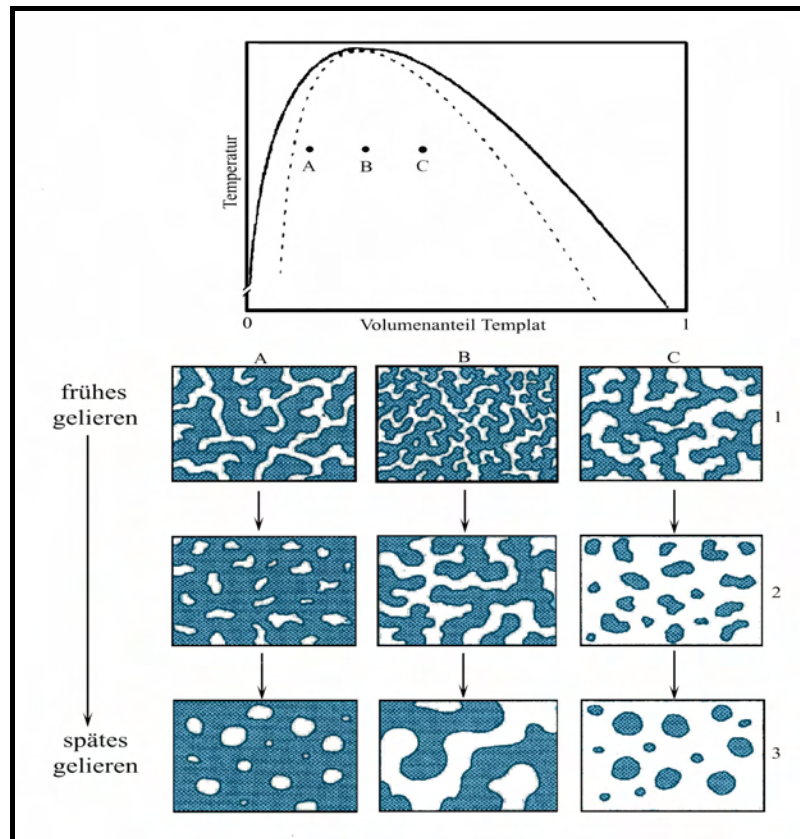


Abb. 1 Porenentwicklung in Abhängigkeit von der Gelierungszeit und Templat-Anteil nach NAKANISHI [1]

Die Größe der Transportporen im Gel und die Morphologie (z.B. Verzweigungsgrad) können durch die Zusammensetzung der Reaktionsmischung und die Reaktionsbedingungen kontrolliert eingestellt werden. Bei Verwendung von Polyethylenoxid (Molmasse 100.000) als Additiv können beispielsweise in Abhängigkeit vom Polymergehalt, Durchmesser der Transportporen von 80 bis 10.000 nm bei spezifischen Porenvolumina von 0.5 bis 1.0 cm³/g realisiert werden [2]. Die Porengröße des Primärporensystems ist durch eine alkalische Nachbehandlung im Bereich von 2 bis 10 nm bei Porenvolumina bis 0.5 cm³/g variierbar. Abbildung 2 verdeutlicht die Mikrostruktur derartiger hierarchisch strukturierter nanoporöser Silikate.

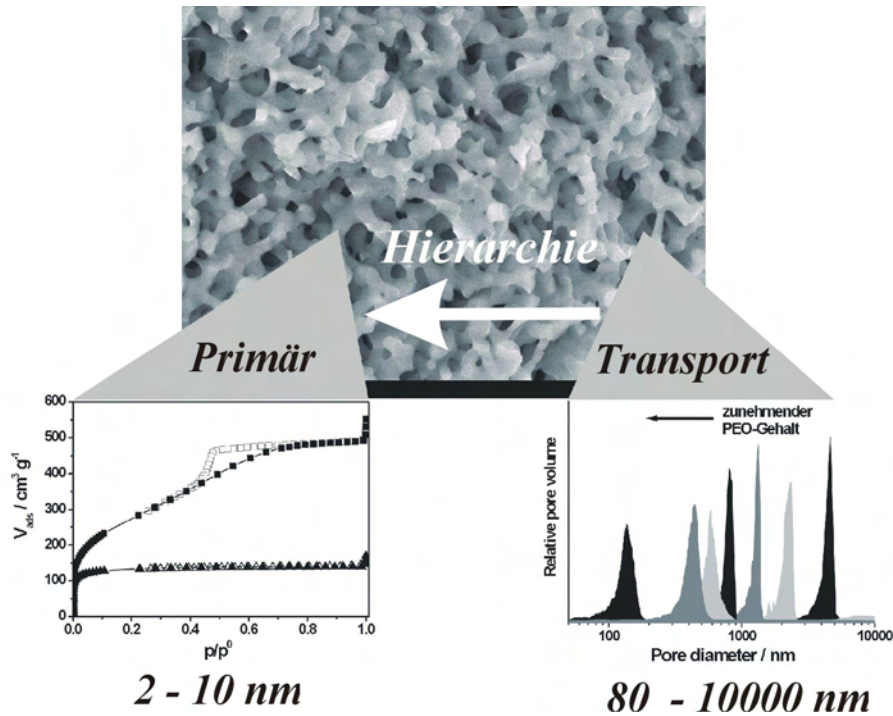


Abb. 2 Mikrostruktur hierarchisch strukturierter nanoporöser Silikate

Die auf diese Weise präparierten Silikate sind durch charakteristische hierarchische Porenstrukturen gekennzeichnet, in denen die „großen“ Poren einen effektiven Stofftransport ermöglichen. Die Primärporen in den silikatischen Wänden gestatten eine selektive Adsorption bzw. bilden hohe spezifische Oberflächen zur Realisierung einer hohen Dispersität der Aktivkomponente von Trägerkatalysatoren. Diese Technologie wird von der Firma Merck beispielsweise zur Herstellung neuartiger HPLC-Säulen (Chromolith®) verwendet. Neben rein silikatischen Materialien können auch hierarchische Mischoxid-Systeme wie $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ oder $\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ realisiert werden [3].

Neben der gezielten Steuerung der Porenstruktur steht in jüngster Zeit die Kontrolle der makroskopischen Morphologie der hierarchisch strukturierten nanoporösen Silikate verstärkt im Mittelpunkt wissenschaftlicher Studien. Neben zylindrischen Monolithen [4] konnte auch die Kugelgeometrie [5] realisiert werden. Monolithen mit hierarchischer Porenstruktur eröffnen sich vielfältige potentielle Anwendungsmöglichkeiten beispielsweise in der Sensorik, der Membrantechnologie, der heterogenen Katalyse sowie in der Trenntechnik.

Smatt et al. [4] gelang die Herstellung zylindrischer Monolithe auf Basis von SiO_2 mit Durchmessern von 4 bis 8 mm und Längen zwischen 10 und 40 mm via Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess unter Verwendung von Polyethylenglykol als Additiv und durch einen nachfolgenden Lösungsmittelaustausch (Ammoniakwasser, Salpetersäure). Shi et al. [6] generierten einen Monolithen der Dimension 35 x 10 mm unter Verwendung eines Triblock-Copolymers (F127, BASF) als Additiv. Brandhuber et al. [7] beschrieben die Herstellung eines zylindrischen Monolithen der Dimension 30 x 10 mm unter Verwendung von Ethylenglykol-modifiziertem Tetraethoxyorthosilikat sowie eines Triblock-Copolymers (P123, BASF). Zusätzlich erfolgte in diesem Falle noch eine Nachbehandlung der feuchten Monolithe mit verschiedenen Organosilanen. Neben der zerstörungsfreien Trocknung der Monolithe und der simultanen Entfernung des polymeren Templates erfolgte hierbei gleichzeitig eine Funktionalisierung der Oberfläche. *Eine Variation der geometrischen Form ist bisher ebenso wenig beschrieben wie Angaben zur mechanischen Stabilität.*

Cooper et al. [5] beschrieben kürzlich die Herstellung von SiO₂-Kugeln mit hierarchischer Porenstruktur und Durchmessern von 1.0 bis 1.5 mm. Hierbei wurden poröse Polymerkügelchen als Templat verwendet. Nach Füllung von deren Porensystem mit einer Lösung des anorganischen Precursors (TEOS), einem sich anschließenden Sol-Gel-Prozess und einer abschließenden thermischen Entfernung des Polymers konnte eine hierarchische Porenstruktur unter Erhalt der Kugelgeometrie erzeugt werden. Die Durchmesser der Transportporen lagen im Bereich zwischen 5 und 10 µm, die der Primärporenstruktur im Mikroporenbereich.

Über nicht-silikatische Systeme liegen bisher nur sehr wenige Informationen vor. Das von Cooper et al. [5] entwickelte Verfahren eignet sich auch zur Herstellung hierarchisch strukturierter Kugeln auf Basis von Al₂O₃, TiO₂ und ZrO₂. Die Herstellung von Monolithen auf Basis von TiO₂ via Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess (wässrige Lösung von kolloidalem TiO₂ in Gegenwart von Polyethylenoxid als Additiv) wurde kürzlich von Fujita et al. [8] beschrieben. Diese Materialien weisen aber keine hierarchische Porenstruktur auf, sondern sind nur durch eine Transportporenstruktur mit Porendurchmessern zwischen 700 und 1500 nm gekennzeichnet. Angaben über Stabilität und Geometrie der Monolithe liegen ebenfalls nicht vor.

Darüber hinaus sind in der Literatur eine Reihe weiterer Ansätze zur Erzeugung rissfreier silikatischer Monolithe mit exklusiver Primärporenstruktur (Porendurchmesser zwischen 2 und 10 nm) beschrieben. Die vorgeschlagenen Verfahren reichen dabei von der Vakuum-Trocknung [9], über Verdampfung des Lösungsmittels im geschlossenen Gefäß [10], überkritische Trocknung [11] bzw. Entfernung des Lösungsmittels unter Verwendung von flüssigem Paraffin [12].

Trotz umfangreicher Studien zur Synthese hierarchisch strukturierter nanoporöser Silikate in den letzten Jahren bestehen noch drei grundlegende offene Fragestellungen. Dies sind:

- 1.) Die Präparation mechanisch stabiler Formkörper auf Basis der hierarchisch strukturierten Silikate mit flexibler geometrischer Form (Rohre, Kappen etc.) und kontrolliert sowie unabhängig voneinander einstellbarer Primär- und Transportporenstruktur konnte bisher nicht realisiert werden. Dünne und flache Membranen sind in diesem Zusammenhang von besonderem Interesse.
- 2.) Triblock-Copolymere der Pluronic-Serie wurden bisher nur vereinzelt als Additiv zur Erzeugung hierarchisch strukturierter nanoporöser Silikate eingesetzt (P123, F 127) [6, 7, 13].
- 3.) Die Übertragung des Herstellungsprozesses hierarchisch strukturierter silikatischer Monolithe auf andere Metalloxidsysteme (z.B. TiO₂) konnte bisher noch nicht zufriedenstellend gelöst werden.

Hier sind die Zielstellungen des vorliegenden Projektantrages zu sehen.

2.2 Eigene Vorarbeiten

In der Arbeitsgruppe werden seit längerer Zeit die Synthese, Charakterisierung und Anwendung nanoporöser Silikate bearbeitet. Speziell auf dem Gebiet der nanoporösen Gläser erreichte die Arbeitsgruppe internationale Anerkennung [E14]. Weiterhin verfügt die Arbeitsgruppe über eines der modernsten Labore in Europa zur umfassenden Charakterisierung der Textur- und Stofftransporteigenschaften nanoporöser Materialien [E15, E16]. Im Ergebnis umfangreicher Vorarbeiten, die in der Habilitation des Antragstellers mündeten [E17], konnten u.a. durch Anwendung der Theorie der Sehnenlängenverteilung die Röntgenkleinwinkelstreu曲ven nanoporöser Silikate eindeutig interpretiert [E18] (Abb.3) und *erstmal*s systematisch die Zusammenhänge zwischen den Textur- (mittlerer Porendurchmesser) und Stofftransporteigenschaften (Tortuosität, Porendiffusionskoeffizient) in nanoporösen Materialien mit Porengrößen zwischen 2 und 20 nm untersucht werden [E16, E19] (Abb. 4).

Nanostrukturierte Template (NT)

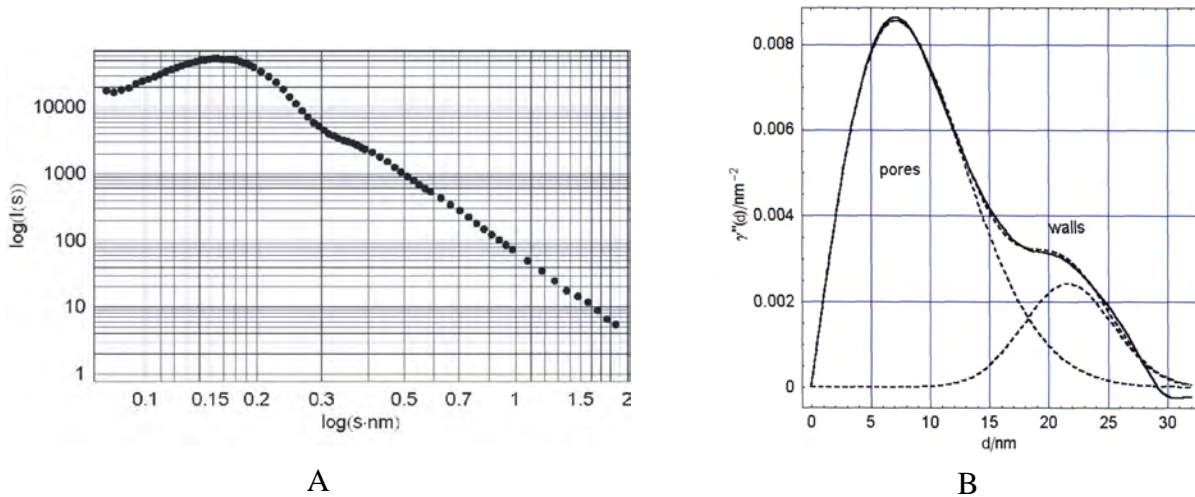


Abb. 3 Röntgenkleinwinkelstreucurve (A) und deren Interpretation mittels der Theorie der Sehnenlängenverteilung (B) für ein nanoporöses Silikat mit 8 nm Porendurchmesser [E18]

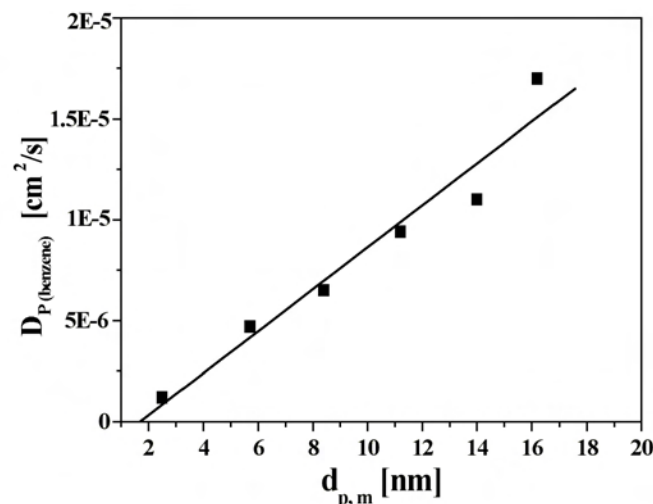


Abb. 4 Abhängigkeit des Porendiffusionskoeffizienten von Benzol vom mittleren Porendurchmesser des Hohlraumsystems nanoporöser Katalysatorträger [E16, E19]

In Zusammenarbeit mit Industriepartnern wurden nanoporöse Glasformkörper (Monolithe) entwickelt. Kugelförmige poröse Gläser werden inzwischen in industriellem Maßstab hergestellt. Ultradünne nanoporöse Glasmembranen mit kontrolliert einstellbarer Porengröße im Bereich zwischen 1 und 120 nm und *enger* Porenverteilung können nach einem patentierten Verfahren hergestellt werden [E20] (Abb. 5). Die sehr enge Porenverteilung verdeutlicht dabei Abbildung 5 D. In diesem Zusammenhang konnten erstmals mechanisch stabile selbsttragende anorganische Membranen mit einem Porendurchmesser von 1 nm (Abb. 6) hergestellt werden [E21]. Dafür stehen Spezialsägen zur Verfügung, die auch im Rahmen des vorliegenden Projektantrages verwendet werden können.

Nanostrukturierte Template (NT)

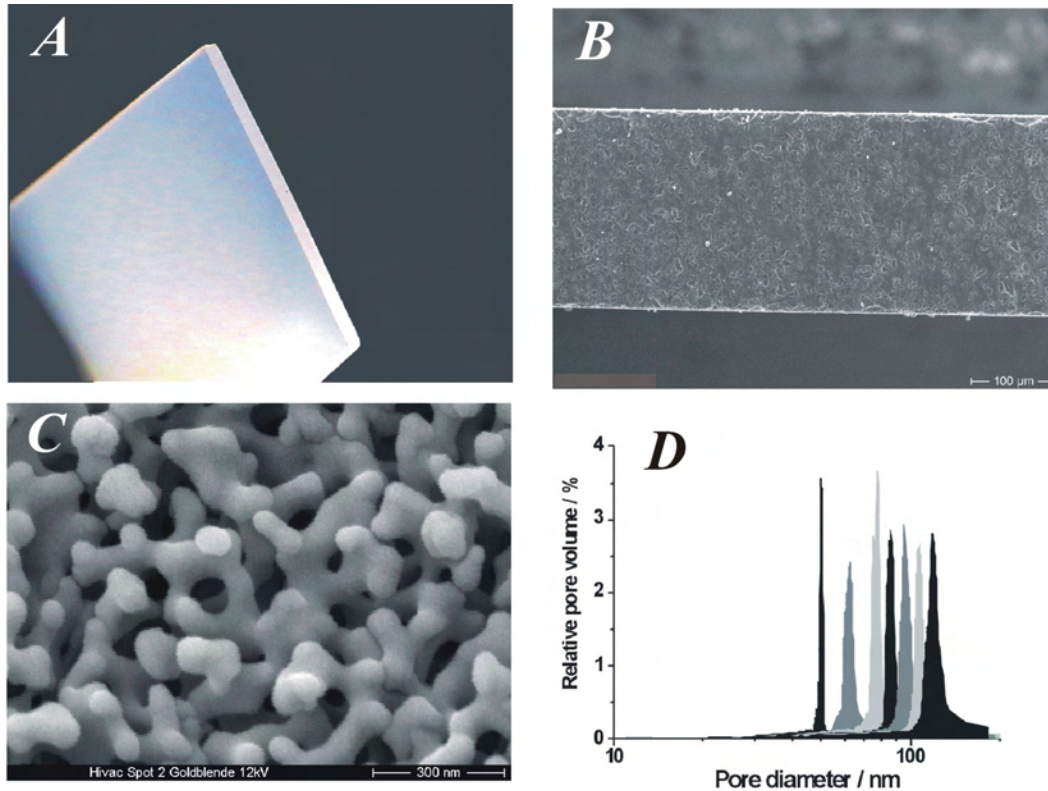


Abb. 5 Licht- (A) bzw. rasterelektronenmikroskopische (B, C) Aufnahmen einer nanoporösen Glasmembran der Dimension 20 x 20 x 0,2 mm und einem Porendurchmesser von 50 nm sowie die Porenverteilungen verschiedener nanoporöser Glasmembranen (D) [E17, E20, E21].

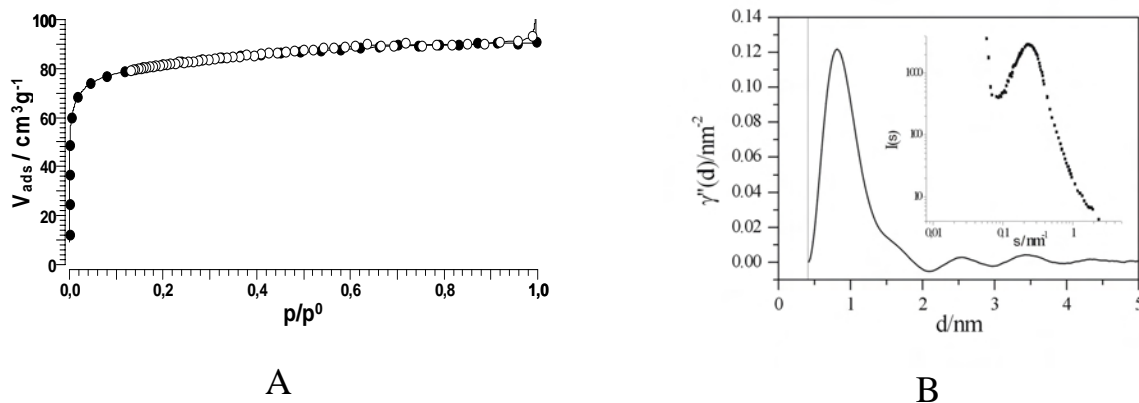


Abb. 6 Stickstoff-Tiefemperatur-Adsorptionsisotherme (A) und mittels Röntgenkleinwinkelstreuung bestimmte Porenverteilung (B) einer mikroporösen Glasmembran [E21] (Die innere Abbildung in B zeigt die entsprechende Kleinwinkelstreuurve)

Die nanoporösen Glasmembranen werden u.a. als Komponente neuartiger optischer Enzymsensoren zur Bestimmung von Pflanzenschutzmitteln in Gemüse [E22, E23] sowie als definierte Wirtsmatrix zur Organisation von Molekülen und Charakterisierung der beobachteten Effekte hinsichtlich von Änderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften der eingelagerten Verbindungen [E24] eingesetzt. Dabei wurden speziell der Glasübergang von Benzoin-Isobutylether [E25] und die Eigenschaften eingelagerter Flüssigkristalle (z.B. Phasenübergang) [E26 - E28] in Anhängigkeit vom mittleren Porendurchmesser der nanoporösen Glasmembranen untersucht.

Nanostrukturierte Template (NT)

Kürzlich gelang im Ergebnis umfangreicher Vorarbeiten *im Rahmen der Anschubfinanzierung des Clusters* in der Arbeitsgruppe durch ein neues Verfahren - Druck-Lösungsmittel-Austausch (DLA-Synthese) - die Herstellung von mechanisch stabilen Monolithen auf silikatischer Basis mit hierarchischer Porenstruktur [E29]. Im Gegensatz zu allen bisher beschriebenen Verfahren erfolgt hierbei die Gelierung unter Druck in einem entsprechenden Reaktionsgefäß. Den nächsten Schritt stellt ein doppelter Lösungsmittelaustausch dar.

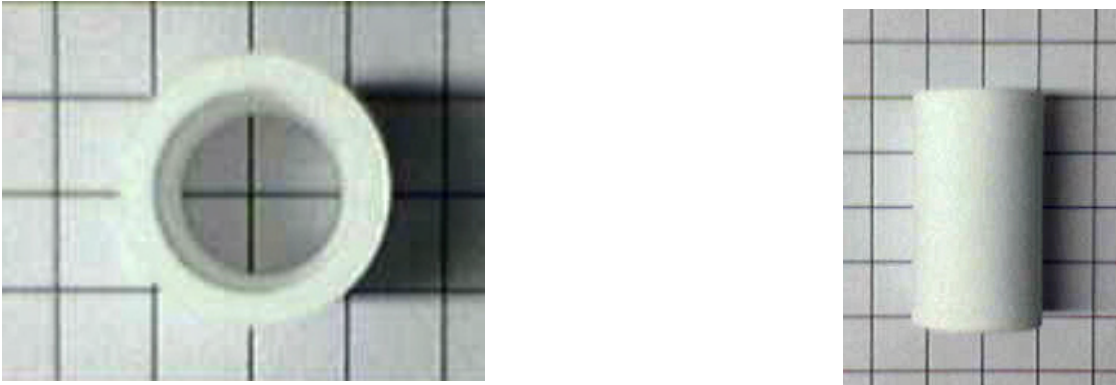


Abb. 7 SiO₂-Monolith (Rohr) mit hierarchischer Porenstruktur (40 x 25 mm, 5 mm Wandstärke)

Dadurch konnten erstmals rissfreie, mechanisch stabile Rohre mit hierarchischer Porenstruktur generiert werden (Abb. 7). Die Abmessungen und die geometrische Form sind praktisch nur durch das Reaktionsgefäß vorgegeben.

Die Grundidee für die Gelierung unter einem aufgeprägten äußeren Druck bildete ein Analogieschluss zu dem *Stahlbrückenbau*, in welchem vorgespannte Stahlträger wesentlich höher belastet werden können. Durch die Gelierung unter Druck wird das silikatische Netzwerk vorbelastet bzw. diese Vorbelastung fixiert. Der Grundgedanke des Lösungsmittelaustausches liegt in der zusätzlichen Verringerung der Oberflächenspannung der Porenflüssigkeit, wodurch die auf das Netzwerk wirkende Kapillarkraft verkleinert wird. Nach der Gelierung besteht die Porenflüssigkeit hauptsächlich aus Wasser. Als geeigneter Ersatz für die Porenflüssigkeit bietet sich Diethylether an. Die beiden Flüssigkeiten lassen sich jedoch aufgrund ihrer unterschiedlichen Dipolmomente (Mischbarkeit) nicht direkt gegeneinander austauschen. Wasser und Diethylether lassen sich in nahezu beliebigen Verhältnis mit Ethanol vermischen, so dass zuerst ein Austausch des Wassers gegen Ethanol und daran anschließend ein Ethanol-Diethylether-Austausch durchgeführt werden kann. Der Austausch wird dabei jeweils bei der Siedetemperatur der ersetzenden Flüssigkeit durchgeführt, um einen effizienten Austausch zu realisieren. Der Diethylether wird dann in speziell konstruierten Gefäßen im Vakuum entfernt. Nach thermischer Entfernung des polymeren Additivs wurden mechanisch stabile Monolithe in Form eines Rohres erhalten, die eine hierarchische Porenstruktur aufwiesen [E29]. Die Durchmesser der Poren des Transport(Sekundär)porensystems konnten dabei durch Variation des Gehalts an polymeren Additiv (Polyethylenoxid - Molmasse 100.000 g/mol; Polyethylenglykol - Molmasse 8000 g/mol) kontrolliert im Bereich zwischen 100 und 7000 nm eingestellt werden [E30, E31]. Die Porengröße verringert sich dabei mit zunehmendem Polymergehalt (Abb. 8).

Nanostrukturierte Template (NT)

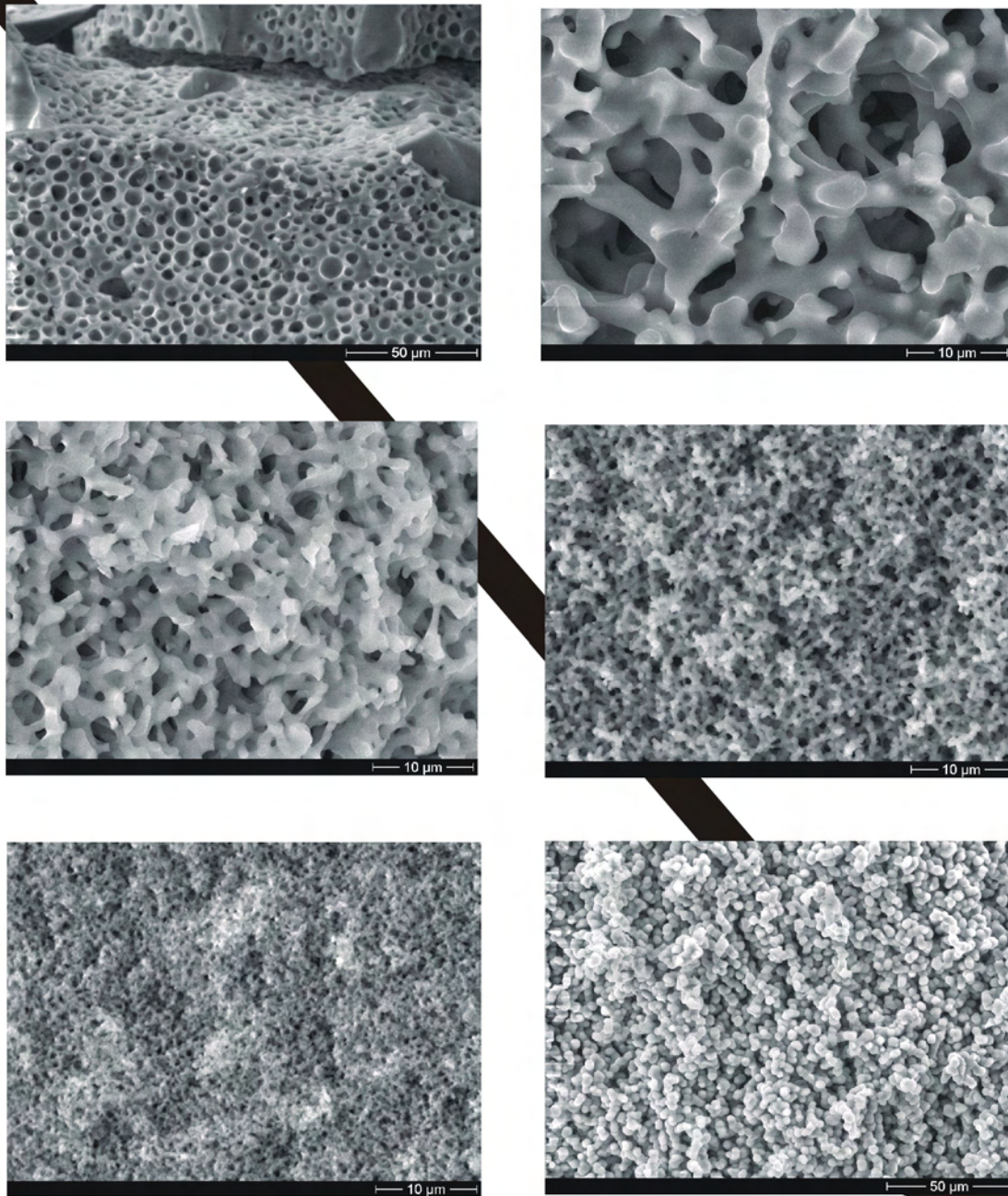


Abb. 8 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der hierarchisch strukturierten nanoporösen Monolithe auf Basis des Systems PEO/TEOS (der PEO-Gehalt der Reaktionsmischung nimmt dabei von links nach rechts und von oben nach unten zu) [E17, E30]

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Die wissenschaftliche Zielsetzung des Projektantrages basiert auf den unter Punkt 2 definierten offenen Fragestellungen. Es sollen mechanisch stabile silikatische Formkörper mit flexibler geometrischer Form und kontrolliert sowie unabhängig voneinander einstellbarer Primär- und Transportporenstruktur via Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess hergestellt werden. Hierbei sind anwendungstechnisch relevante Geometrien (Rohre, Kappen, dünne Membranen) von besonderer Bedeutung. Dazu soll eine im Ergebnis der Vorarbeiten im Rahmen der Anschubfinanzierung neu entwickelte Druck-Lösungsmittel-Austausch-Synthese zum Einsatz kommen. Die Eigenschaften der generierten monolithischen Strukturen hinsichtlich Textur, Stofftransport, mechanischer Stabilität und optischer Erscheinung sind umfassend zu charakterisieren. Der Einfluss der veränderten Reaktionsbedingungen (Druck, Katalysator, Nachbehandlung) auf den Bildungsprozess (Phasenseparation, Porenstruktur des Primär- und Transportporensystems) sowie die Eignung weiterer Polymere (Pluronic) als Additiv sollen umfassend untersucht werden.

Im zweiten Teil der Projektlaufzeit soll der neuartige Herstellungsprozess der hierarchisch strukturierten silikatischen Monolithe auf andere Metalloxidsysteme übertragen werden. Aufgrund der praktischen Relevanz ist hierbei besonders TiO_2 von Bedeutung. Die Charakterisierung der resultierenden Materialien bildet dann den Abschluss des beantragten Projektvorhabens.

3.2 Arbeitsprogramm

Das Arbeitsprogramm ist auf eine Projektlaufzeit von 24 Monaten ausgerichtet.

3.2.1 Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung silikatischer Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur mittels Druck-Lösungsmittel-Austausch-Synthese (DLA-Synthese)

Ziel dieser Teilaufgabe ist es die Reaktionsbedingungen der DLA-Synthese hinsichtlich zur Generierung nanoporöser silikatischer Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur zu optimieren. Den Ausgangspunkt bildet dabei das in der Literatur beschriebene System Tetraethoxyorthosilikat/Polyethylenoxid (Molmasse 100.000 g/mol)/Säure [2] sowie die im Rahmen der Vorarbeiten entwickelte Rohrgeometrie (Abb. 7; Nutzung der vorhandenen Urformen, Reaktionsgefäße zum Lösungsmittelaustausch und Entfernen der Porenflüssigkeit).

Die einzelnen Arbeitsschritte der ersten Teilaufgabe stellen sich wie folgt dar:

- Optimierung der Reaktionsbedingungen
 - (I) Überdruck während der Gelierung
 - (II) Dauer des Lösungsmittelaustausches
 - (III) Dauer und Unterdruck zur Entfernung der Porenflüssigkeit
 - (IV) Optimierung der thermischen Templatersetzung,
- Charakterisierung der Textureigenschaften der Monolithe mittels N_2 -Tiefemperatur-Adsorption, Quecksilber-Intrusion und Rasterelektronenmikroskopie.

3.2.2 Untersuchungen zum Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf die Textureigenschaften des Transport(Sekundär)porensystems

Innerhalb dieser Teilaufgabe soll der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter auf den Bildungsmechanismus und damit die Textureigenschaften des Transportporensystems der durch DLA-Synthese erzeugten Monolithe systematisch untersucht werden.

Dabei ist im Einzelnen der Einfluss:

- des Überdruckes bei der Gelierung,
- der Natur und der Molmasse des verwendeten polymeren Additives und
- der Natur der als Katalysator verwendeten Säure
 - (I) *Essigsäure*
 - (II) *Salzsäure*
 - (III) *Schwefelsäure*

zu untersuchen und zu interpretieren.

Dazu sind die Textureigenschaften der Monolithe durch Quecksilber-Intrusion und Rasterelektronenmikroskopie zu bestimmen. In dieser Teilaufgabe ist auch die Eignung von durch Projektpartner innerhalb des Exzellenzclusters (SN 5; Projektleiter Prof. Kressler, Prof. Mäder) zur Verfügung gestellten Block-Copolymeren (Pluronic) als Additiv im Sinne der genannten Zielstellung systematisch zu untersuchen.

3.2.3 Variation der Primärporenstruktur

Ziel dieser Teilaufgabe ist die von den Textureigenschaften des Transportporensystems unabhängige Kontrolle der Primärporenstruktur der Monolithe im Porengrößenbereich zwischen 1 und 10 nm. Im Gegensatz zu entsprechenden Literaturangaben [2] soll die Primärporenaufweitung unter „milderen“ Bedingungen im sauren bzw. „neutralen“ Milieu erfolgen.

Dabei ist der Einfluss folgender Reaktionsparameter zu untersuchen:

- Nachbehandlung im sauren Milieu:
 - (I) *Natur und Konzentration der Säure,*
 - (II) *Zeitdauer und Temperatur,*
 - (III) *Behandlung vor bzw. nach der thermischen Templatzersetzung.*
- Nachbehandlung im neutralen Milieu:
 - (I) *Natur und Konzentration des Puffers,*
 - (II) *Zeitdauer und Temperatur,*
 - (III) *Behandlung vor bzw. nach der thermischen Templatzersetzung.*

Die Textureigenschaften des Primärporensystems der Monolithe sowie deren Veränderung durch die entsprechende Nachbehandlung sind mittels N₂-Tiefemperaturadsorption zu bestimmen. Die Konstanz der Textureigenschaften des Transportporensystems und der Qualität der Monolithe (Rissfreiheit, geometrische Form) bilden dabei wichtige Zielgrößen.

3.2.4 Herstellung hierarchisch strukturierter Monolithe mit veränderter geometrischer Form - Membranen bzw. Kappen

Für verschiedene Anwendungen, z.B. in der optischen Chemosensorik, sind spezielle Geometrien der Formkörper von Vorteil. Besondere Bedeutung besitzen dabei dünne Membranen sowie

spezielle Kappen (Aufstecken auf Lichtwellenleiter). Zur Herstellung dieser Geometrien ist es erforderlich die unter 3.2.1 bis 3 entwickelten Präparationsstrategien zu optimieren.

Dazu sind:

- spezielle neue „Urformen“ zu entwickeln (Kappengeometrie),
- dünne Membranen mittels spezieller Sägetechniken herzustellen,
- die entsprechenden Herstellungsvorschriften hinsichtlich (Zeitdauer des Lösungsmittelaustausches, Nachbehandlungsbedingungen zur Primärporenvariation etc.) zu optimieren.

3.2.5 Charakterisierung der Textur- und Stofftransporteigenschaften sowie der mechanischen und optischen Eigenschaften

Die dünnen Membranen sowie die Kappen mit hierarchischer Porenstruktur auf Basis von SiO₂ sollen hinsichtlich ihrer Textur- und Stofftransporteigenschaften sowie bezüglich ihrer mechanischen und optischen Eigenschaften durch die Anwendung verschiedener Untersuchungsmethoden umfassend charakterisiert werden.

- Die Textureigenschaften der Formkörper werden durch *N₂-Tiefemperatur-Adsorption*, *Quecksilber-Intrusion* sowie *Positronenlebensdauer-Spektroskopie* untersucht. Insbesondere wird die Porengrößenverteilung charakterisiert.
- Die *Rasterelektronenmikroskopie* wird zur Charakterisierung der Qualität der Formkörper und zur Untersuchung der Transport(Sekundär)porenstruktur eingesetzt.
- Die Stofftransporteigenschaften (eff. Diffusionskoeffizient, Tortuosität) des Sekundärporensystems werden durch *Permeabilitätsuntersuchungen für Stickstoff* bzw. *mittels Wicke-Kallenbach-Zelle* an den dünnen Membranen bestimmt.
- Die mechanische Festigkeitsprüfung erfolgt mit Hilfe einer *Durchstosseinrichtung* an einer *Universalmaterialprüfmaschine*.
- Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften (Transmission, Streuung) werden exemplarisch die dünnen Membranen mittels *UV/VIS-Spektroskopie* untersucht.

3.2.6 Übertragung der Syntheseprozesse auf andere Metalloxidsysteme

Die unter Punkt 3.2.1 bis 3.2.4 erhaltenen Erkenntnisse zur gezielten Herstellung mechanisch stabiler und rissfreier silikatischer Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur und flexibler geometrischer Form sollen hier exemplarisch auf andere Metalloxidsysteme übertragen werden. Besondere Bedeutung besitzt dabei aufgrund der hohen anwendungstechnischen Relevanz das Titandioxid (z.B. Photokatalyse).

Es ist daher notwendig:

- einen geeigneten anorganischen Precursor auszuwählen (modifizierte Titanalkoxide mit verringerter Reaktivität, wässrige kolloidale Dispersionen von Titandioxid [8], Titankomplexe),
- den Einfluss der verschiedenen Reaktionsparameter:
 - (I) *Natur und Molmasse des polymeren Additivs,*
 - (II) *Temperatur, Zeit, Katalysator,*
 - (III) *Nachbehandlung,*
 - (IV) *Art des Lösungsmittels*

auf die Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess und damit die Textureigenschaften der resultierenden Materialien zu untersuchen,

Nanostrukturierte Template (NT)

- die Applizierung der neuentwickelten Druck-Lösungsmittel-Austausch-Synthese zur Herstellung von Monolithen auf Basis von TiO₂ zu überprüfen.
- die Charakterisierung der Textureigenschaften der Monolithe mittels N₂-Tiefemperatur-Adsorption, Quecksilber-Intrusion und Rasterelektronenmikroskopie durchzuführen.

Projektlaufzeit: 07/2006 - 06/2008

Zeitraum	Abschnitt	Arbeitsprogramm
07/06 - 09/06	3.2.1	- Grundlegende Untersuchungen zur Herstellung silikatischer Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur mittels Druck-Lösungsmittel-Austausch-Synthese; Optimierung der Reaktionsparameter
10/06 - 02/07	3.2.2	- Untersuchungen zum Einfluss der verschiedenen Reaktionsparameter auf die Textureigenschaften des Transport(Sekundär)porensystems
03/07 - 06/07	3.2.3	- Variation der Primärporenstruktur
05/07 - 10/07	3.2.4	- Herstellung hierarchisch strukturierter Monolithe mit veränderter geometrischer Form - dünne flache Membranen bzw. Kappen
09/07 - 12/07	3.2.5	- Charakterisierung der Textur- und Stofftransporteigenschaften sowie der mechanischen und optischen Eigenschaften
01/08 - 06/08	3.2.6	- Übertragung der Syntheseprinzipien auf andere Metalloxidsysteme

Literatur

- [1] K. Nakanishi, R. Takahashi, T. Nagakane, K. Kitayama, N. Koheiya, H. Shikata, N. Soga
Journal of Sol-Gel Science and Technology 2000, 17, 191.
- [2] K. Nakanishi, *Journal of Porous Materials* 1997, 4, 67.
- [3] R. Takahashi, K. Nakanishi, N. Soga, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1997, 8, 71.
R. Takahashi, K. Nakanishi, N. Soga, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1998, 106, 772.
- [4] J.-H. Smatt, S. Schunk, M. Linden, *Chem. Mater.* 2003, 15, 2354.
- [5] H. Zhang, G.C. Hardy, Y.Z. Khimyak, M.J. Rosseinsky, A.I. Cooper, *Chem. Mater.* 2004, 16, 4245.
- [6] Z.-G. Shi, Y.-Q. Feng, L. Xu, S.-L. Da, Y.-Y. Ren, *Microporous and Mesoporous Materials* 2004, 68, 55.
- [7] D. Brandhuber, H. Peterlik, N. Hüsing, *Journal of Materials Chemistry* 2005, 15, 3896.
- [8] K. Fujita, J. Konishi, K. Nakanishi, K. Hirao, *Applied Physics Letters* 2004, 85, 5595.
- [9] P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, D.J. Pine, *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 994.
- [10] N.A. Melosh, P. Lipic, F.S. Bates, F. Wudl, G.D. Stucky, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, *Macromolecules* 1999, 32, 4332.
- [11] C.G. Göltner, S. Henke, M.C. Weissenberger, M. Antonietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 613.
- [12] H. Yang, Q. Shi, B. Tian, S. Xie, F. Zhang, Y. Yan, B. Tu, D. Zhao, *Chem. Mater.* 2003, 15, 536.
- [13] Y.W. Sun, Y.J. Wang, W. Guo, T. Wang, G.S. Luo, *Microporous and Mesoporous Materials* 2006, 88, 31.
- [E14] F. Janowski, D. Enke, in: *Handbook of Porous Solids*,
F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Herausgeber) Band 3

- Wiley-VCH, Weinheim, 2002, 1432 - 1552.
- [E15] D. Enke, K. Otto, F. Janowski, W. Heyer, W. Schwieger, W. Gille, *Journal of Materials Science* 2001, 36, 2349.
- [E16] D. Enke, F. Friedel, T. Hahn, F. Janowski, in: *Characterization of Porous Solids VII*, P. Llewellyn (Herausgeber), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 2005, 455.
- [E17] D. Enke, Habilitationsschrift, Halle, 2005.
- [E18] W. Gille, D. Enke, F. Janowski, *Journal of Porous Materials* 2002, 9, 211.
- [E19] F. Friedel, F. Janowski, T. Hahn, D. Enke, in: *Diffusion Fundamentals*, J. Kärger, F. Grinberg, P. Heitjans (Herausgeber), Leipzig Universitätsverlag, Leipzig, 2005, 448.
- [E20] K. Otto, F. Janowski, D. Enke, W. Heyer, DE 19848377 A1 (2000)
- [E21] D. Enke, F. Friedel, F. Janowski, T. Hahn, W. Gille, R. Müller, H. Kaden, in: *Characterization of Porous Solids VI*, F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, J. Rouquerol, K. Unger (Herausgeber), *Studies in Surface Science and Catalysis*, Band 144, Elsevier, Amsterdam, 2002, 347.
- [E22] AiF-Forschungsvorhaben Nr. 14049 BR / 2; *Neue optische Enzymsensoren auf Basis poröser Glasmembranen*.
- [E23] W. Fichtner, M. Berthold, R. Müller, H. Kaden, D. Enke, D. Jakob, T. Hahn, in: *Dresdner Beiträge zur Sensorik*, Band 24, G. Gerlach, H. Kaden (Herausgeber), 7. Dresdner Sensor-Symposium, „Neue Herausforderungen und Anwendungen in der Sensortechnik“, TUDpress, 2005, 279.
- [E24] K. Otto, Dissertation, Halle, 2000.
- [E25] E. Hempel, A. Huwe, K. Otto, F. Janowski, K. Schröter, E. Donth, *Thermochimica acta* 1999, 337, 163.
- [E26] J. Werner, K. Otto, D. Enke, G. Pelzl, F. Janowski, H. Kresse *Liquid Crystals* 2000, 27, 1295.
- [E27] Yu. Piryatinski, O. Yaroshchuk, L. Dolgov, T. Bidna, D. Enke *Optics and Spectroscopy* 2004, 97, 566.
- [E28] O. Yaroshchuk, Yu. Piryatinski, L. Dolgov, T. Bidna, D. Enke *Optics and Spectroscopy* 2006, 100, 444.
- [E29] H. Preising, D. Enke, DE Patentanmeldung in Vorbereitung.
- [E30] H. Preising, Diplomarbeit, Halle, 2004.
- [E31] H. Preising, Dissertation, Halle, 2006.

4. Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

Vorgesehen ist eine 1/2 BAT-O IIa Stelle.

Die Mitarbeiterin/der Mitarbeiter soll die zur Bearbeitung der o.g. Aufgabenstellung notwendigen Synthesearbeiten durchführen. Sie/Er soll ferner die Monolithe hinsichtlich Textur- und Stofftransporteigenschaften sowie mechanischer und optischer Eigenschaften umfassend charakterisieren. Das dritte Jahr der Förderung (2 Jahre Antragszeitraum + 1 Jahr Anschubfinanzierung) ist für die Erarbeitung einer Promotion erforderlich.

4.2 Verbrauchsmittel

5000,00 € für zwei Jahre

Nanostrukturierte Template (NT)

- Chemikalien zur Synthese der Monolithe 2000 €
- Sägezubehör (Diamantbänder) und Werkstattmaterial zur Konstruktion der Reaktionsgefäße und Urformen 1500 €
- Laborzubehör zur betriebssicheren Realisierung der DLA-Synthese 1500 €

4.3 Reisen

1000,00 € für zwei Jahre

- für Tagungsteilnahmen.

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

An der Durchführung des Vorhabens sind (neben den Antragstellern) beteiligt:

- **DC Henri Preising** (Doktorand, drittmittelfinanziert *AiF*)
Anleitung bei der Synthese der Monolithe
- **Jenny Bienias** (Laborantin, drittmittelfinanziert)
Durchführung der Arbeiten im Nanostrukturlabor)
- **N.N. (Diplomchemiker)**
Herstellung und Charakterisierung der Monolithe mit hierarchischer Porenstruktur

Weitere Mitglieder der Arbeitsgruppe:

- **DC Daniela Jakob** (Doktorand, landesfinanziert)
- **DC Denny Fürst** (Doktorand, landesfinanziert)
- **DI Karin Ollendorf** (Technische Mitarbeiterin)
- **Diplomanden:** Alexandra Böhme
Jens Kullmann
Kathleen Hobritz
Torsten Lindemann

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb des Exzellenz-clusters

Prof. Dr. Heiner Kaden, Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg.

Nanostrukturierte Template (NT)

Prof. Dr.-Ing. Andreas Seidel-Morgenstern, Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme Magdeburg.

Prof. Dr. Frank Janowski, ChemiePark Institut Bitterfeld.

Dr. Stefan Gai, Gesellschaft zur Förderung von Medizin-, Bio- und Umwelttechnologien e.V.,
Fachsektion Halle.

5.3 Arbeiten im Ausland und Kooperationen mit ausländischen Partnern

Mitwirkung (*Satellite Group*) im: Network of Excellence “INSIDE_PORES”-“IN-Situ study and DEvelopment of processes involving nano-PORE Solids”, Kooperation mit 50 weiteren nationalen und internationalen Partnern, Leitung: Prof. Nick Kanellopoulos, Institute of Physical Chemistry, 15310 Ag. Paraskevi Attikis, Athens, Greece

<http://www.inside-pores.gr>

5.4 Apparative Ausstattung

Apparaturen zur physikalisch-chemischen Charakterisierung der Monolithe (N₂-Tiefemperatur-Adsorption, Quecksilber-Intrusion, Permeabilitätsuntersuchungen, Wicke-Kallenbach-Zelle, UV/VIS-Spektroskopie, iGC) sind im Nanostrukturlabor des Institutes vorhanden. Die Untersuchungen mittels Positronenlebensdauer-Spektroskopie sowie hinsichtlich der mechanischen Stabilität erfolgen im Fachbereich Physik bzw. Ingenieurwissenschaften der MLU Halle-Wittenberg. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen werden am IWZ in Halle durchgeführt.

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

Der Antrag ist dem *Research Topic IV* „Nanostructured Templates“ (Koordinatoren Steinhart, Wehrspohn) als Teilprojekt *NT 1* zuzuordnen. Innerhalb dieses Research Topic ergibt sich eine direkte Kooperation zum Teilprojekt *NT 2* (Projektleiter PD Dr. Beiner). Die im Rahmen des Projekts generierten hierarchisch strukturierten nanoporösen Materialien können dort als nanostrukturiertes Wirtssystem zur Untersuchung des Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhaltens eingelagerter amorpher Arzneimittel eingesetzt werden. Weitere Ansatzpunkte bietet eine Zusammenarbeit mit den Teilprojekten *NT 4* (Projektleiter Prof. Thurn-Albrecht/Dr. Steinhart) und *NT 5* (Projektleiter Dr. Fuhrmann, Dr. Leipner) hinsichtlich der Charakterisierung der neuartigen nanoporösen Materialien mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und Elektronenmikroskopie.

Die Mitarbeit im Landes-Exzellenzcluster ermöglicht weiterhin die Kooperation mit dem Teilprojekt *SN 5* (Projektleiter Prof. Kressler, Prof. Mäder) innerhalb des *Research Topic V* „Selforganized Nanostructures“. Dadurch stehen weitere Polymere als *neue* Template zur Erzeugung der hierarchisch strukturierten nanoporösen Monolithe und *Techniken* zur Untersuchung des Bildungsprozesses via Phasenseparation im Sol-Gel-Prozess zur Verfügung.

Innerhalb der International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures ist ein Teilprojekt unter Beteiligung des Antragstellers integriert:

- *Projekt 5* „Dynamik von Gasen und Flüssigkeiten in Nanoporen in mesoporösem Glas“
(Projektleiter Prof. Krause-Rehberg, PD Dr. Enke).

Weiterhin bereichert der Antrag den Cluster um die aktuelle Thematik der kontrollierten Erzeugung nanoporöser Materialien. Anderen Forschungsgruppen innerhalb des Clusters wird der Zugang zum Nanostrukturlabor der Institutes ermöglicht (Tiefemperatur-Adsorption, Quecksilber-Intrusion,

Nanostrukturierte Template (NT)

Dichtemessungen, inverser GC, Thermowaage mit MS-Ankopplung). Das Nanostrukturlabor des Institutes (Leitung *PD Dr. Enke*) ist in ein europäisches Network of Excellence integriert (Leitung: Institute of Physical Chemistry, 15310 Ag. Paraskevi Attikis, Athens, Greece; Förderung: *Satellite Group*, Sixth Framework Programme of the European Community, Network of Excellence “INSIDE_PORES”-“IN-Situ study and DEvelopment of processes involving nano-PORE Solids”). Mit der Beteiligung der Arbeitsgruppe wäre damit eine Verbindung zwischen einem europäischen NoE und dem halleschen Cluster gegeben, was zu dessen Aufwertung auch auf internationaler Ebene beitragen könnte.

Die vielfältigen Kontakte der Arbeitsgruppe zu *lokalen mittelständischen Unternehmen* (z.B. Tricat GmbH Catalyst Service Bitterfeld, ChemiePark Institut Bitterfeld) bieten die Möglichkeit der Integration von Industriepartnern in den Cluster of Excellence.

7. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

PD Dr. Dirk Enke

Projektleiter

Halle, den 01. März 2006

Teilprojekt NT 2

„Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten amorpher Arzneimittel in nanostrukturierten Wirtssystemen“

Projektleiter:
Mario Beiner

Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Name: Mario Beiner, Priv.- Doz. Dr.
Geburtsdatum: 08.05.1965
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
FB Physik, Experimentelle Polymerphysik
Dienstadresse: Hoher Weg 8
06099 Halle
Telefon: (0345)-5525350
Fax: (0345)-5527351
Email: beiner@physik.uni-halle.de

Privatadresse: Am Wallholz 2, 06258 Burgliebenau, Tel. (0345)-7820475

1.2. Thema

Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten
amorpher Arzneimittel in nanostrukturierten Wirtssystemen

1.3. Kennwort

Amorphe Arzneimittel in Nanostrukturen

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Fachgebiet: Experimentalphysik, Dynamik nichtkristalliner Materialien

Arbeitsrichtung: Glasübergang, physikalische Alterung, Kristallisation, Arzneimittel,
Nanostrukturen

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

1. Juli 2006 – 30. Juni 2008 (24 Monate)

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

Gefördert seit 01.07.2005

1.8. Zusammenfassung

Im Rahmen des vorgeschlagenen Projekts soll das Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhaltens niedermolekularer Arzneimittel in Poren mit Abmessungen im Bereich 2.5-1000 nm untersucht werden. Durch Einbringen in die Poren nanostrukturierter Wirtssysteme sollen amorphe Arzneimittel erzeugt werden, die nahe der Glastemperatur T_g im ungeordneten Zustand bleiben, ohne dass Kristallisation auftritt, wie dies bei abgeschreckten oder gefriergetrockneten Arzneimitteln typischerweise der Fall ist. Kombinierte Messungen mittels DSC, dielektrischer Spektroskopie und bildgebenden Verfahren (Rasterkraftmikroskopie = AFM) sollen benutzt werden, um die Auswirkungen der einschränkenden Geometrie und der Oberflächenwechselwirkung auf die Kristallisationskinetik zu studieren und zu quantifizieren und den Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung zu beobachten. Das Relaxationsverhalten der amorphen Substanzen oberhalb T_g soll mittels dielektrischer Spektroskopie und temperaturmodulierter Kalorimetrie detailliert untersucht werden und isotherme Alterungsexperimente unterhalb der Glastemperatur T_g sind geplant, um die physikalische Alterung und etwaige Restrukturierungsprozesse gezielt zu verfolgen.

2. Stand der Forschung und eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Amorphe Arzneimittel sind in der pharmazeutischen Industrie von zunehmender Bedeutung [1]. Zur Erzeugung des ungeordneten Zustands werden verschiedene Methoden (Gefriertrocknen, Abschrecken aus der Schmelze, mechanisches Zermahlen kristalliner Substanz) verwendet [2-5]. Ein Verständnis der bei der Lagerung ablaufenden Alterungs- und Kristallisationsprozesse ist von großer praktischer Bedeutung [2,4]. Vorteile amorpher Arzneimittel sind die gute Löslichkeit und biologische Verfügbarkeit [6]. Hauptnachteil ist die Tatsache, dass während der Lagerung unkontrollierte Kristallisationsprozesse ablaufen können. Das Verständnis und die gezielte Vermeidung der Kristallisation bei Lagerungstemperatur erfordert weitere Anstrengungen und ist mit der grundsätzlicheren Frage nach dem Einfluss des Einfrierens bei T_g auf das Kristallisationsverhalten niedermolekularer Flüssigkeiten im hochviskosen ($T > T_g$) bzw. glasigen ($T < T_g$) Zustand verknüpft.

Vom Standpunkt der Grundlagenforschung sind amorphe Arzneimittel eine spezielle Klasse von niedermolekularen, glasbildenden Flüssigkeiten [1-6]. Durch Abschrecken aus der Schmelze oder durch schnellen Lösungsmittelentzug aus der Lösung entstehen ungeordnete Festkörper im Nichtgleichgewicht, deren Eigenschaften empfindlich von Prozessparametern abhängen. Je nach Herstellungsmethode werden verschiedene Glaszustände eingefroren. Oberhalb der Glasstemperatur zeigen amorphe Arzneimittel einen τ -Relaxationsprozeß, der alle typischen Eigenschaften (Nichtexponentialität, Nicht-Arrhenius-artige Temperaturabhängigkeit der τ -Relaxationszeit, kalorimetrische Aktivität) aufweist, die auch für andere glasbildenden Flüssigkeiten beobachtet werden [7,8]. Sehr geeignete Methoden zur Untersuchung des Relaxationsverhaltens amorpher Arzneimittel sind die dielektrische Spektroskopie, die auf Grund des großen Frequenzbereichs sehr detaillierte Aussagen zur Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Relaxationsprozesse ermöglicht, und kalorimetrische Methoden wie klassische DSC und temperaturmodulierte DSC (TMDSC) [3,4,9]. Im Glaszustand unterhalb T_g erfolgt auf logarithmischen Zeitskalen eine Equilibrierung des eingefrorenen, ungeordneten Nichtgleichgewichtszustands durch physikalische Alterungsprozesse. Der Übergang ins Gleichgewicht ist dabei mit einer geringfügigen Zunahme (<1%) der Dichte des Systems [10], einer Zunahme der τ -Relaxationszeit [11] und einer Änderung vieler anderer physikalischer Eigenschaften verbunden. Diese Equilibrierungsprozesse und die Existenz von lokalen Johari-Goldstein (β) Prozessen [12] im Glaszustand unterhalb T_g reflektieren das Vorhandensein einer signifikanten Mobilität im ungeordneten Festkörper, die eine wesentliche

Nanostrukturierte Template (NT)

Voraussetzung für die Kristallisation von amorphen Arzneimitteln während der Lagerung bei Raumtemperatur ist.

Die Fähigkeit zur Kristallisation ist eine typische Eigenschaft niedermolekularer Substanzen, die auch bei Arzneimitteln auftritt. Deutlich oberhalb der Glastemperatur T_g wird die Beweglichkeit der viskosen Schmelze so groß, dass das System in den energetisch bevorzugten, kristallinen Zustand übergeht. Deshalb sind detaillierte Aussagen zum Relaxationsverhalten für amorphe Arzneimittel oft nur in einem eingeschränkten Temperaturintervall zugänglich. Auf Grund der verbleibenden Mobilität im Glaszustand können niedermolekulare Flüssigkeiten aber auch unterhalb T_g kristallisieren. Das Wechselspiel der verschiedenen Zeitskalen (Kristallisationszeit, - und - Relaxationszeit, Alterungszeit) ist Gegenstand diverser Arbeiten an niedermolekularen Substanzen [13,14,15]. Insbesondere wird die Frage aufgeworfen, ob für die Kristallisation kooperative Umlagerungen () erforderlich sind oder ob die lokale () Beweglichkeit ausreicht [13,14]. Eine Besonderheit bei der Kristallisation vieler Arzneimitteln ist die Tatsache, dass sie in mehreren kristallinen Formen (Polymorphen) auftreten können, wobei meist nur eine Kristallstruktur für die pharmazeutische Anwendung geeignet ist. Die gezielte Herstellung dieser bevorzugten, oft instabilen Kristallform ist ein anwendungsrelevantes Problem [16,17].

Um den Einfluss geometrischer Behinderungen auf das Relaxations- und Kristallisationsverhalten zu untersuchen, wurden niedermolekulare Flüssigkeiten in verschiedene nanostrukturierte Wirtssysteme (poröse Gläser 2.5-20 nm [18,19,20], nanoporöses Polystrol 10-20 nm [21], Zeolite [22], nanoporöses Aluminium 50-1000 nm [23]) eingebracht. Dabei kommt es (i) in kleinen Poren <10nm zu einer Beschleunigung der kooperativen Dynamik (α), was mit dynamischen Heterogenitäten in Gläsern in Zusammenhang gebracht wird [18,19,20], (ii) zu einer Reduzierung der Schmelztemperatur, die auf Basis der Gibbs-Thomson-Beziehung mit der verringerten Kristallgröße erklärt werden kann [18,21] und (iii) zu einem Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung in isolierten Domänen [24,25,26]. Darüber hinaus können (iv) spezifische Wechselwirkungen an den Oberflächen auftreten, die zu strukturellen Veränderungen bezüglich der Packung der Gastmoleküle führen können. Auf Grund der großen inneren Oberflächen führt dies in nanoporösen Wirtssystemen zur Beeinflussung großer Volumenanteile des Gastsystems. Gerade die beiden letztgenannten Aspekte erscheinen für die Stabilisierung des amorphen Zustands in Arzneimitteln interessant. Abhängig von der Größe der Poren wird eine Verlangsamung der Kristallisationskinetik und eine Erniedrigung der Kristallisationstemperatur beobachtet, da jede der isolierten Domänen unabhängig voneinander nukleiert werden muss. Experimente zur homogenen Keimbildung in kleinen Domänen werden bereits seit 1960 durchgeführt [24]. Dabei wurde in Suspensionen, die Mikrometer-Tröpfchen enthalten, zunächst der Einfluss auf die

Kristallisationskinetik untersucht. Gegenstand aktuellerer Arbeiten ist die orts aufgelöste Verfolgung des Kristallisationsprozesses in Flüssigkeitströpfchen auf Substratoberflächen [25] mittels Lichtmikroskopie oder in mikrophasenseparierten Blockcopolymeren mit kristallisationsfähiger Komponenten [26] mittels Rasterkraftmikroskopie. Dies ermöglicht interessante Einblicke in das Keimbildungsverhalten und hat zu Fortschritten beim Verständnis dieses Anfangsschrittes der Kristallisation beigetragen. Ähnlich geartete Untersuchungen zum Keimbildungsverhalten von Arzneimitteln sind nicht bekannt. Veränderungen auf Grund von Wechselwirkungen an Oberflächen treten in sehr vielen nanostrukturierten Wirt-Gast-Systemen auf und können sowohl zur Stabilisierung bestimmter Kristallstrukturen führen als auch die Kristallisation der Gastmoleküle unterdrücken [17, 23, 27-29].

Trotz jahrzehntelanger Forschung zu Kristallisation und Glasübergang sind viele Teilaspekte beider Phänomene bis heute nur unvollständig verstanden [7,8,30-32]. Die Untersuchung glasbildender und kristallisationsfähiger Substanzen in einschränkenden Geometrien wird allgemein als geeignete Methode zur Aufklärung bestimmter Teilaspekte angesehen. Im Fall der Kristallisation ist die Untersuchung der Keimbildung und früher Stadien der Kristallisation möglich, im Fall des Glasübergangs werden Aussagen zu Existenz und Größe dynamischer Heterogenitäten in glasbildenden Flüssigkeiten möglich. Ein typisches Problem aller grundlagenorientierten Experimente in nanoporösen Wirtssystemen ist es, rein geometrische Effekte infolge einschränkender Geometrien von Effekten infolge spezifischer Wechselwirkung der niedermolekularen Gastmoleküle mit den Oberflächen aufzutrennen. Diese Oberflächenwechselwirkung gilt es zu quantifizieren und besser zu verstehen [33].

2.2 Eigene Vorarbeiten

Im Rahmen verschiedener Projekte unter Beteiligung des Antragstellers wurden in den letzten Jahren detaillierte Untersuchungen zur kooperativen Dynamik in einschränkenden Geometrien durchgeführt. Zentraler Gegenstand der Forschung war die Dynamik in selbstorganisierten Alkylnanodomänen einer Größe von 1-3 nm in nanophasenseparierten Seitenkettenpolymeren [E34]. Dabei kamen verschiedene Methoden der Relaxationsspektroskopie (Dielektrik, Scherung), kalorimetrische Methoden (DSC, TMDSC, 3ω -Methode) und verschiedene Röntgenstreuverfahren zum Einsatz, die in der FG Experimentelle Polymerphysik zur Verfügung stehen. Darüber hinaus wurden in der Gruppe detaillierte DSC- und TMDSC-Experimente zum Verhalten niedermolekularer Flüssigkeiten in porösen Gläsern mit Porenabmessungen im Bereich 2.5-10 nm durchgeführt [19] und der Einfluss nanoskopischer Behinderungen in gefüllten Polymersystemen untersucht [E35]. Zentraler Punkt war in beiden Fällen die Frage nach

Existenz und Größe *dynamischer* Heterogenitäten in Gläsern mit einer Größe von 1-10 nm [E36].

Gegenstand aktueller Arbeiten im vom Antragsteller geleiteten Teilprojekt B12 des SFB 418 in Halle ist das Kristallisationsverhalten von Seitenkettenpolymeren in Domänen mikrophasenseparierter Poly(styrol-b-octadecyl methacrylat)-Blockcopolymeren mit typischen Abmessungen im Bereich 10-20 nm [E37]. Im Rahmen des Projekts werden Kristallisationskinetik, Kristallwachstum und Keimbildung mittels DSC und TMDSC sowie mit Röntgen- und Synchrotron-Streumethoden untersucht. Die in kleinen Domänen auftretenden Veränderungen im Keimbildungsverhalten und in der Kristallisationskinetik ähneln grundsätzlich dem, was für die hier zu untersuchenden Arzneimittel in kleinen Poren erwartet wird. Die parallele Bearbeitung ähnlich gearteter Fragestellungen in Polymeren und niedermolekularen Substanzen eröffnet dabei zusätzliche Möglichkeiten, da detaillierte Vergleiche durchgeführt und allgemeine Aspekte besser herausgearbeitet werden können.

Im Rahmen anderer Arbeiten des Antragstellers wurden spezielle Aspekte des physikalischen Alterungsverhaltens polymerer Gläsern mittels Relaxationsspektroskopie und Kalorimetrie untersucht. Isotherme Alterungsexperimente in der α - β -Crossoverregion mittels Scherspektroskopie [E38], dielektrische Alterungsexperimente zu Veränderungen der lokalen Dynamik [E39] und Ultraschallexperimente zum Einfluss der Alterung auf die Hochfrequenzeigenschaften [E40] von Polymeren wurden durchgeführt. Kalorimetrische Experimente zur Strukturrelaxation wurden an einer Serie von Methacrylaten mit unterschiedlicher Seitenkettenlänge realisiert, wobei zur Auswertung auch modifizierte Tool-Narayanaswamy-Moynihan Algorithmen benutzt wurden [E41].

In der Anlaufphase des hier beantragten Projekts (07/2005-01/2006) wurden Experimente an abgeschrecktem Acetaminophen im amorphen Zustand oberhalb und unterhalb T_g mittels dielektrischer Spektroskopie, DSC und TMDSC durchgeführt. Die Ergebnisse für amorphe Bulk-Proben [E42] zeigen, dass die zur Verfügung stehenden experimentellen Methoden für die Untersuchung amorpher Arzneimittel geeignet sind: Das Relaxationsverhalten der viskosen Schmelze und des glasigen Festkörpers sowie die Kristallisationskinetik kann mittels dielektrischer Spektroskopie gut verfolgt werden. Auch kleine Änderungen <1% - wie sie bei physikalischen Alterungsprozessen auftreten - sind mittels dielektrischer Spektroskopie detektierbar. Ein sehr schwacher Johari-Goldstein Prozess (β) ist bei hohen Frequenzen und niedrigen Temperaturen nachweisbar. Die

Relaxationsstärke des thermischen Glasübergangs Δc_p aus DSC-Messungen und die dielektrische Relaxationsstärke der α -Relaxation liefern kompatible Aussagen zu isothermen Kristallisationszeiten und zum Kristallisationsgrad. Ergänzende polarisationsmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass während der isothermen Kristallisation in der hochviskosen Schmelze nahe T_g eine kleine Anzahl von Spheruliten wächst. Dieses Verhalten wird auch für andere niedermolekulare Substanzen kurz oberhalb T_g beobachtet und belegt, dass die Zahl der heterogener Keime in der Schmelze sehr gering ist.

Erste vorläufige Ergebnisse zum Kristallisationsverhalten von amorphem Acetaminophen in einschränkenden Geometrien zeigen einen deutlichen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten. Experimente an Acetaminophen in mesoporösen Aluminiumoxidmembranen mit 25nm Poren zeigen eine signifikante Verlangsamung der Kristallisation und eine Abnahme der Kristallisationsneigung. Ein Übergang von dominant heterogener zu dominant homogener Keimbildung und eine merkliche Stabilisierung des amorphen Zustands in nanoporösen Wirtssystemen bei Raumtemperatur deuten sich an. Generell konnten dielektrische, kalorimetrische und Röntgenstreuungsmethoden so modifiziert werden, dass sie auch unter diesen Bedingungen gut zur Verfolgung der Kristallisationskinetik geeignet sind. Die bisher durchgeführten Arbeiten bilden eine gute Basis für gezielte Untersuchungen zum Einfluss der Porengröße/Porenmorphologie und der Oberflächenwechselwirkung auf das Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten amorpher Arzneimittel in nanoporösen Wirtssystemen.

3 Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Ziel des Projektvorschlags ist die systematische Untersuchung des Kristallisationsverhaltens niedermolekularer Arzneimittel in Poren mit Abmessungen im Bereich 2.5-2500 nm. Im Zusammenhang damit soll auch der Einfluss geometrischer Behinderungen auf die kooperative Dynamik amorpher Arzneimittel oberhalb T_g und das Alterungsverhalten im Glaszustand unterhalb T_g untersucht werden. Ein zentraler Punkt der Untersuchungen ist die Frage, ob und ab welcher Porengröße die Kristallisationstendenz unterdrückt werden kann und es zu einer Stabilisierung des amorphen Zustandes kommt. Wesentlicher Aspekt ist die Isolation der amorphen Substanz in separate Subvolumina, wodurch es typischerweise zu einem Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung kommt. Die dadurch hervorgerufene Verlangsamung der

Kristallisation soll mittels kalorimetrischer und dielektrischer Kristallisationsexperimente unter isothermen Bedingungen detailliert untersucht werden. Ortsauflösende, bildgebende Verfahren (Rasterkraftmikroskopie) sollen benutzt werden, um die Keimbildung in Abhängigkeit von der Porengröße zu untersuchen. Aussagen zur homogenen Keimbildung in Arzneimitteln sind nicht nur aus dem Blickwinkel der Grundlagenforschung interessant, sondern sind auch für die Anwendung amorpher Arzneimittel wichtig. Eine weitere interessante Frage ist, ob sich in Nanoporen Veränderungen bezüglich der sich ausbildenden Kristallstruktur ergeben und inwieweit eine gezielte Beeinflussung durch Oberflächeneffekte möglich ist. Unter Umständen kann die Oberflächenwechselwirkung auch helfen, instabile Kristallformen oder den amorphen Zustand der Gastmoleküle zu stabilisieren. Wichtig ist dabei die Tatsache, dass bei Flüssigkeiten in nanoporösen Wirtssystemen auf Grund der großen inneren Oberflächen sehr viel oberflächennahes Material existiert.

Für sehr kleine Abmessungen der Nanoporen (<10nm) werden für amorphe Arzneimittel – wie für andere glasbildende Flüssigkeiten - zusätzliche Confinement-Effekte auf den dynamischen Glasübergang erwartet, die Informationen über dynamische Heterogenitäten in glasbildenden Materialien beinhalten. Ein Vorteil der hier geplanten Experimente ist die Tatsache, dass nanostrukturierte Wirtssysteme mit unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften zur Verfügung stehen. Die Entkopplung rein geometrischer Aspekte von Effekten infolge spezifischer Wechselwirkung in oberflächennahen Bereichen ist ein zentrales Problem derartiger Experimente im externen Confinement. Durch den Vergleich des Relaxationsverhaltens in nanostrukturierten Wirtssystemen mit sehr unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften aber vergleichbaren Porendurchmessern werden zusätzliche Aussagen zu dieser Problematik erhofft. Neben Experimenten zur kooperativen Dynamik und zum Relaxationsverhalten der amorphen Substanz oberhalb T_g mittels dielektrischer Spektroskopie und temperaturmodulierter Kalorimetrie (TMDSC) sind auch isotherme Alterungsexperimente unterhalb der Glastemperatur T_g (nahe Raumtemperatur) angedacht. Da bei der Lagerung von Arzneimitteln typischerweise Kristallisationsprozesse unterhalb T_g auftreten, sind physikalische Alterungseffekte und die Dynamik im Glaszustand unterhalb T_g für ein Verständnis der Gesamtsituation wichtig. Dabei sollen physikalische Alterungsprozesse und etwaige Strukturierungsprozesse im Nichtgleichgewicht gezielt verfolgt werden. Derartige Untersuchungen zur physikalischen Alterung in nanostrukturierten Wirtssystemen sind extrem selten, aber von grundsätzlicher Bedeutung für ein Verständnis der Situation in Nanoporen. Interessant erscheinen

Nanostrukturierte Template (NT)

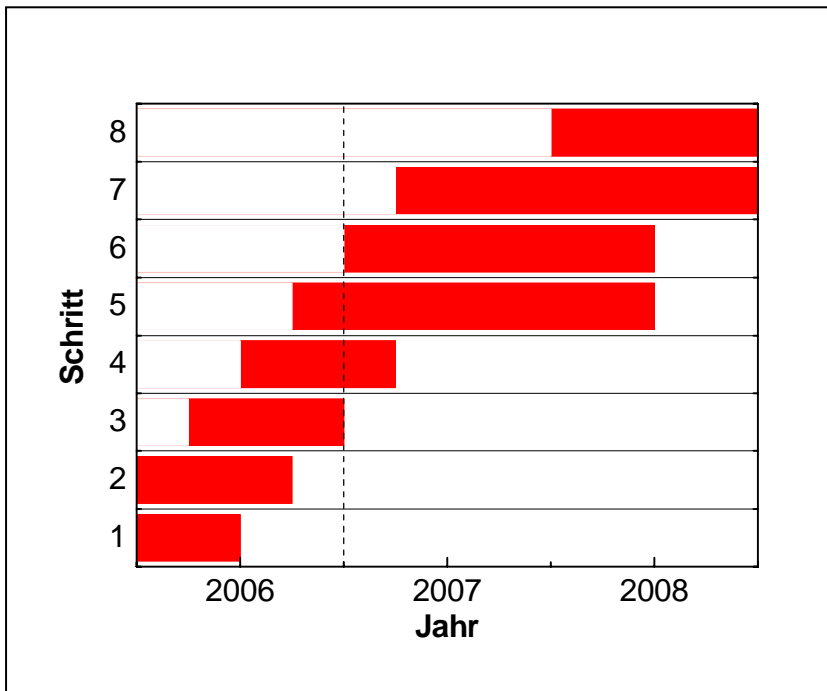
insbesondere Aussagen zum Einfluss des physikalischen Alterungsprozesses auf die kooperative (α) und die lokale Dynamik (β) im Glaszustand unterhalb T_g . Ein Vergleich mit der Situation in Bulk-Materialien ohne geometrische Behinderungen lässt zusätzliche Aussagen zur Natur physikalischer Alterungsprozesse erwarten.

Die vorgeschlagenen Untersuchungen sollen an amorphen Arzneimitteln wie Acetaminophen, Acetylsalicylsäure oder Indomethacin mit Glasktemperaturen kurz oberhalb Raumtemperatur und Schmelztemperaturen im Bereich 130-170°C durchgeführt werden. Als nanostrukturierte Wirtssysteme sollen poröse Gläser, mesoporöses Aluminiumoxid oder Silizium und Polymermembranen eingesetzt werden. Im Bereich 2.5-50 nm sollen poröse Gläser mit definierten Porendurchmessern, die in der Arbeitsgruppe Enke (NT1) hergestellt werden, als Wirtssysteme benutzt werden. Diese nanostrukturierten Materialien werden über spinodale Entmischung hergestellt und zeichnen sich durch miteinander verbundene Kanäle aus. Im Bereich 25-1000 nm stehen mesoporöse Aluminiumoxid- oder Silizium-Membranen aus der Arbeitsgruppe Steinhart (NT3/NT4) am MPI für Mikrostrukturphysik zur Verfügung, die eine äußerst reguläre Struktur und isolierte Einzelporen aufweisen. Um zusätzliche Porendurchmesser und eine Variation der Wechselwirkung an den Oberflächen zu realisieren, sollen auch orientierte Blockcopolymer-Filme als Wirtssystem eingesetzt werden. Durch Orientierung von Poly(styrol-block-methylmethacrylat) Blockcopolymeren mit zylindrischer Morphologie im elektrischen Feld sollen nanoporöse Membranen mit Porengrößen im Bereich 10-30 nm hergestellt werden, die mit amorphen Arzneimitteln befüllt werden können. Die Membranherstellung erfolgt auf Basis dünner Blockcopolymerfilme, die durch Spincoaten auf Siliziumwafern entstehen. Diese Filme können bei hohen Temperaturen orientiert werden. Unter dem Einfluss von UV-Strahlung vernetzt sich Polystyrol, während sich PMMA zersetzt und anschließend herausgelöst werden kann. Die mit amorphen Arzneimittel befüllten Membranen sollen - wie die befüllten Silizium- oder Aluminiumoxidmembranen - benutzt werden, um ortsaufgelöste Experimente zur homogenen Keimbildung mittels AFM durchzuführen.

In Zusammenarbeit mit der AG Steinhart (MPI Halle, NT3/NT4) ist mittelfristig auch angedacht unter Verwendung mesoporösen Aluminiumoxidschichten polymere Nanokapseln herzustellen, die mit amorphen Arzneimittel gefüllt werden können. Die Aluminiumoxidoberfläche von Mesoporen mit einem Durchmesser von etwa 400nm wird von Polymeren benetzt. Beim Aufbringen von Polymeren auf die Membranoberfläche bilden sich deshalb hohle Polymerkapseln die sich durch Entfernen der Polymerschicht an

der Oberfläche öffnen und mit Arzneimitteln füllen lassen. Die Hoffnung ist, dass sich durch Optimierung der eingekapselten Volumina und der Oberflächenwechselwirkung der Zustand des Arzneimittels in Nanokapseln gezielt beeinflussen lässt. Obwohl es sich bei allen diskutierten Systemen zunächst um akademische Modellsysteme handelt, werden durchaus auch anwendungsrelevante Schlussfolgerungen erwartet.

3.2 Arbeitsprogramm



Schritt 1: Relaxations- und Kristallisationsexperimente an abgeschreckten Arzneimitteln im BulkZustand mittels Dielektrik und Kalorimetrie, Auswahl der Substanz für die ersten Experimente im Confinement

Schritt 2: Auswahl und Beschaffung der nanostrukturierten Wirtssysteme

Schritt 3: Aufbau der Befüllereinrichtung für poröse Wirtssysteme & Optimierung der Befüllmethode

Schritt 4: Screening-Experimente an befüllten Systemen mittels Kalorimetrie, Entscheidung über geeignete Wirtssysteme für Relaxations-, Alterungs- & Kristallisationsexperimente mittels Dielektrik

Schritt 5: Detaillierte Experimente zum Relaxationsverhalten ($T > T_g$), zur physikalischen Alterung ($T < T_g$) und zur Kristallisationskinetik mittels Dielektrik an ausgewählten Modellsystemen

Schritt 6: Experimente zum Einfluß der Porengröße auf das Kristallisationsverhalten, Untersuchungen zum Übergang von heterogener zu homogener Keimbildung mittels Kalorimetrie

Schritt 7: Herstellung polymerer Nanostrukturen auf Basis von Blockcopolymeren und polymerer Nanokapseln für den Einsatz als Wirtssystem

Schritt 8: Experimente zur Keimbildung mittels AFM, Vervollständigung der Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsexperimente an amorphen Arzneimitteln im Confinement

3.3 Literatur

- [1] L. Yu, *Adv. Drug Delivery Rev.* **48** (2001) 27.
- [2] C.H. Roberts, P.G. Debenedetti, *AIChE Journal* **48** (2002) 1140.
- [3] C. Zhou, G.G.Z. Zhang, D. Law, D.J.W. Grant, E.A. Schmitt, *J. Pharm. Sci.* **91** (2002) 1863.
- [4] G.P. Johari, D. Pyke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2** (2000) 5479; G.P. Johari, S. Kim, R.M. Shanker, *J. Pharm. Sci.* **94** (2005) 2207.
- [5] R. Lefort, A. DeGusseme, J.-F. Willart, F. Danède, M. Descamps, *Int. J. Pharm.* **280** (2004) 209.
- [6] B.C. Hancock, G. Zagrafi, *J. Pharm. Sci.* **86** (1997) 1; B.C. Hancock, M. Parks, *Pharm. Res.* **17** (2000) 397.
- [7] E. Donth, "The Glass Transition. Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Materials", Berlin: Springer, 2001.
- [8] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, S.W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88** (2000) 3113.
- [9] I. Alie, J. Menegotto, P. Cardon, H. Duplaa, A. Caron, C. Lacabanne, M. Bauer, *J. Pharm. Sci.* **93** (2004) 218.
- [10] A.J. Kovacs, J.M. Hutchinson, J.J. Aklonis, in: "The Structure of Non-Crystalline Materials", P.H. Gaskell (Ed), Cambridge: London, 1977, p.153.
- [11] L.C.E. Struik "Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier: Amsterdam: 1980.
- [12] G.P. Johari, M. Goldstein, *J. Chem. Phys.* **53** (1970) 2372.
- [13] T. Hikima, M. Hanaya, M. Oguni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **69** (1996) 1863.
- [14] N. Okamoto, M. Oguni, Y. Sagawa, *J. Phys.: Cond. Matter* **9** (1997) 9187.
- [15] I. Alig, D. Braun, R. Langendorf, M. Voigt, J.H. Wendorff, *J. Non-Cryst. Solids* **221** (1997) 261.
- [16] J. Bernstein "Polymorphism in Molecular Crystals", Oxford: New York, 2002; H.G. Brittain "Polymorphism in Pharmaceutical Solids", Marcel Dekker: New York, 1999.
- [17] C.P. Price, A.L. Grzesiak, A.J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 5512.
- [18] C.L. Jackson, G.B. McKenna, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2128.
- [19] M. Arndt, R. Stannarius, H. Groothues, E. Hempel, F. Kremer, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1998) 2077.
- [20] A. Schönhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, R. Zorn, *J. Non-Cryst. Solids* **33-36** (2005) 2668.
- [21] J.M. Ha, M.A. Hillmyer, M.D. Ward, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 1392.
- [22] A. Huwe, F. Kremer, P. Behrens, W. Schwieger, *Phys. Rev. Lett.* **82** (1999) 2338.
- [23] M. Steinhart, S. Senz, R.B. Wehrspohn, U. Gösele, J.H. Wendorff, *Macromolecules* **36** (2003) 3646.
- [24] D. Turnbull, R.L. Cormia, *J. Chem. Phys.* **34** (1961) 820.
- [25] M.V. Massa, J.L. Carbvalho, K. Dalnoki-Veress, *Eur. Phys. J. E* **12** (2003) 111.

Nanostrukturierte Template (NT)

- [26] Y.L. Loo, R.A. Register, A.L. Ryan, *Phys. Rev. Lett.* **84** (2000) 4120; G. Reiter, G. Castelein, J.U. Sommer, A. Röttele, T. Thurn-Albrecht, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 6101.
- [27] E. Gedat et al., *J. Chem. Phys. B* **106** (2002) 1977.
- [28] J.-M. Ha, J.H. Wolf, M.A. Hillmyer, M.D. Ward, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 3382.
- [29] T. Miyazaki, S. Yoshioka, Y. Aso, S. Kojima, *J. Pharm. Soc.* **93** (2004) 2710.
- [30] G. Strobl, *Eur. Phys. J. E* **3** (2000) 165.
- [31] P. Welch, M. Muthukumar, *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 8302.
- [32] J.-U. Sommer, G. Reiter, *Phase Transitions* **77** (2004) 703.
- [33] G.B. McKenna, *J. Phys. IV (France)* **10** (2000) 7; G.B. McKenna, *Eur. Phys. J. E* **12** (2003) 1.
- [E34] M. Beiner, H. Huth, *Nature Materials* **2** (2003) 595; K. L. Ngai, M. Beiner, *Macromolecules* **37** (2004) 8123.
- [E35] E. Hempel, S. Vieweg, A. Huwe, K. Otto, C. Schick, E. Donth, *J. Phys. IV (Fr)* **10** (2000) Pr7-79.
- [E36] H. Huth, M. Beiner, E. Donth, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 15092; Donth, H. Huth, M. Beiner, *J. Phys.: Cond. Matter* **13** (2001) L451.
- [E37] E. Hempel, H. Budde, S. Höring, M. Beiner, *Thermochim. Acta* **432** (2005) 254; ; E. Hempel, H. Budde, S. Höring, M. Beiner, *J. Non-Cryst. Solids* (2006), in press; E. Hempel, H. Budde, S. Höring, M. Beiner, "Confined side chain crystallization in microphase-separated poly(styrene-octadecyl methacrylate) block copolymers", *Lecture Notes in Physics*, to be published.
- [E38] M. Beiner, F. Garwe, K. Schröter, E. Donth, *Coll. Polym. Sci.* **272** (1994) 1439; *Polymer* **35** (1994) 4127; E. Hempel, M. Beiner, S. Höring, E. Donth, *Coll. Polym. Sci.* **273** (1995) 1151.
- [E39] T.R. Gopalakrishnan, M. Beiner, „Effects of quenching and physical aging on the relaxation behavior of nanophase-separated side chain polymers“ *J. Phys.: Conference Series* (2005), in press.
- [E40] M. Beiner, „Ultraschalluntersuchungen zum physikalischen Alterungsverhalten amorpher Polymere“, Diplomarbeit, Technische Hochschule Merseburg, 1991.
- [E41] E. Hempel, M. Beiner, H. Huth, E. Donth, *Thermochim. Acta* **391** (2002) 219; E. Hempel, S. Kahle, R. Unger, E. Donth *Thermochim. Acta* **329** (1999) 97.
- [E42] T.R. Gopalakrishnan, M. Beiner, „Relaxation behavior and crystallization kinetics of amorphous acetaminophen“, *Letters in Drug Design and Discovery*, to be published.

4 Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

BAT-O IIa/2 (Doktorand: M.Sc. T.R. Gopalakrishnan)

4.2 Wissenschaftliche Geräte

Keine Großgeräte

4.3 Verbrauchsmittel

1.7.2006-31.12.2006: 2.500 Euro

1.1.2007-31.12.2007: 5.000 Euro

1.1.2008-30.6.2008 : 2.500 Euro

4.4 Reisen

1.7.2006-31.12.2006: 500 Euro

1.1.2007-31.12.2007: 1.000 Euro

1.1.2008-30.6.2008 : 500 Euro

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Priv.-Doz. Dr. Mario Beiner, wissenschaftlicher Oberassistent, befristet

Dr. Elke Hempel, wiss. Mitarbeiterin, befristet, SFB 418, Projekt B12 (Beiner/Hahn), DFG

M.Sc. Trichy R. Gopalakrishnan, Doktorand, befristet, Cluster „Nanostrukturierte Materialien“, LSA

Shireesh Pankaj, Masterstudent

Katrin Herfurt, Laborantin

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

Dr. H. Budde, Dr. M. Hahn, Fraunhofer Pilotanlagenzentrum für Polymersynthese und –
verarbeitung Schkopau (Synthese und Charakterisierung von Blockcopolymeren und
Seitengruppenpolymeren)

Prof. C. Schick, Universität Rostock
(Kalorimetrische Methoden zur Untersuchung von Polymeren)

Prof. G. Wegner, MPI für Polymerforschung Mainz
(Charakterisierung der Struktur von Blockcopolymeren)

Priv.-Doz. Dr. D. Reichert, Universität Halle
(NMR, Dynamik von Polymeren)

Dr. G. Meier, FZ Jülich
(Phasenseparation in Polymersystemen, Licht- und Neutronenstreuung)

5.3 Auslandsbezug

Prof. G.P. Johari, McMaster University, Hamilton (Kanada)
(Dynamik glasbildender Flüssigkeiten, amorphe Arzneimittel)

Dr. K.L. Ngai, Naval Research Laboratory, Washington D.C. (USA)
(Dynamik glasbildender Flüssigkeiten)

Prof. D. Fioretto, University of Perugia / INFM Perugia (Italien)
(Dynamischer Glasübergang, Crossoverregion, Lichtstreuung)

Prof. G. Fytas, FORTH Heraklion (Griechenland) und MPI-P Mainz
(Phasenseparation in Polymersystemen, Licht- und Neutronenstreuung)

5.4 Apparative Ausstattung

Die Fachgruppe Experimentelle Polymerphysik ist mit folgenden Geräten ausgestattet:

- Mechanische Spektrometer: RDA, RFS & DSR der Firma Rheometrics (1992)
- Differential-Scanning-Kalorimeter: DSC7 incl. Temperaturmodulation der Fa. Perkin-Elmer (1993/1996) & Pyris Diamond DSC der Fa. Perkin-Elmer (2003)
- Dielektrischer Messplatz: Novocontrol (1994) mit Nachrüstung Alpha-Analysator (2003)
- 3ω Methode der Wärmekapazitätsspektroskopie: Eigenbau-Messplatz (1996)
- Polarisationsmikroskop: Olympus BX51 (2005)
- Rasterkraftmikroskop: JBK Nanowizard (2005)
- 2D Röntgenkleinwinkelstreuinstrument: JJ X-Ray (2006, im Aufbau)

6 Einbettung in den Cluster

Der hier vorgestellte Projektvorschlag passt sich in den Themenkomplex „Nanostructured Templates“ des Clusters „Nanostrukturierte Materialien“ ein. Es sollen Nanostrukturen mit verschiedenen Abmessungen benutzt werden, um die Eigenschaften amorpher Arzneimittel im Detail zu untersuchen und den amorphen Zustand zu stabilisieren. In diesem Zusammenhang ist die Verwendung von Wirtssystemen mit verschiedenen Porengrößen und Oberflächeneigenschaften aus anderen Teilprojekten des Clusters geplant. Dies betrifft insbesondere mesoporöse Aluminiumoxid- und Siliziummembranen aus der Arbeitsgruppe Steinhart am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle (NT3/NT4) und nanoporöse Gläser aus der Arbeitsgruppe Enke am Fachbereich Chemie der Universität (NT1). In beiden Fällen besteht langjährige Erfahrung mit den Nanostrukturen, was hervorragende Möglichkeiten bei Auswahl und Optimierung geeigneter Wirtssysteme bietet. In Verbindung mit eigener Expertise auf dem Gebiet polymerer Nanostrukturen und bezüglich Kristallisation und Relaxation in einschränkenden Geometrien sind Synergien zu erwarten, die als wesentlicher Vorteil des Clusters und der lokalen Forschungsstruktur in Halle zu verstehen sind. Die Kombination verschiedener Wirtssysteme mit vergleichbarem Porendurchmesser ist selten und lässt Ergebnisse zum Einfluss der Oberflächenwechselwirkung erhoffen. Entsprechende Möglichkeiten bestehen bei Beschränkung auf kommerziell erhältliche Wirtssysteme andernorts nicht. Weitergehende inhaltliche und methodische Anknüpfungspunkte bestehen im Cluster sowohl zu Projekt NT4 (Thurn-Albrecht/Steinhart), das sich mit der Kristallisation von ferroelektrischen

Nanostrukturierte Template (NT)

Polymeren in porösen Aluminiumoxid-Membranen beschäftigt, als auch zu den Projekten, die sich mit Arzneimitteln und Drug-Delivery-Systemen auseinandersetzen (SN3,SN4). Zumindest potentiell bietet die Interdisziplinarität des Clusters und die Vielfalt der vertretenen Syntheseverfahren mittelfristig auch die Möglichkeit nanostrukturierte Materialien für den Einsatz in pharmazeutischen Anwendungen zu optimieren. Bei der Entwicklung von kalorimetrischen und Röntgenstreu-Methoden zur Charakterisierung von nanostrukturierten Materialien ist eine Zusammenarbeit mit Teilprojekt SN2 (Tschierske/Baumeister/Steinhart) angedacht.

7 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8 Unterschriften

Halle, den 31. Januar 2006

.....
Priv.-Doz. Dr. Mario Beiner

Teilprojekt NT3

„Translokation von fluoreszenzmarkierten Polymeren durch
funktionalisierte Nanoporen“

Projektleiter:
Christian Hübner
Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
und
Martin Steinhart
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1 Antragsteller

Juniorprofessor Dr. Christian Hübner,
Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Hoher Weg 8
06120 Halle/Saale
Tel: (0345) 55 25 329
Fax: (0345) 55 27 221
E-Mail: ch.huebner@physik.uni-halle.de

Dr. Martin Steinhart
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Weinberg 2
06120 Halle
Tel: (0345) 55 82 739
Fax: (0345) 55 11 22 3
E-Mail: steinhart@mpi-halle.de

1.2. Thema

Translokation von fluoreszenzmarkierten Polymeren durch funktionalisierte Nanoporen

1.3. Kennwort

Diffusion durch Nanoporen

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Biophysik, Polymerphysik

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

4 Jahre

1.6. Antragszeitraum

24 Monate

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

Gefördert seit 1.7.2005

1.8. Zusammenfassung

Ziel des beantragten Projektes ist die Untersuchung der Mobilität synthetischer Polymere in eindimensionalen Geometrien. Zu diesem Zweck soll die Einzelmolekülfluoreszenz fluoreszierender oder fluoreszenzmarkierter Makromoleküle, die sich innerhalb der Poren hochgeordneter poröser Aluminiumoxidmembranen als Sonden befinden, gemessen werden. Dabei werden verschiedene molekulare Architekturen der Sondenmoleküle, insbesondere verschiedene Kettensteifigkeiten, betrachtet. Neben dem räumlichen Confinement sind die Wechselwirkungen der Sondenmoleküle mit der Porenwand, deren Polarität und chemische Natur systematisch variiert werden soll, von besonderem Interesse. Eine zeitaufgelöste Untersuchung des Diffusionsprozesses durch die Nanoporen ermöglicht nicht nur die Bestimmung des makroskopischen Diffusionskoeffizienten, sondern liefert auch Informationen über die Trajektorie einzelner Polymermoleküle.

Auf diese Weise ist die temporale und lokale Heterogenität des Diffusionsprozesses durch das nanoporöse Aluminiumoxid detektierbar. Letztlich sollen die Untersuchungen Aufschluss über den Mechanismus der Translokation von Polymeren bei unterschiedlichen Formen der Wechselwirkung mit der Wand geben. Die genaue Kenntnis dieser Mechanismen ist eine Voraussetzung für das Verständnis einer Vielzahl von natürlichen Prozessen, wie z. B. der Proteinfaltung, da synthetische Polymere als einfache Modellsysteme für komplexere Biomoleküle dienen können. Darüber hinaus sind die Ergebnisse dieses Projektes relevant für das Design nanostrukturierter Bauelemente etwa für Stofftrennung, Filtration, oder kontrollierte Freisetzung pharmakologisch aktiver Substanzen.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

Stand der Forschung

Diffusion und Translokation von Makromolekülen durch Nanoporen

Die Diffusion von Makromolekülen durch Poren nanoskopischer Dimension ist ein in den letzten Jahren intensiv untersuchter Forschungsgegenstand, sowohl experimentell⁶²⁻⁶⁹ als auch theoretisch.^{67,70-75} Synthetische Polymere stellen im Gegensatz zu komplexen Biomolekülen ein strukturell einfaches, robustes Modellsystem dar. Ihre Diffusion oder Translokation durch Nanoporen ist für eine Vielzahl natürlicher Phänomene sowie technologischer Anwendungen von herausragender Bedeutung, etwa in den Bereichen Stofftrennung, Dialyse, Filtration, und der kontrollierten Freisetzung pharmakologischer Wirkstoffe. Allerdings sind zunächst grundlegende Fragestellungen zu untersuchen: Beim Durchqueren der Pore spielen sowohl entropische als auch – da aufgrund des großen Oberflächen/Volumenverhältnisses der Nanoporen Wechselwirkungen des Polymers mit der Porenwand auftreten – enthalpische Barrieren eine Rolle. Eine Reihe von Arbeiten befasst sich theoretisch mit der Modellierung und mathematischen Beschreibung des Translokationsprozesses^{72,75}. Ensemble-Untersuchungen können nur Mittelwerte, wie zum Beispiel mittlere Diffusionskoeffizienten, liefern. Aus diesem Grund werden Einzelmoleküluntersuchungen an den Poren angestrebt. Bisher wurde dabei jedoch lediglich der Verschluss von Poren durch elektrische Messungen detektiert.^{65,66} Die Diffusion von DNA erfährt ein großes Interesse in der aktuellen Forschung. Dabei wird insbesondere der Zusammenhang zwischen Diffusion und Konformation studiert⁷⁶⁻⁷⁹. Tatarkova und Berk untersuchten die Diffusion in einem Agarose-Gel mittels Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie⁸⁰. Dabei finden sie in Übereinstimmung mit der Theorie, dass die Sprungzeiten quadratisch von der Länge der DNA abhängen. Diese Ergebnisse gehen jedoch nicht über das hinaus, was mit Ensemble-Methoden gefunden werden kann.

-
62. H. Chang, F. Kosari, G. Andreadakis, et al., *Nano Lett.* **4**, 1551 (2004).
 63. D. W. Deamer and D. Branton, *Accounts Chem. Res.* **35**, 817 (2002).
 64. J. B. Heng, C. Ho, T. Kim, et al., *Biophys. J.* **87**, 2905 (2004).
 65. A. Mara, Z. Siwy, C. Trautmann, et al., *Nano Lett.* **4**, 497 (2004).
 66. A. Meller, D. Branton, *Electrophoresis* **23**, 2583 (2002).
 67. J. J. Nakane, M. Akesson, A. Marziali, *J. Phys.-Condensed Matter* **15**, R1365 (2003).
 68. H. Wang, D. Branton, *Nature Biotechnol.* **19**, 622 (2001).
 69. I. C. Yeh, G. Hummer, *PNAS* **101**, 12177 (2004).
 70. A. Matsuyama, *J. Chem. Phys.* **121**, 8098 (2004).
 71. A. Meller, *J. Phys.-Condensed Matter* **15**, R581 (2003).
 72. A. Milchev, K. Binder, A. Bhattacharya, *J. Chem. Phys.* **121**, 6042 (2004).
 73. R. Randel, H. C. Loebel, C. C. Matthai, *Macromol. Theory Simul.* **13**, 387 (2004).
 74. E. Slonkina, A. B. Kolomeisky, *J. Chem. Phys.* **118**, 7112 (2003).
 75. P. Tian, G. D. Smith, *J. Chem. Phys.* **119**, 11475 (2003).
 76. K. O. Freedman, J. Lee, Y. G. Li, D. Luo, V. B. Skobeleva, P. C. Ke, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 9839 (2005).
 77. Y. L. Chen, M. D. Graham, J. J. de Pablo, G. C. Randall, M. Gupta, P. S. Doyle, *Physical Review E* **70** (2004).
 78. E. Stellwagen, N. C. Stellwagen, *Electrophoresis* **23**, 2794 (2002).
 79. B. Maier, J. O. Rädler, *Physical Review Letters* **82**, 1911 (1999).
 80. S. A. Tatarkova, D. A. Berk, *Physical Review E* **71**, 013904 (2005).

Geordnetes poröses Aluminiumoxid

Geordnetes nanoporöses Aluminiumoxid, zuerst beschrieben von Masuda und anderen,⁸¹⁻⁸⁴ ist eine für die Zwecke dieses Projektes hervorragend geeignete Matrix, die durch elektrochemisches Ätzen von Aluminiumchips hergestellt wird. Selbstgeordnete Porenarrays werden über einen zweistufigen Prozess erhalten. Dabei kontrolliert man den Abstand zwischen den Poren durch die angelegte Spannung, und den Porendurchmesser durch den verwendeten Elektrolyten. Selbstgeordnetes Porenwachstum, das zur Ausbildung hexagonaler Porenarrays mit polykristallem Ordnungsgrad führt, findet statt, wenn die Porosität auf zehn Prozent eingestellt wird. Gegenwärtig sind Porenabstände von 65, 100 und 400 nm mit Porendurchmessern von 25, 35 und 180 nm zugänglich. Die Porendurchmesser können durch isotrope naßchemische Ätzschritte auf bis zu 45, 65 und 400 nm aufgeweitet werden. Der kürzlich vorgestellte Ansatz des „Hochfeld-Ätzens“ bei hohen elektrischen Feldern erweitert den Bereich der bisher zugänglichen Gittergeometrien.⁸⁵ Die Porentiefe lässt sich zwischen einem und mehreren 100 µm einstellen.

Modellsysteme

DNA (Desoxyribonukleinsäure) gehört zu den mechanisch am besten charakterisierten Biomakromolekülen. Eine breite Datenbasis ist zur Persistenzlänge von DNA⁸⁶ verfügbar. Die Fluoreszenzmarkierung kann durch Einbau farbstoffmarkierter Nukleotide oder interkalierende Farbstoffe (Atto-Tec, Siegen) erfolgen. Die Persistenzlänge lässt sich durch Verwendung von ein- oder doppelsträngiger DNA variieren.

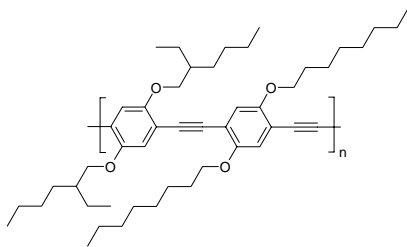


Abbildung 1. Valenzstrichformel einer Wiederholungseinheit in EHO-OPPE.

EHO-OPPE: Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylene ethynylene) sind gut untersuchte nicht-linear optische Materialien, die einen außergewöhnlich großen Zweiphotonenabsorptions-Querschnitt σ_2 (bis zu $200 \cdot 10^{-48} \text{ cm}^4/\text{sec}$) aufweisen⁸⁷. Die nichtresonanten nicht-linear optischen Suszeptibilitäten dritter Ordnung $\chi^{(3)}$ in Lösung ($7.5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{V}^2$) und im festen Zustand (bis zu $14 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{V}^2$) sind in gleicher Weise signifikant⁸⁸. Für dieses Projekt wird ein konjugiertes statistisches Copolymer verwendet: Poly[2,5-dioctyloxy-1,4-diethynylphenylen-*alt*-2,5,-bis(2'-ethylhexyloxy)-1,4-phenylen] (EHO-OPPE, Abbildung

1)⁸⁹, ein Poly(*p*-phenylenethynylen) (PPE)-Derivat mit guter Löslichkeit, welches als repräsentatives Modellsystem für Poly(arylenethynylene) (PAEs)⁹⁰ gelten kann. PAEs sind eine wichtige

81. H. Masuda, K. Fukuda, *Science* **268**, 1466-1468 (1995).

82. H. Masuda, F. Hasegawa, S. Ono, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L127 (1997).

83. H. Masuda, K. Yada, A. Osaka, *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2* **37**, L1340 (1998).

84. K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, *Nano Lett.* **2**, 677 (2002),

85. S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, A. Yasumori, *Adv. Mater.* **17**, 2115 (2005).

86. B. Tinland, A. Pluen, J. Sturm, G. Weill, *Macromolecules* **30**, 5763 (1997); S. B. Smith, A. J. Bendich, *Biopolymers* **29**, 1167 (1990); J. G. Elias, D. Eden, *Macromolecules* **14**, 410 (1981); C. Frontali, E. Dore, A. Ferrauto, E. Gratton, A. Bettini, M. R. Pozzan, E. Valdevit, *Biopolymers* **18**, 1353 (1979).

87. G. S. He, C. Weder, P. Smith, P. N. Prasad, *Ieee Journal of Quantum Electronics* **34**, 2279 (1998).

88. C. Weder, M. S. Wrighton, R. Spreiter, C. Bosshard, P. Gunter, *Journal of Physical Chemistry* **100**, 18931 (1996).

89. C. Weder, M. S. Wrighton, *Macromolecules* **29**, 5157 (1996).

und intensiv untersuchte Klasse lichtemittierender Polymere⁹¹ mit halbleitenden Eigenschaften⁹². Entsprechend derivatisierte PPEs wie EHO-OPPE zeigen eine gute Löslichkeit^{90,93} und hohe (photo)oxidative Stabilität⁹⁴. Aufgrund der Steifigkeit des Kettenrückgrades sind oligomere EHO-OPPE-Moleküle stäbchenförmig. Die Persistenzlänge von polymerem EHO-OPPE wird lediglich durch Defekte im Kettenrückgrad begrenzt.

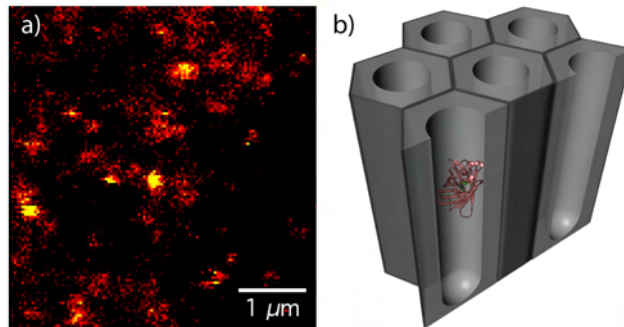


Abbildung 1. a) Optisches Konfokal-Mikroskopie-Bild von eGFP in geordnetem porösem Aluminiumoxid. b) Schematische Darstellung eines eGFP-Moleküls in porösem Al_2O_3 (nicht massstäblich).

Eigene Vorarbeiten

Gruppe Hübner

Die im Rahmen dieses Projektes hauptsächlich einzusetzende Methode ist die optische Konfokal-Raster-Mikroskopie. In umfangreichen Vorarbeiten⁹⁵ konnte gezeigt werden, dass die Detektion einzelner Moleküle des grün fluoreszierenden Proteins (eGFP) im porösen Aluminiumoxid möglich ist (Abb. 1a). Weiterhin entwickelte die Gruppe Hübner eine Methode, die es ermöglicht, aus den Intensitätsfluktuationen, die von der Diffusion eines fluoreszierenden Partikels durch den Fokus hervorgerufen werden, auf die Dimensionalität des Diffusionsprozesses zu schließen.⁹⁶ Um die Orientierung der Polymerketten beim Durchtritt durch die Membran zu verfolgen, wurde eine Technik zur schnellen Orientierungsbestimmung von Emissionsübergangsdipolen demonstriert⁹⁷. Es wurden auch bereits erste FCS-Experimente mit farbstoffmarkierter DNA durchgeführt. Dazu wurden Fragmente von λ -DNA mit dem interkalierenden Farbstoff DINO-2 (Atto-Tec, Siegen) markiert. Es konnten einzelne DNA-Stränge, die nur einen Farbstoff trugen, detektiert werden (Abb. 2); eine wichtige Voraussetzung, um auch Zugang zur Orientierung der Kette während der Diffusion zu haben.

90. G. Voskerician, C. Weder, in Poly(Arylene Ethynylene)S: From Synthesis to Application. (2005), vol. **177**, pp. 209-248.

91. C. Weder, C. Sarwa, A. Montali, G. Bastiaansen, P. Smith, *Science* **279**, 835 (1998).

A. Montali, G. Bastiaansen, P. Smith, C. Weder, *Nature* **392**, 261 (1998).

92. A. Kokil, I. Shiyankovskaya, K. D. Singer, C. Weder, *Synthetic Metals* **138**, 513 (2003).

93. U. H. F. Bunz, *Chemical Reviews* **100**, 1605 (2000).

94. C. Kocher, A. Montali, P. Smith, C. Weder, *Advanced Functional Materials* **11**, 31 (2001).

E95. J. Hohlbein, Diplomarbeit, Universität Halle (2004).

E96. G. Zumofen, J. Hohlbein, C. G. Hübner, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 260601 (2004).

E97. J. Hohlbein, C. G. Hübner, *Applied Physics Letters* **86**, 121104 (2005).

Nanostrukturierte Template (NT)

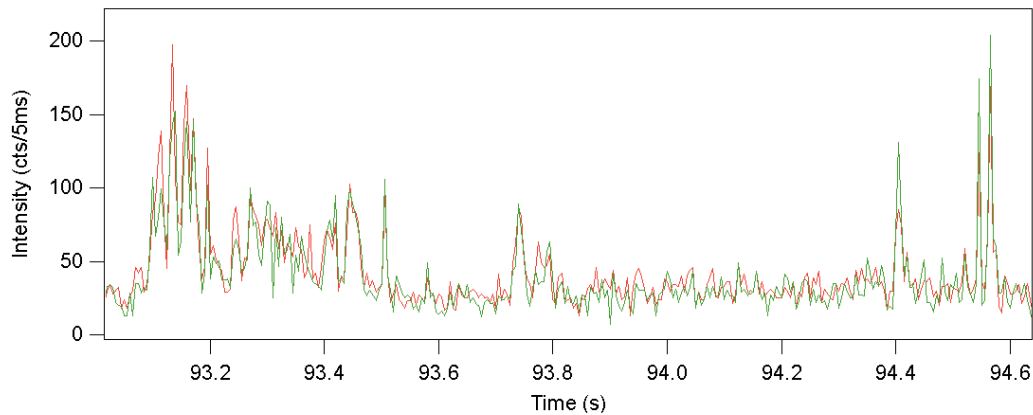


Abbildung 2. Transiente polarisationsaufgelöste Intensität frei diffundierender 23130 bp DNA-Fragmente, die mit dem interkalierenden Farbstoff Dino 2 markiert sind. Es sind deutliche Unterschiede im Verhältnis zwischen den beiden orthogonal polarisierten Intensitäten zu erkennen, was als Indiz für das Vorhandensein nur eines Emitters mit einem definierten Übergangsdipol gewertet werden kann.

Gruppe Steinhart

Am MPI für Mikrostrukturphysik wird selbstgeordnetes poröses Aluminiumoxid routinemäßig hergestellt und funktionalisiert. Beispiele hierfür schließen die Beschichtung der Porenwände mit Polytetrafluorethylen⁹⁸, Polyvinylidenfluorid⁹⁹ und Dendrimeren durch layer-by-layer-Beschichtung¹⁰⁰ ein. Abbildung 3a und b zeigen Beispiele für Aluminiumoxidmembranen, und Abbildung 3c eine Polymerbeschichtung der Wände mit Polystyrol nach dem selektiven Entfernen des Aluminiumoxides mit Lauge.

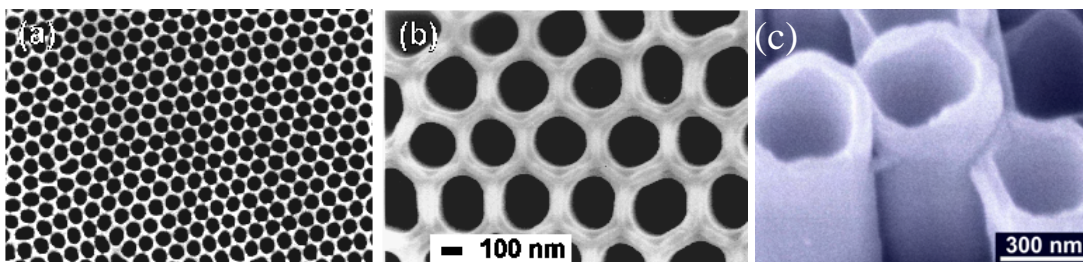


Abbildung 2. a), b) Poröse Aluminiumoxidmembranen in verschiedenen Vergrößerungen. c) Polymerschicht, mit denen die Porenwände der Aluminiumoxidmembranen beschichtet waren, nach dem selektiven Entfernen des Aluminiumoxids.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

Ziele

Das Ziel des beantragten Projektes ist es, den Translokationsprozess von Makromolekülen durch Nanoporen direkt zu beobachten, also Trajektorien von Sondenmolekülen aufzuzeichnen.

Zu diesem Zweck sollen farbstoffmarkierte Polymermoleküle oder Makromoleküle mit intrinsischer Fluoreszenz innerhalb der Nanoporen mit Hilfe der Einzelmolekül-Fluoreszenz-Detektion

E98. M. Steinhart, J. H. Wendorff, A. Greiner, R. B. Wehrspohn, K. Nielsch, J. Schilling, J. Choi, U. Gösele, *Science* **296**, 1997 (2002).

E99. M. Steinhart, S. Senz, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **36**, 3646 (2003).

E100. D. H. Kim, P. Karan, P. Göring, J. Leclaire, A. M. Caminade, J. P. Majoral, U. Gösele, M. Steinhart, W. Knoll, *Small* **1**, 99 (2005).

beobachtet werden (Abb. 1b). Letztere sind besonders geeignet, da sie zahlreiche Chromophore im Kettenrückgrad oder in Seitenketten enthalten. Die detektierbare Fluoreszenz ist nicht, wie häufig bei Biomolekülen, an spezifische Konformationen des Polymers gekoppelt. Durch die große Zahl an Chromophoren sollte Fluoreszenzintensität auch dann messbar sein, wenn ein Teil derselben fluoreszenz-inaktiv ist, etwa durch Adsorption der betreffenden Kettensegmente an der Porenwand. Ein besonders wichtiger Parameter für die Entropiebilanz von Transportprozessen in Nanoporen ist die Steifigkeit der Ketten. Zahlreiche farbstoffmarkierte organische Polymere sind kommerziell erhältlich. Im Rahmen dieses Projektes sollen folgende Modellsysteme untersucht werden:

1. Ein Poly(2,5-dialkoxy-*p*-phenylenethynyl)-Derivat (EHO-OPPE)⁸⁹, das im Rahmen einer Kooperation mit Prof. Christoph Weder (Department of Macromolecular Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio) zur Verfügung steht, als stabartiges Modellsystem mit hoher Steifigkeit. Dieses Modellsystem enthält die Chromophore im Kettenrückgrad. Somit hängt die Emission von der Orientierung des Gesamtmoleküls ab.
2. DNA als molekulares Baukastensystem. Durch die Untersuchung von kommerziell erhältlichen DNA-Segmenten verschiedener Kettenlänge soll der Einfluß des Molekulargewichtes auf das Translokationsverhalten untersucht werden. Durch Verwendung von ein- und doppelsträngiger DNA kann die Persistenzlänge der Sondenmoleküle variiert werden.

Als poröse Matrix dient hochgeordnetes poröses Aluminiumoxid mit einer sehr schmalen Porengrößenverteilung,⁸¹⁻⁸⁴ dessen Integration in den Messaufbau problemlos erfolgen kann. Die Herstellung derartiger Membranen ist am MPI für Mikrostrukturphysik etabliert, ebenso wie ihre Verwendung für eine Vielzahl von Fragestellungen im Bereich der Nanowissenschaften. 98'99'101 Die kleinsten derzeit zugänglichen Porendurchmesser für geordnetes poröses Aluminiumoxid liegen bei 17 nm und damit in der Größenordnung der Gyrationradien typischer Polymere.

Der Funktionalisierung der Porenwände fällt besonderes Gewicht zu. Einerseits soll mit der Beschichtung der Porenwände der Porendurchmesser gezielt variiert werden. Vor allem aber dient die Modifizierung der Porenwände zur Einstellung der Polarität, der Oberflächenenergie und der Oberflächenladung. Es ist zu erwarten, dass das Translokationsverhalten der Sondenmoleküle von deren Wechselwirkungen mit der Porenwand erheblich beeinflusst wird.

Neben den Polymeren und der Wandfunktionalisierung spielt die dritte Komponente, das Lösungsmittel, in dem die Polymere gelöst sind, eine wichtige Rolle. Hier kann durch Variation der Lösungsmiteleigenschaften Einfluss auf die Konformation der Ketten genommen werden. Diese sind in sogenannten guten Lösungsmitteln aufgeweitet und in schlechten kollabiert, während sie sich in Theta-Lösungsmitteln wie in ihrer eigenen Schmelze verhalten. Ferner kann eine Einstellung der Dynamik über die Viskosität des Mediums erfolgen, etwa indem das fluoreszierende Polymer mit einem Überschuss strukturell verwandter nichtfluoreszierender Polymere gelöst wird.

Mittels Einzelmoleküldetektion kann die Wechselwirkung der Sondenmoleküle mit der Porenwand und deren Auswirkung auf die Translokation untersucht werden. Bei immer kleiner werdendem Porendurchmesser wird ein Übergang zu eindimensionaler Diffusion erwartet. Bei noch kleineren Durchmessern sollten Effekte wie die gegenseitige Blockierung bei der Diffusion beobachtbar sein. Zu diesem Zweck wird ein kleiner Anteil des farbstoffmarkierten Polymers zusammen mit einem Überschuss von nicht-fluoreszierenden Polymeren eingesetzt. Ziel ist es dabei, die Diffusion zunächst mittels Fluoreszenz-Fluktuationsspektroskopie zu charakterisieren. Die Diffusion der farbstoffmarkierten Polymere durch das Fokusvolumen des konfokalen

E101. M. Steinhart, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, J. H. Wendorff, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1334 (2004); *Angew. Chem.* **116**, 1356 (2004).

Mikroskops führt zu Fluktuationen der Fluoreszenzintensität, aus deren zeitlichem Verlauf auf den Mechanismus der Diffusion geschlossen werden kann. Weiterhin sind Experimente mit Makromolekülen geplant, die an den Enden zwei verschiedene, einzeln adressierbare Farbstoffe tragen. Auf diese Weise kann zusätzlich Information zur Konformation der Ketten bei der Translokation gewonnen werden.

Um ein noch detaillierteres Bild der Diffusion zu erhalten, soll das Mikroskop so erweitert werden, dass einzelne Polymermoleküle in den Poren verfolgt werden können, dass also Trajektorien aufgenommen werden (single molecule tracking).

Aufbauend auf den so erhaltenen Ergebnissen soll eine in der Gruppe Hübner entwickelte Methode eingesetzt werden, mit der die dreidimensionale Orientierung des Übergangsdipols der Chromophore bestimmt werden kann⁹⁷. Dies ermöglicht es, die Orientierungsdynamik von Kettensegmenten während der Translokation durch die Pore zu verfolgen.

Arbeitsprogramm

Herstellung poröser Aluminiumoxid-Membranen

Selbstgeordnete poröse Aluminiumoxidmembranen sollen mittels der am MPI für Mikrostrukturphysik etablierten Techniken hergestellt werden. Geplant ist, Strukturen mit einem Porenabstand von 65 nm und Porendurchmessern von 25-45 nm sowie solche mit einem Porenabstand von 100 nm und Porendurchmessern von 35 bis 65 nm zu realisieren. Optional werden nach Verfügbarkeit Strukturen verwendet, die Porendurchmesser in Bereich von 100 nm aufweisen. Die Herstellung derartiger Membranen wird im Rahmen anderer Forschungsprojekte untersucht.

Funktionalisierung der Porenwände

Die Porenwände von porösem Aluminiumoxid sind polar und stark oxidierend.^{102,103} Weiterhin enthalten sie Ionen des zum elektrochemischen Ätzen verwendeten Elektrolyten. Für dieses Projekt ist es aber erforderlich, dass die Porenwände eine gut definierte, idealerweise einstellbare Polarität aufweisen. Daher müssen die Porenwände funktionalisiert werden. Dies soll auf folgende Weise geschehen:

1. Durch Benetzung der Porenwände mit Polymerschichten unterschiedlicher Polarität (z. B. Polyethylenoxid, Polyvinylpyrrolidon, Polyamid, Polyvinylidenfluorid, Polyethylen, Polyacrylsäure).^{98,99,101}
2. Durch Layer-by-Layer-Beschichtung der Porenwände mit kommerziell erhältlichen Polyelektrolyten mit spezifischer Ladung.^{104,105}
3. Die kovalente Funktionalisierung von Oxidoberflächen mit Silanen erlaubt zielgenaues Maßschneiden der Wandeigenschaften¹⁰⁶, da eine große Anzahl derivatisierter Silane kommerziell erhältlich ist. Die Porenwände des Aluminiumoxides sollen entsprechend

E102. L. L. Zhao, M. Yosef, M. Steinhart, P. Göring, H. Hofmeister, U. Gösele, S. Schlecht, *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 311 (2006)

E103. P. Göring, E. Pippel, H. Hofmeister, R. B. Wehrspohn, M. Steinhart, U. Gösele, *Nano Lett.* **4**, 1121 (2004).

104. Z. J. Liang, A. S. Susha, A. Yu, F. Caruso, *Adv. Mater.* **15**, 1849 (2003).

105. S. F. Ai, G. Lu, Q. He, J. B. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 11140 (2003).

106. E. Ruckenstein, Z. F. Li, *Advances in Colloid and Interface Science* **113**, 43 (2005); S. R.

Wasserman, Y. T. Tao, G. M. Whitesides, *Langmuir* **5**, 1074 (1989); S. Onclin, B. J. Ravoo, D. N. Reinhoudt, *Angewandte Chemie-International Edition* **44**, 6282 (2005).

behandelt werden, wobei auf eine Kooperation mit Dr. del Campo (MPI für Metallforschung, Stuttgart) zurückgegriffen werden kann. Vorversuche haben allerdings ergeben, dass eine direkte Funktionalisierung der Porenwände nicht ohne weiteres in reproduzierbarer Weise durchgeführt werden kann. Daher sollen die Porenwände vor der Silanisierung zunächst mittels *atomic layer deposition*¹⁰⁷ mit einer definierten Siliciumoxidschicht oder Aluminiumoxidschicht bedeckt werden (Kooperation mit Kornelius Nielsch), die dann wiederum silanisiert werden soll.

Einzelmolekül-Detektion

Zur Untersuchung der Diffusion wird zunächst die Methode der FCS eingesetzt. Die Aluminiumoxid-Membranen werden in eine Kammer gebracht, in der sich eine Polymerlösung befindet. Diese Kammer wird auf das Konfokalmikroskop aufgesetzt (Abb. 4). Polymere der verschiedenen Modellsysteme werden in geeigneten Lösungsmitteln so weit verdünnt, dass sich im Mittel nur ein Molekül im Fokus des Konfokalmikroskops aufhält. Zuerst sind die optimalen experimentellen Bedingungen zu finden, da das nanoporöse Aluminiumoxid einen anderen Brechungsindex als Wasser aufweist. Eventuell sind spezielle Korrekturlinsen in den Strahlengang einzufügen. Die eigentlichen Messungen werden dann in verschiedenen Bereichen der Nanoporen vorgenommen, d.h., an den Enden bzw. in der Mitte der jeweiligen Pore. Es werden sowohl Experimente ausschliesslich mit markiertem Polymer als auch mit einer Mischung aus markiertem Polymer (niedrige Konzentration) und unmarkiertem Polymer (hohe Konzentration) durchgeführt. Dadurch soll Aufschluss über die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionsmechanismus gewonnen werden. Bei den Experimenten werden alle Parameter, die Einfluss auf die Polymerkonformation haben, variiert:

- Viskosität des Lösungsmittels
- Polarität des Lösungsmittels
- Temperatur

Zusätzlich werden die verschiedenen Funktionalisierungen der Porenwände untersucht.

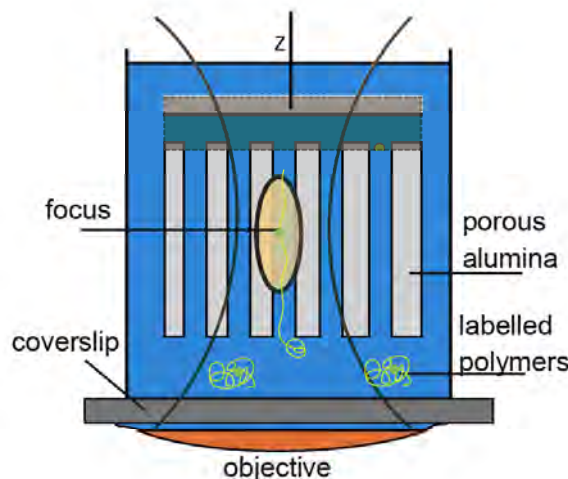


Abbildung 4. Schematische Darstellung der verwendeten Probengeometrie (nicht massstäblich). Der Fokus kann in z-Richtung eingestellt werden.

107. R. L. Puurunen, *Applied Surface Science* **245**, 6 (2005); M. J. Pellin, P. C. Stair, G. Xiong, J. W. Elam, J. Birrell, L. Curtiss, S. M. George, C. Y. Han, L. Iton, H. Kung, M. Kung, H. H. Wang, *Catalysis Letters* **102**, 127 (2005); Y. Du, X. Du, S. M. George, *Thin Solid Films* **491**, 43 (2005). M. Leskela, M. Ritala, *Angewandte Chemie-International Edition* **42**, 5548 (2003).

Nanostrukturierte Template (NT)

Zum Verfolgen einzelner Polymer-Moleküle bei der Diffusion entlang der Poren werden zwei Ansätze verfolgt:

- 1 Die Fokusposition wird mit einer ausreichend hohen Frequenz moduliert. Das dabei detektierte Fluoreszenzsignal wird ausgewertet, um den Mittelwert der Fokusposition so zu verändern, dass das maximale Signal in der Mittelposition der Positionsmodulation auftritt. Dafür wird ein piezo-getriebener Objektiv-Positionierer (PiFoc) verwendet, der mit einem Positionsdetektor ausgestattet ist.
- 2 Das Fluoreszenzsignal wird durch einen 50/50-Strahlteiler auf zwei Detektoren gelenkt, deren Bild in der Probe in verschiedene Tiefen abgebildet wird. Steigt das Signal in einem Kanal and fällt in dem anderen, so wird der Fokus entsprechend nachreguliert.

Welcher der beiden Ansätze bessere Ergebnisse liefert, ist experimentell zu ermitteln. Als einfach zu detektierende Sonden werden dafür zunächst farbstoffbeladene Latex-Kügelchen verfolgt. Schließlich soll die Verfolgung einzelner Moleküle mit der Bestimmung ihrer dreidimensionalen Orientierung gekoppelt werden, was insbesondere bei den steifen Polymeren interessant ist. Als Vorexperimente dafür soll die Emission einzelner EHO-OPPE-Moleküle, die in einem Polymer eingebettet sind, orientierungsaufgelöst mit drei APDs detektiert werden. Dabei wird auch untersucht, ob Absorptions- und Emissionsdipol parallel liegen.

Zeitplan

1. Einarbeitung, Präparation hochgeordneter poröser Aluminiumoxidtemplate.
2. Funktionalisieren der Porenwände durch Templat-Benetzung, Layer-by-Layer-Beschichtung und Silanisieren.
3. Einzelmolekülspektroskopie an Modellpolymeren (EHO-OPPE).
4. Einzelmolekülspektroskopie an DNA.
5. Orientierungsaufgelöste Messungen an ausgewählten Modellmolekülen, aufbauend auf den Ergebnissen aus 3 bis 5.

Zeitplan	HJ2/05	HJ1/06	HJ2/06	HJ1/07	HJ2/07	HJ1/08	HJ2/08	HJ1/09
1. Präparation der Membranen								
2. Funktionalisierung der Porenwände								
3. SMD organische Polymere								
4. SMD DNA								
5. 3D-Orientierung								

Literatur

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der laufenden Verweisnummer gekennzeichnet. Beantragte Mittel

Personalbedarf (Universität Halle)

1 Jahr 1/2 BAT IIa-Ost: €25000, 1 Jahr BAT IIa-Ost €40 000

1 Studentische Hilfskraft (Templatherstellung, Aufbau und Justierung der optischen Aufbaus): € 4000

Verbrauchsmittel (Universität Halle)

Gelabelte DNA/Interkalierende Farbstoffe, Proteine, Farbstoffe zum Labeln, Gelabelte Polymere, HPLC-grade- Lösungsmittel, Aluminium-Chips zum Herstellen der Template, sonstige Chemikalien, Kleinteile, sonstiges Verbrauchsmaterial für zwei Jahre, : €12.500

Reisen

Zwei Reisen zu nationalen Konferenzen und eine Reise zu einer Internationalen Konferenz: €4000

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

Zusammensetzung der Arbeitsgruppen

Universität Halle

Prof. Dr. Christian Hübner, Juniorprofessor, Landesmittel

Dipl. Phys. Verena Hirschfeld, Doktorandin, Landesmittel

Dipl. Phys. Maria Wunderlich, Doktorandin, Stipendiatin Studienstiftung des Deutschen Volkes

Dipl. Biol. Nicky Ehrlich, Doktorand, Landesmittel

MPI Halle

Dr. Martin Steinhart, Gruppenleiter (MPI Halle)

Dr. Xin Chen, Postdoc, Drittmittelfinanzierung

Dipl.-Ing. Danilo Zschech, Doktorand, Finanzierung durch MPG

Dipl.-Ing. Lili Zhao, Doktorand, Finanzierung durch MPG

Dipl.-Ing. Kathrin Schwirn, Doktorand, Finanzierung durch MPG

Dipl.-Phys. Johannes Hohlbein, Doktorand, Drittmittelfinanzierung

Kornelia Sklarek, Technische Angestellte, Finanzierung durch MPG

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb des Exzellenzclusters

- Dr. Aránzazu del Campo; Prof. Eduard Arzt (MPI für Metallforschung, Stuttgart): Bioinspirierte Haftstrukturen, Oberflächenfunktionalisierung
- Prof. Joachim H. Wendorff (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg): Wetting, eindimensionale Polymer- und Flüssigkristallnanostrukturen
- Prof. Andreas Greiner (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg): Wetting, Polymernanoröhrchen, Polymernanodrähte
- Prof. Renate Ulbrich-Hofmann (Fachbereich Biochemie, MLU): Proteinkonformation

Auslandsbezug

Zusammenarbeit mit Prof. Christoph Weder (Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio): Strukturbildung von Flüssigkristallen in porösem Aluminiumoxid, Nanodrähte und Nanoröhren aus optischen Polymeren

Zusammenarbeit mit Prof. Dorothee Kern (Brandeis University, Waltham MA): Konformation von Proteinen bei der Katalyse

Zusammenarbeit mit Prof. Ben Schuler (Universität Zürich): Konformation und Faltung von Proteinen

Apparative Ausstattung

Universität Halle

- Konfokalmikroskop
- Chemie-Labor

MPI für Mikrostrukturphysik

- Aufbauten zum elektrochemischen Ätzen von Aluminiumoxid
- Rasterelektronenmikroskope
- Chemie-Labore
- Atomic Layer Deposition (Gruppe K. Nielsch)

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

Das Projekt ist im Research Topic „Nanostructured Templates“ angesiedelt und beinhaltet die grundlegende Untersuchung des Verhaltens von einzelnen Makromolekülen in hochgeordneten porösen Strukturen. Dabei handelt es sich vornehmlich um Wechselwirkungen der Makromoleküle mit den Porenwänden sowie deren Mobilität und Orientierung in der zweidimensional-begrenzenden Geometrie der Poren. Es ist zu erwarten, dass die so gewonnenen grundlegenden Erkenntnisse auch zu einem besseren Verständnis der Strukturbildungsprozesse von Schmelzen in den Poren, wie sie in den Projekten NT2, NT4 und SN2 bearbeitet werden, beitragen. Insbesondere kann der Einfluss von Funktionalisierungen der Porenwände abgeschätzt werden. Die im Rahmen dieses Projektes gewonnenen Erkenntnisse sind für die Verwendung geordneter poröser Materialien in anderen Projekten des Clusters, aber auch für Fragestellungen im Bereich „Drug Release“ von erheblicher Bedeutung. Dabei ist auch die unmittelbare Relevanz für anwendungsbezogene, nanotechnologische Fragestellungen offensichtlich, da das hier zu untersuchende System eine Plattform für Bauelemente in den Bereichen Separation, Filtration, Dialyse und kontrollierte Wirkstofffreisetzung darstellt. Die hier verwendete Methode soll auch zur Charakterisierung der im Projekt NW4 hergestellten Nanoröhren dienen; auf der anderen Seite stellen diese Nanoröhren ebenfalls ein interessantes Templat dar, da es sich um ein ganz anderes Materialsystem handelt. Die Einzelmolekül-Fluoreszenzdetektion wird als neue Methode einer ganzen Reihe anderer Projekte des Clusters zur Verfügung gestellt (insbesondere den SN-Projekten).

Synthetische Polymere in Nanoporen können als einfaches Modellsystem für Proteine in ribosomalen Poren aufgefasst werden, mit deren Hilfe etwa die Rolle der Diffusivität von Proteinen in biologischen Systemen besser verstanden werden kann. Somit besteht ebenso ein Bezug zur Biotechnologie. Beide Antragssteller führen gemeinsam mit der Max-Planck-Forschungsstelle „Enzymologie der Proteinfaltung“ ein von der Volkswagenstiftung im Rahmen der Förderinitiative „Zusammenspiel von molekularen Konformationen und biologischer Funktion“ gefördertes Projekt mit dem Titel „Conformational dynamics and folding of proteins in ordered porous alumina membranes“ durch. Damit ist auch eine Vernetzung zum Graduiertenkolleg 1026 "Conformational transitions in macromolecular interactions" gegeben.

Eine enge Kooperation mit synthetisch arbeitenden Gruppen (Tschierske, Kressler) wird angestrebt. Es ist vorgesehen, die mit dem hier beantragten Projekt verbundene Doktorandenstelle

Nanostrukturierte Template (NT)

in die „International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures“ zu integrieren.

7. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

Christian Hübner

Martin Steinhart

Teilprojekt NT 4

„Struktur und elektrische Polarisation von Nanoröhrchen und Nanostäben aus ferroelektrischen Polymeren“

Projektleiter:
Thomas Thurn-Albrecht
Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
und
Martin Steinhart
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht
Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Hoher Weg 8
06120 Halle/Saale
Tel: (0345) 55 25 340
Fax: (0345) 55 27 351
E-Mail: thurn-albrecht@physik.uni-halle.de

Dr. Martin Steinhart
Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik
Weinberg 2
06120 Halle
Tel: (0345) 55 82 739
Fax: (0345) 55 11 22 3
E-Mail: steinhart@mpi-halle.de

1.2. Thema

Struktur und elektrische Polarisierung von Nanoröhrchen und Nanostäben aus ferroelektrischen Polymeren

1.3. Kennwort

Ferroelektrische Polymernanoröhrchen

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Experimentalphysik/Polymerphysik

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

4 Jahre

1.6. Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.6.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

1.7. 20051

1.8. Zusammenfassung

Im Rahmen des beantragten Projekts sollen Nanoröhrchen und -stäbe aus ferroelektrischen Polymeren bezüglich ihrer strukturellen und ferroelektrischen Eigenschaften untersucht werden. Ensembles paralleler ferroelektrischer Nanoröhrchen und -stäbe lassen sich durch Benetzung von nanoporösem Aluminiumoxid kontrolliert herstellen. Die Kristallisation im zweidimensionalen Confinement der Poren führt bei geeigneter Wahl der Kristallisationsbedingungen zur Ausbildung einer orientierten Kristallstruktur, die eine gleichzeitige oder anschließende einheitliche Polung durch ein äußeres elektrisches Feld erlauben sollte. Mit Hilfe von Streuexperimenten sowie dynamischer Differentialkalorimetrie sollen die teilkristalline Struktur und Textur, wie sie sich in Abhängigkeit von den Kristallisationsbedingungen einstellt, untersucht werden. Aufbauend auf der Kenntnis der strukturellen Eigenschaften sollen die ferroelektrischen Eigenschaften untersucht werden.

¹ Da es trotz intensiver Suche zunächst nicht gelang einen geeigneten Kandidaten für die zu besetzende Stelle zu finden, wurde ein Teil der im Projekt anstehenden Fragestellungen im Rahmen von Laborprojekten und Masterarbeiten bearbeitet.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

Stand der Forschung

Poröses Aluminiumoxid als Templat

Geordnetes nanoporöses Aluminiumoxid, zuerst beschrieben von Masuda und anderen,^{2,5} wird durch elektrochemisches Ätzen von Aluminiumchips erzeugt. Selbstgeordnete Arrays paralleler Poren werden über einen zweistufigen Prozess hergestellt. Dabei kann der Abstand zwischen den Poren durch die angelegte Spannung, und der Porendurchmesser durch den verwendeten Elektrolyten eingestellt werden. Selbstgeordnetes Porenwachstum, das zur Ausbildung hexagonaler Porenarrays mit polykristallinem Ordnungsgrad führt, findet statt, wenn die Porosität auf zehn Prozent eingestellt wird. Gegenwärtig sind Porenabstände von 65, 100 und 400 nm mit Porendurchmessern von 25, 35 und 180 nm zugänglich. Die Porendurchmesser können durch isotrope naßchemische Ätzschritte auf bis zu 45, 65 und 400 nm aufgeweitet werden. Der kürzlich vorgestellte Ansatz des „Hochfeld-Ätzens“⁶ bei hohen elektrischen Feldern erweitert den Bereich der bisher zugänglichen Gittergeometrien. Nanoporöse Materialien wie poröses Aluminiumoxid wurden erfolgreich als Templat zur Herstellung eindimensionaler (1D) Nanostrukturen verwendet, die Replika der Poren sind.^{7,8}

Ferroelektrische Polymere

Ferroelektrizität in Polymeren^{9,10,11} ist eine relativ seltene Eigenschaft, die auf die kristallinen Bereiche dieser in der Regel teilkristallinen Materialien zurückgeht. Typische Beispiele sind Polyvinylidendifluorid (PVDF), einige Copolymere von PVDF, insbesondere P(VDF-r-TrFE) (TrFE = Trifluorethylen) sowie einige Nylonarten. PVDF tritt in verschiedenen Kristallmodifikationen auf,¹² wobei die ferroelektrische β -Form unter unpolaren Bedingungen instabil ist und stattdessen in der Regel die nicht ferroelektrische α -Form vorliegt. Diese kann in Filmen durch mechanische Verstreckung bei höheren Temperaturen in die β -Modifikation überführt

(eigene Arbeiten mit E gekennzeichnet)

2. Masuda, H. & Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **268**, 1466-1468 (1995).
3. Masuda, H., Yada K. & Osaka A. Self-ordering of cell configuration of anodic porous alumina with large-size pores in phosphoric acid solution. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.* **37**, L1340-L134 (1998).
4. Masuda, H., Hasegawa F. & Ono, S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution, *J. Electrochem. Soc.* **144**, L127-L130 (1997).
- E5. Nielsch, K., Choi, J., Schwirn, K., Wehrspohn, R. B. & Gösele, U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. *Nano Lett.* **2**, 677-680, (2002).
6. S.-Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, A. Isogai, A. Yasumori, *Adv. Mater.* **17**, 2115-2119 (2005).
7. Martin C. R., Nanomaterials – a membrane-based synthetic approach. *Science* **266**, 1961-1966 (1994).
8. Cepak, V. M. & Martin, C. R. Preparation of polymeric micro- and nanostructures using a template-based deposition method. *Chem. Mater.* **11**, 1363-1367 (1999).
9. Kawai H. Piezoelectricity of Poly(vinylidene fluoride). *Jpn. J. Appl. Phys.* **8**, 975-976 (1969)
10. Lovinger, A. J. Ferroelectric polymers. *Science* **220**, 1115-1121 (1983).
11. Koga, K. & Ohigashi, H. Piezoelectricity and related properties of vinylidene fluoride and trifluoroethylene copolymers. *J. Appl. Phys.* **59**, 2142-2150 (1986).
12. Hasegawa, R., Takahashi, Y., Chatani, Y. & Tadokoro, H. Crystal structures of three crystalline forms of poly(vinylidene fluoride). *Polymer J.* **3**, 600-610 (1972).

werden. P(VDF-r-TrFE) kristallisiert dagegen von vorneherein in der ferroelektrischen Phase.^{13,14} Um den mit der Ferroelektrizität einhergehenden piezoelektrischen Effekt (oder den inversen piezoelektrischen Effekt) sinnvoll nutzen zu können, ist eine einheitliche Ausrichtung der ferroelektrischen Domänen erforderlich. Dies wird durch Polen der Probe unter Anwendung eines elektrischen Feldes mit einer Feldstärke oberhalb der Koerzitivfeldstärke erreicht.¹⁰ Im Falle von PVDF und seinen Copolymeren erfolgt das Polen aufgrund der pseudohexagonalen Kristallstruktur durch Rotation der polaren b-Achse in diskreten 60°-Schritten um die c-Achse der Einheitszelle.^{15,16} Somit nimmt die polare Achse diejenige aufgrund der Kristallstruktur mögliche Orientierung ein, die den kleinsten Winkel zur Feldrichtung aufweist. Mit Elektronen bestrahltes P(VDF-r-TrFE) zeichnet sich durch außergewöhnlich ausgeprägtes elektrostriktives Verhalten und außerdem Relaxor-Eigenschaften aus.¹⁷ Untersuchungen an ferroelektrischen Polymernanostrukturen beschränken sich im wesentlichen auf dünne Filme. So wurde z. B. gezeigt, dass selbst Filme mit einer Dicke im Nanometer-Bereich ähnliches ferroelektrisches Verhalten aufzeigen wie Volumen-Proben.¹⁸ Kürzlich wurde P(VDF-r-TrFE) unter Verwendung kommerziell erhältlicher Aluminiumoxidtemplate in Nanoröhrchen und Nanostäbe mittels eines von einem der Antragsteller entwickelten Verfahrens^{19,20} verarbeitet, ohne allerdings die Kristallstruktur detailliert zu untersuchen. Ferroelektrischen Eigenschaften wurden nicht gezeigt.²¹

Eigene Vorarbeiten

Morphologie eindimensionaler Nanostrukturen in nanoporösen Aluminiumoxid-Template

Neben der Herstellung von selbstgeordnetem porösen Aluminiumoxid gehört die Untersuchung von Strukturbildungsprozessen in Nanoporen zu den Hauptarbeitsgebieten der Gruppe Steinhart. Dies schließt die Benetzung der Porenwände,^{19,20} die Bildung von Mesophasen^{22,23} und

-
13. Lando, J. B. & Doll, W. W. The polymorphism of poly(vinylidene fluoride). I. The effect of head-to-head structure. *J. Macromol. Sci. – Phys.* **B2**, 205-218 (1968).
 14. Yagi, T., Tatemoto, M. & Sako, J.-I. Transition behavior and dielectric properties in Trifluoroethylene and vinylidene fluoride copolymers. *Polymer J.* **12**, 209-223 (1980).
 15. Kepler, R. G. & Anderson R. A. Ferroelectricity in polyvinylidene fluoride. *J. Appl. Phys.* **49**, 1232-1235 (1978).
 16. Broadhurst, M. G. & Davies, G. T. Ferroelectric polarization in polymers. *Ferroelectrics* **32**, 177-180 (1981)
 17. Zhang, Q. M., Bharti, V. & Zhao, X. Giant electrostriction and relaxor ferroelectric behavior in electron-irradiated poly(vinylidene fluoride-trifluoroethylene) copolymer. *Science* **280**, 2101-2104 (1998).
 18. Bune, A. V., Fridkin, V. M., Ducharme, S., Blinov, L. M., Palto, S. P., Sorokin, A. V., Yudin, S. G. & Zlatkin, A. Two-dimensional ferroelectric films. *Nature* **391**, 874-877 (1998).
 - E19. Steinhart, M., Wendorff, J. H., Greiner, A., Wehrspohn, R. B., Nielsch, K., Schilling, J., Choi, J. & Gösele, U. Polymer nanotubes by wetting of ordered porous templates. *Science* **296**, 1997 (2002).
 - E20. Steinhart, M., Wehrspohn, R. B., Gösele, U. & Wendorff, J. H. Nanotubes by template wetting: A modular assembly system. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 1334-1344 (2004).
 21. Zheng, R. K., Yang, Y., Wang, Y., Wang, J., Chan, H. L. W., Choy, C. L., Jin C. G. & Li X. G. A simple and convenient route to prepare poly(vinylidene fluoride trifluoroethylene) copolymer nanowires and nanotubes. *Chem. Commun.*, 1447–1449 (2005).
 - E22. Steinhart, M., Zimmermann, S., Göring, P., Schaper, A. K., Gösele, U., Weder, C. & Wendorff J. H. Liquid Crystalline Nanowires in Porous Alumina: Geometric Confinement versus Influence of Pore Walls. *Nano Lett.* **5**, 429-434 (2005).

Phasenseparationsprozesse^{23,24} ein. Besonderes Augenmerk wurde auf ebenfalls auf die Untersuchung der Kristallisation von Polymeren wie PVDF in Nanoporen gelegt.²⁵

Die Untersuchung von Strukturbildungsprozessen und insbesondere der Kristallisation von Polymeren stellt ein wichtiges Arbeitsgebiet der Gruppe Thurn-Albrecht dar. Es existiert breite Erfahrung in der Verwendung von Streutechniken und kalorimetrischen Untersuchungen.^{26,27,28,29} Im Rahmen des Studienganges „Applied Polymer Science“ wurden gemeinsam von beiden Antragsstellern zwei Master-Arbeiten und ein Laborprojekt im Themenbereich des Antrages betreut.^{30,31}

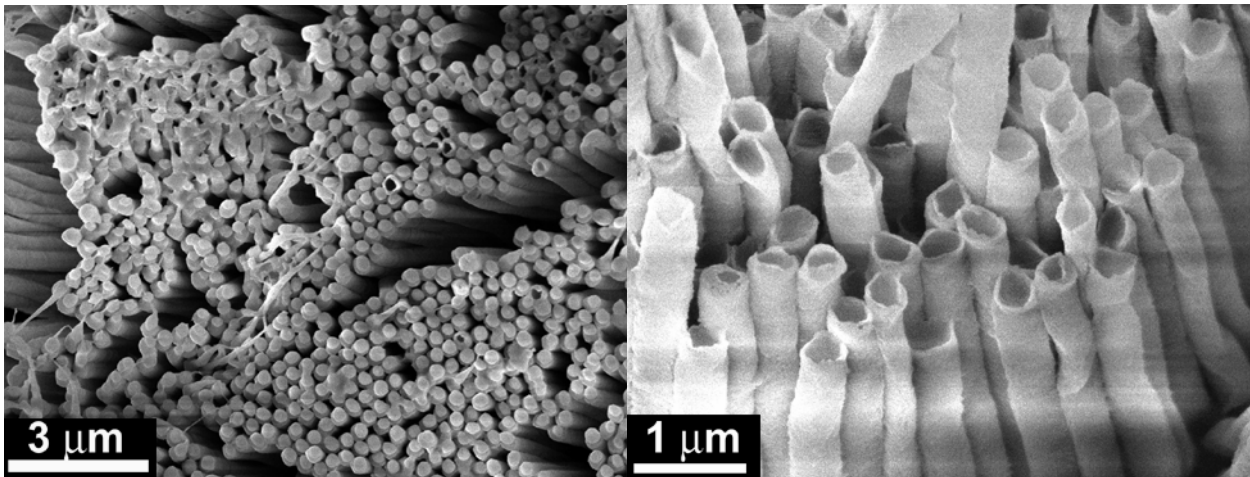


Abb. 1: Rasterelektronenmikroskopische Bilder von PVDF-Nanoröhrchen

Polymere Nanoröhrchen und –stäbe einheitlicher Größe und Form lassen sich durch Benetzung von geordnetem nanoporösem Aluminiumoxid mit einer Polymerschmelze auf einfache und reproduzierbare Weise herstellen (Abb. 1). Eine wesentliche Voraussetzung makroskopisch einheitlicher, ferroelektrischer Polarisierung ist die einheitliche Orientierung der Kristallite im teilkristallinen Material. Eine geeignete uniaxiale Kristallorientierung kann

-
- E23. Steinhart, M., Murano S., Schaper, A. K., Ogawa, T., Tsuji, M., Gösele, U., Weder, C. & Wendorff, J. H. Morphology of Polymer/Liquid Crystal Nanotubes: Influence of Confinement. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1656-1664 (2005).
- E24. Steinhart, M., Jia, Z., Schaper, A., Wehrspohn, R.B., Gösele, U. & Wendorff, J. H. Palladium Nanotubes with Tailored Wall Morphologies. *Adv. Mater.* **15**, 706-709 (2003).
- E25. Steinhart, M., Senz, S., Wehrspohn, R.B., Gösele, U. & Wendorff, J. H. Curvature-Directed Crystallization of Poly(vinylidene difluoride) in Nanotube Walls. *Macromolecules* **36**, 3646-3651 (2003).
- E26. Schmidtke, J., Strobl, G., Thurn-Albrecht, T. A Four-State Scheme for Treating Polymer Crystallization and Melting Suggested by Calorimetric and Small Angle X-ray Scattering Experiments on Syndiotactic Polypropylene, *Macromolecules*, **30**, 5804 (1997)
- E27. Reiter, G., Castelein, G., Sommer, J.-U., Röttele, A., Thurn-Albrecht, T. Direct Visualization of Random Crystallization and Melting in Arrays of Nanometer-Sized Polymer Crystals, *Physical Review Letters*, **87**, 226101 (2001)
- E28. Röttele, A., Thurn-Albrecht, T., Sommer, J.-U., Reiter, G. Thermodynamics of Formation, Reorganization and Melting of Confined Nanometer-sized Polymer Crystals, *Macromolecules*, **36**, 1257 (2003)
29. Ebert, F., Thurn-Albrecht, T. Controlling the Orientation of Semicrystalline Polymers by Crystallization in Magnetic Fields, *Macromolecules*, **36**, 8685 (2003)
- E30. Prabhakaran, M. Master Thesis, Martin-Luther-Universität Halle, 2004
- E31. Dernaika, H. Report Lab-Project, Martin-Luther-Universität Halle, 2005

allerdings nicht, wie im Falle makroskopischer Filme, durch eine kontrollierte Verstreckung erzeugt werden. Unsere Vorarbeiten zeigen, dass sich die notwendige Kristallorientierung im 2D-Confinement bei geeigneter Wahl der Kristallisationsbedingungen von selbst einstellt. Liegen die 1D Nanostrukturen voneinander isoliert in den Poren vor, wird Kristallisation durch homogene Nukleation initiiert. Dann treten alle Kristallorientierungen auf, die ein Wachstum der Lamellenkristalle entlang der Poren erlauben, während solche, auf die dies nicht zutrifft, unterdrückt werden. In Gegenwart eines die 1D Nanostrukturen in den Templatporen verbindenden makroskopischen Films auf der Templatoberfläche findet die Nukleation dagegen nahezu ausschließlich im abdeckenden Film statt. Da an der Wachstumsfront der Kristalle die Kristallfläche mit der höchsten Wachstumsrate dominiert, ist es wahrscheinlich, dass Kristallite in die Poren wachsen, deren Hauptwachstumsrichtung parallel zu Porenachse ist.

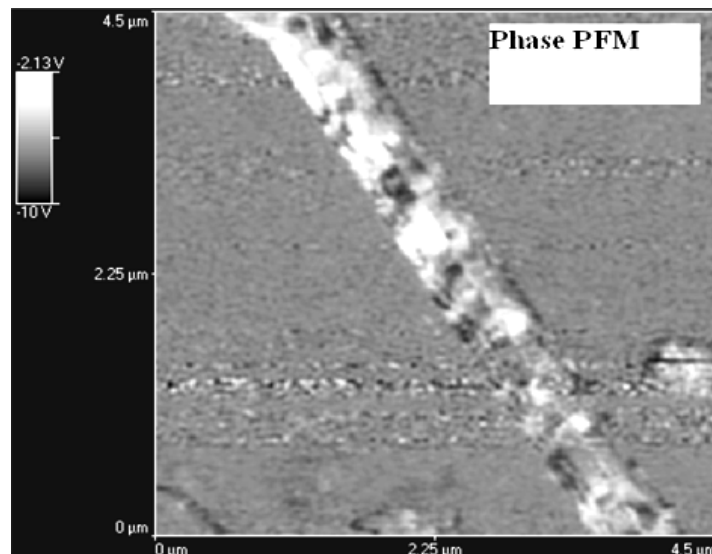


Abb. 2: Phasenkontrast-PFM-Bild, das die native Domänenstruktur dreier ungepolter, nebeneinanderliegender P(VDF-r-TrFE)-Nanoröhrchen mit einem Durchmesser von 180 nm zeigt.

Dies führt zu einer kohärenten, einheitlichen Kristallorientierung in makroskopischen Ensembles der 1D-Nanostrukturen.^{30,31} Das Ausmaß der Orientierung hängt dabei vom Porendurchmesser ab und ist umso höher, je kleiner dieser ist. Weiterhin legen diese Vorversuche nahe, dass innerhalb der Poren Prozesse wie Verzweigung der Lamellen weitgehend unterdrückt sind. Dieser Orientierungsmechanismus ist in Grundzügen verstanden, wurde an PVDF demonstriert, ist aber nach unserer Überzeugung von genereller Gültigkeit. Erste Resultate zeigen ähnliche Orientierungseffekte in P(VDF-r-TrFE).³² Die $\langle 111 \rangle$ -Richtung ist vorzugsweise parallel, und die polare b-Achse in einem Winkel von 30° zur Längsachse der Röhrchen und Stäbe angeordnet. Folglich liegt in den Röhrchen und Stäben eine native lokale Polarisierung vor. Weiterhin konnte durch kalorimetrische Untersuchungen bereits gezeigt werden, daß Ferroelektrizität auch in nanoskaligen eindimensionalen Systemen wie Nanoröhrchen und -stäbchen aus P(VDF-r-TrFE) auftritt. Eine nähere Untersuchung dabei beobachteter Confinement Effekte auf die Temperatur des Phasenübergangs steht noch aus.

Eine erste direkte Darstellung des ferroelektrischen Verhaltens gelang der Hilfe der *Piezoresponse-Force-Microscopy* (PFM).³³ Die PFM ist eine Modifikation der

E31. Yun Luo, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle, 2005.

Rasterkraftmikroskopie, die die lokale Messung des inversen piezoelektrischen Effektes erlaubt. Dies ermöglicht wiederum Rückschlüsse auf Polarisation und Domänenstruktur der Nanostrukturen. Erste PFM-Messungen deuten darauf hin, dass selbst nicht gepolte, native Domänenstrukturen ein ausgeprägtes piezoelektrisches Verhalten zeigen (Abb. 2). Domänen konnten gepolt und der inverse piezoelektrische Effekt sowohl *in plane* (parallel zur Röhrenachse) als auch *out of plane* (senkrecht zur Röhrenachse) gezeigt werden.³³

3. Ziele und Arbeitsprogramm

Ziele

Nanoröhrchen und Nanostäbe wurden aus einer Vielzahl von Materialien hergestellt. Es ist jedoch nach wie vor eine Herausforderung, diese mit bestimmten Funktionalitäten zu versehen. Häufig ist die kontrollierte Erzeugung spezifischer innerer Feinstrukturen eine notwendige Voraussetzung für das Auftreten entsprechender intrinsischer Materialeigenschaften. Ziel dieses Projektes ist die Herstellung von 1D Nanostrukturen aus ferroelektrischen Polymeren, sowie die Untersuchung von Strukturbildungsprozessen und der Polarisationsseigenschaften in diesen Objekten. Ferroelektrische Polymer-Nanoröhrchen und -stäbe bilden aufgrund ihrer piezoelektrischen Eigenschaften eine Materialklasse mit einem breiten Anwendungspotential, beispielsweise in der Sensorik und Aktorik. Ferroelektrische Polymere weisen eine Reihe von spezifischen Vorteilen auf: hohe chemische Beständigkeit, mechanische Stabilität, geringes Gewicht, toxikologische Unbedenklichkeit und einfache Verarbeitbarkeit. Hochgeordnete, dichte Anordnungen ferroelektrischer 1D Polymer-Nanostrukturen stellen ein Bauelement mit einer extrem hohen Dichte lokal schaltbarer Zustände und somit ein potentiell interessantes ferroelektrisches Speichermaterial dar. Im Rahmen des beantragten Projekts soll das im weiteren geschilderte Konzept zur Herstellung ferroelektrischer Nanoröhrchen und -Stäbe aus ferroelektrischen Polymeren auf Realisierbarkeit untersucht werden. Kristalline, polymerbasierte eindimensionale Nanostrukturen mit ferroelektrischen Eigenschaften wurden unseres Wissens außerhalb unserer Vorarbeiten bisher nicht beschrieben.

Ziel des beantragten Projektes ist aufbauend auf den unter 2.2.1 geschilderten Vorergebnissen die weitere Untersuchung und gezielte Manipulation der Strukturbildungsprozesse im Verlauf der Herstellung ferroelektrischer Nanoröhrchen und Nanostäbe aus PVDF und P(VDF-r-TrFE) sowie die anschließende Untersuchung der ferroelektrischen Polarisationsseigenschaften. Hierzu werden hochgeordnete, poröse Aluminiumoxid-Template mit Porendurchmessern von 25 bis 400 nm und Porentiefen bis zu 100 µm mit Schmelzen dieser Polymere benetzt. Anschließend werden die so erhaltenen Nanostrukturen in den Poren entweder in Anwesenheit oder Abwesenheit eines makroskopischen Oberflächenfilms unter Anwendung unterschiedlicher Temperaturprogramme kristallisiert. Gleichzeitig oder anschließend sollen die so erhaltenen 1D-Nanostrukturen durch Einwirkung eines elektrischen Feldes gepolt. Erfahrung mit experimentellen Aufbauten zur Realisierung der elektrischen Felder in dünnen Polymerfilmen ist aus anderen Projekten vorhanden.³⁴

E33. Geuß, M., Luo, Y., Göring, P., Hempel, E., Thurn-Albrecht, T., Rademann, K., Steinhart, M. & Gösele, U. in Vorbereitung

E34. Thurn-Albrecht, T., Schotter, J., Kästle, G. A., Emley, N., Russell, T. P., Tuominen, M. T., Shibauchi, T., Krusin-Elbaum, L. & Black, C. T. Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates, *Science*, 290, 2126-2129 (2000).

Dabei sollen insbesondere die folgenden Aspekte untersucht werden:

- Einfluß der Kristallisationsbedingungen (Temperaturprogramm, Stärke des Confinements, An- oder Abwesenheit eines die 1D-Nanostrukturen verbindenden Oberflächenfilms) auf die resultierende kristalline Textur und die ferroelektrischen Eigenschaften der Nanoröhrchen und –stäbe.
- Einfluß eines externen elektrischen Feldes während des Kristallisationsvorgangs auf die kristalline Textur und die elektrische Polarisation.
- Einfluß einer nachträglichen Polung im externen elektrischen Feld auf bereits kristallisierte Proben unterschiedlicher Textur im Hinblick auf die kristalline Orientierung und die elektrische Polarisation.

Strukturuntersuchungen an Ensembles templatgebundener parallel ausgerichteter Nanoröhrchen und –stäbe soll per Röntgenkleinwinkelstreuung und Röntgenweitwinkelstreuung erfolgen. Informationen über den Phasenübergang zwischen der ferroelektrischen, pseudohexagonalen Niedertemperaturphase sowie der paraelektrischen, hexagonalen Hochtemperaturphase sollen durch Dynamische Differentialkalorimetrie (DSC) an freien und im Templat befindlichen Nanostrukturen erhalten werden. Die Röntgenbeugungs- und DSC-Experimente sollen in enger Zusammenarbeit mit den Projekten NT2 und SN2 erfolgen, in deren Rahmen die Verwendung ähnlicher Charakterisierungsmethoden vorgesehen ist. Weiterhin sollen die makroskopische Polarisation als auch nach Möglichkeit die mikroskopische Polarisation mit Hilfe von PFM gemessen werden.

Arbeitsprogramm

Das mit dem Projekt verbundene Arbeitsprogramm ist im Folgenden nach methodischen und inhaltlichen Aspekten geschildert. Eine projektierte zeitliche Einordnung der Arbeitsschritte wird im Anschluss dargestellt.

Herstellung von hochgeordneten porösen Aluminiumoxidtemplaten

Selbstgeordnete poröse Aluminiumoxidmembranen sollen durch elektrochemisches Ätzen hergestellt werden. Geplant ist, Strukturen mit einem Porenabstand von 65, 100 und 500 nm und Porendurchmessern von 25-65 nm sowie von 180-400 nm zu verwenden. Die entsprechenden Techniken sind am MPI für Mikrostrukturphysik etabliert, müssen aber von dem im Rahmen des Projektes einzustellenden Doktoranden zunächst erlernt werden.

Herstellung von Nanoröhrchen und –stäben aus PVDF und P(VDF-r-TrFE)

Die Nanoröhrchen und –stäbe aus PVDF und P(VDF-r-TrFE) sollen durch Benetzung der Template mit den entsprechenden Polymerschmelzen hergestellt werden. Hierzu werden die Template in einer Argon-Atmosphäre in Präzisionsöfen auf Temperaturen oberhalb der Schmelztemperaturen der verwendeten Polymere erhitzt und das Polymer auf den Templaten aufgeschmolzen. Anschließend erfolgt durch die Anwendung eines entsprechenden Temperaturprofils isotherme oder nicht-isotherme Kristallisation.

Thermische Analyse mittels Dynamischer Differentialkalorimetrie (DSC)

Eine erste Versuchsreihe beinhaltet die Untersuchung der Kristallisation und des Curie-Überganges von PVDF- und P(VDF-r-TrFE)-Nanostrukturen in den Templatporen. Entsprechende

Nanostrukturierte Template (NT)

Probenpräparationstechniken wurden im Rahmen der Vorarbeiten entwickelt. Hierzu werden Template mit den Polymeren benetzt. Dann werden Scheibchen aus den Templaten ausgeschnitten, deren Größe der Grundfläche der DSC-Pfännchen entspricht. Es sollen sowohl Proben mit einem makroskopischen Oberflächenfilm in Verbindung mit den Nanostrukturen untersucht werden, als auch solche mit isolierten Nanostrukturen in den Poren. Durch Programmierung entsprechender Temperaturprofile kann sowohl isotherme Kristallisation bei verschiedenen Temperaturen als auch nicht-isotherme Kristallisation bei verschiedenen Kühlraten an ein und derselben Probe untersucht werden.

Ergänzende Versuchsreihen umfassen Messungen an Pulvern der Nanostrukturen nach Entfernen des Templates. Dazu werden die Nanostrukturen zunächst in An- oder Abwesenheit eines Oberflächenfilmes isotherm oder nicht-isotherm kristallisiert und anschließend der Oberflächenfilm entfernt. Dann wird das Templat mit verdünnter Lauge selektiv weggeätzt. Nach einer Aufreinigung werden die Nanostrukturen in Form einer Suspension in DSC-Pfännchen überführt. Nach der vollständigen Verdampfung des Lösungsmittels liefert der erste Heiz-Scan charakteristische Informationen über die Probe.

Beide Versuchsreihen sind komplementär: An Nanostrukturen in den Templatporen können komplexe Versuchsreihen mit mehreren sukzessiven Heiz- und Kühlzyklen durchgeführt werden. Im Falle der freigeätzten Nanostrukturen können gemessene Übergänge quantitativ ausgewertet werden, da das Signal-Rausch-Verhältnis besser ist und die Scans nicht durch das Templatmaterial verfälscht werden.

Röntgenklein- und weitwinkelstreuung

Die äußere Gestalt, kristalline Textur und Kristallinität von makroskopischen Ensembles der Nanoröhrchen und Nanostäbe soll mittels Röntgenstreuung im Klein- und Weitwinkelbereich erfolgen. Geeignete Geräte stehen an der Universität Halle und am MPI für Mikrostrukturphysik zur Verfügung. Entsprechende Experimente wurden teilweise bereits im Rahmen anderer Projekte durchgeführt und die Resultate veröffentlicht,^{22,23,25} so dass hinsichtlich der Probenpräparation etablierte Techniken zur Verfügung stehen. Geplant ist, Untersuchungen an in den templatgebundenen Nanostrukturen, die daher auf makroskopischer Ebene parallel angeordnet sind, sowohl in Reflexion als auch in Transmission durchzuführen. Um Texturen zu analysieren und Verteilungen der Kristallorientierungen zu erhalten, planen wir unter anderem, Ψ -Scans in Reflexion durchzuführen, in deren Verlauf Θ (Probe) und 2Θ (Detektor) fixiert sind und die Probe um eine Achse verkippt wird, die der Schnittlinie zwischen Probenoberfläche und Streuebene entspricht. Damit kann eine Verteilung der Kristallorientierungen mit den bei Reflexionsmessungen an dünnen Proben erzielbaren hohen Streuintensitäten gemessen werden.

Anwendung externer elektrischer Felder während und nach der Kristallisation auf die Textur und elektrische Polarisation

Wie bereits dargestellt, lässt sich durch geeignete Wahl der Kristallisationsbedingungen in makroskopischen Ensembles aus den 1D-Nanostrukturen per Selbstorganisation eine einheitliche Textur erzeugen. Die aus der Literatur bekannten Modelle für die Polung von P(VDF-r-TrFE)¹⁵ legen nahe, dass eine einheitliche elektrische Polung der Nanostrukturen während oder nach der Kristallisation möglich ist. Die Präparation ferroelektrischer, nanostrukturierter Filme, von Ensembles paralleler ferroelektrischer Röhrchen und Stäbe sowie einzelner ferroelektrischer Nanostäbchen und –röhrchen scheint durchführbar. Das Polarisationsverhalten dieser Objekte bietet im Detail eine Fülle von Fragen, die im Rahmen des Projektes untersucht werden sollen:

- Präparation einheitlich gepolter 1D-Nanostrukturen aus P(VDF-r-TrFE) Copolymeren
- Präparation ferroelektrischer 1D-Nanostrukturen aus PVDF (feldinduzierte β -Phase)
- Einfluß elektrischer Felder auf die Kristallstruktur und Morphologie

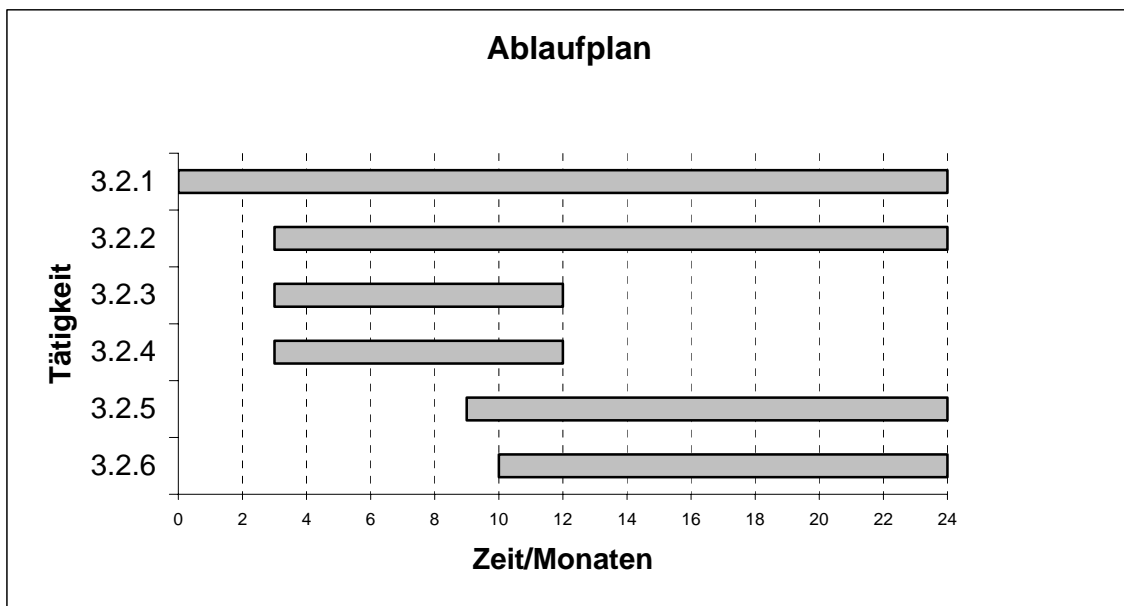
Nanostrukturierte Template (NT)

- Einfluß des Confinements auf die ferroelektrischen Kenndaten (Domänengrößen, Koerzitivfelder, Sättigungspolarisationen)
- Makroskopisches und mikroskopisches Polarisationsverhalten (Wechselwirkung zwischen einzelnen ferroelektrischen Elementen im templatgebundenen Array)

Untersuchung der lokalen Polarisation und Domänenstruktur mittels Piezoresponse Force Mikroskopie (PFM) an einzelnen Nanostrukturen

Einzelne Nanoröhrchen und Nanodrähte sollen mittels PFM untersucht werden. Zur Untersuchung isolierter Nanostrukturen werden diese in Form einer Suspension auf ein geeignetes Substrat, z.B. ein goldbeschichtetes Glasplättchen, aufgetropft. Anschließend wird der inverse piezoelektrische Effekt *in-plane* (in Richtung der Längsachse der Nanostrukturen) und *out-of-plane* (in Richtung der Substrat-Normalen) gemessen. Durch Kontrollmessungen (Kraftmodulationskontrast) soll sichergestellt werden, dass tatsächlich ferroelektrische Domänen dargestellt werden. Weiterhin soll die lokale Polung von Nanostrukturen im 100 nm-Bereich erfolgen, indem lokal Felder mit hoher Feldstärke (höher als die Koerzitivfeldstärke) angelegt werden. Es ist geplant, sowohl vor als auch nach der Polung Hysteresekurven zu messen. Erste Voruntersuchungen (s. Abb. 2) zeigen die prinzipielle Machbarkeit der entsprechenden Experimente. Mikroskopische Untersuchungen an templatgebundenen Nanostrukturen sind ebenfalls von hohem Interesse und sollten als ein weiterer Punkt im Rahmen des Projekts angegangen werden.

Projektierter zeitlicher Ablauf



4. Beantragte Mittel

Personalbedarf (Universität Halle)

1 Doktorandenstelle

1 Wissenschaftliche Hilfskraft (2006: 1500€; 2007: 1000 € 2008: 500€)

Verbrauchsmittel (Universität Halle)

Verbrauchsmittel (Probenmaterialien, Schutzgas, Chemikalien, AFM-Spitzen): 5000 €pro Jahr

Reisen

Reisemittel (2 nationale Tagungen, eine internationale Tagung): 2000 €pro Jahr

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

Zusammensetzung der Arbeitsgruppen

Universität Halle

Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht, Fachgruppenleiter

Dr. Klaus Schröter, wissenschaftlicher Mitarbeiter, Finanzierung durch Land

Katrin Herfurt, Laborantin, Finanzierung durch Land

Dr. Elke Hempel, wissenschaftliche Mitarbeiterin, Drittmittelfinanzierung

N. N., Doktorand

N. N., Hilfskraft

N. N., Dipl./Masterstudent

MPI Halle

Dr. Martin Steinhart, Gruppenleiter

Dr. Xin Chen, Postdoc, Drittmittelfinanzierung

Dipl.-Ing. Danilo Zschech, Doktorand, Finanzierung durch MPG

Dipl.-Ing. Lili Zhao, Doktorand, Finanzierung durch MPG

Dipl.-Ing. Kathrin Schwirn, Doktorand, Finanzierung durch MPG

Dipl.-Phys. Johannes Hohlbein, Doktorand, Drittmittelfinanzierung

Kornelia Sklarek, Technische Angestellte, Finanzierung durch MPG

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb des Exzellenzclusters

- Dr. Aránzazu del Campo; Prof. Eduard Arzt (MPI für Metallforschung, Stuttgart): Bioinspirierte Haftstrukturen, Oberflächenfunktionalisierung
- Prof. Joachim H. Wendorff (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg): Wetting, eindimensionale Polymer- und Flüssigkristallnanostrukturen
- Prof. Ralf. B. Wehrspohn (Fachbereich Physik, Universität Paderborn): Wetting, Nanophotonik

Auslandsbezug

Es existieren keine für das beantragte Projekt relevanten Kooperationen mit ausländischen Partnern

Apparative Ausstattung

MPI Halle: Apparatur zum elektrochemischen Ätzen von selbstgeordnetem porösen Aluminiumoxid, Präzisionsöfen für Templatbenetzung, Röntgenweitwinkelstreuung, Apparatur für *Piezoresponse Force Microscopy*

Universität Halle: Apparatur zur Kleinwinkelstreuung, Differentialkalorimeter (DSC 7, Pyris von Perkin Elmer), Apparatur zur zeitabhängigen Untersuchung kleiner Ströme (Polarisationsmessgerät)

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

Es handelt sich um ein gemeinsames Projekt von Arbeitsgruppen aus dem Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität und aus dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, in dem deren komplementäre Expertisen (Polymerphysik sowie Synthese und Charakterisierung eindimensionaler Nanostrukturen) gebündelt werden. Die Arbeitsgruppe experimentelle Polymerphysik ist zusätzlich mit Projekten im Sonderforschungsbereich 418 vertreten. Das MPI ist wiederum in das SPP 1165 „Nanodrähte und Nanoröhren“ eingebunden.

Das beantragte Projekt ordnet sich in den Forschungsschwerpunkt ‚Nanostrukturierte Template‘ ein, zudem existieren starke Bezüge zum Schwerpunkt ‚Selbstorganisierte Nanostrukturen‘ (SN) und ‚Oxidische Nanostrukturen‘ (ON). Poröses Aluminium wird in mehreren Projekten im Cluster als Templatmaterial verwendet. Besonders starke Bezüge bestehen zu den Projekten NT2 (Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten amorpher Arzneimittel in nanostrukturierten Wirtssystemen) und SN2 (nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien), innerhalb derer ebenfalls Kristallisationsvorgänge in 2D-Confinement untersucht werden. Zusammenarbeit mit weiteren Gruppen des Fachbereichs Physik und des MPI, die auf dem Gebiet ferroelektrischer Materialien tätig sind (ON2, ON4) wird angestrebt.

Die im Rahmen dieses Projektes vorgesehene Doktorandenstelle soll in die „International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures“ integriert werden. Weiterhin existieren Bezüge zum Studiengang „Applied Polymer Science“, in den beide Antragsteller als Dozenten eingebunden sind. Im Rahmen des beantragten Projektes können sowohl Laborprojekte/Forschungspraktika als auch Master/Diplom-Arbeiten vergeben werden.

7. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

Thomas Thurn-Albrecht
Halle, im Januar 2006

Martin Steinhart

Teilprojekt NT5

„Nanosphere Lithography geordneter Metall-Nanostrukturen“

Projektleiter:

Bodo Fuhrmann, Hartmut S. Leipner
Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien.

1. Allgemeine Angaben

1.1 Antragsteller

Bodo Fuhrmann, Dr.
wissenschaftlicher Mitarbeiter
geb. 18.05.1963, deutsch
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften
Hoher Weg 8
Tel.: +49 345 5525377 Fax: +49 345 5527212
email: bodo.fuhrmann@cmat.uni-halle.de
privat: Ringstraße 15, 06179 Zscherben
Tel.: +49 345 2906693

Hartmut S. Leipner, PD Dr.
wissenschaftlicher Koordinator/ Geschäftsführer
geb. 06.10.1958, deutsch
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Interdisziplinäres Zentrum für Materialwissenschaften
Hoher Weg 8
Tel.: +49 345 5525453 Fax: +49 345 5527212
email: hartmut.leipner@cmat.uni-halle.de
privat: Harzgeroder Straße 44, 06124 Halle
Tel.: +49 345 6887544

1.2 Thema

Nanosphere Lithography geordneter Metall-Nanostrukturen

1.3 Kennwort

Nanosphere Lithography

1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Materialwissenschaften, Nanolithographie

1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

01.07.2005 bis 30.6.2009

1.6 Antragszeitraum

01.07.2006-30.06.2008

1.7 Datum der bisherigen Bewilligung

Gefördert seit 01.07.2005

1.8 Zusammenfassung

Metall-Nanopartikel (Metallcluster) besitzen eine Reihe von Eigenschaften, die eine breit gefächerte Anwendung im Bereich der Nanotechnologie eröffnen. Abhängig von Material, Größe und Form zeigen einzelne oder in Arrays regelmäßig angeordnete Metall-Nanopartikel einerseits selbst spezifische optische Effekte, andererseits sind diese Effekte sensitiv auf die unmittelbare Umgebung der Partikel, was z.B. den Aufbau optischer Chemo-, Gas- oder Biosensoren ermöglicht. Bei der Herstellung von Halbleiternanodrähten mittels unterschiedlicher Prozesse werden Metall-Nanopartikel als Aktivator bzw. Katalysator eingesetzt, wobei die Position auf dem Substrat und der Durchmesser der Drähte durch die Metall-Nanopartikel bestimmt werden. Weiterhin lassen sich Metall-Nanopartikel als Ätzmaske zur Herstellung von im nm-Maßstab strukturierten Oberflächen unterschiedlichster Materialien, z.B. zur Herstellung von Stempeln für die Nanoimprint-Lithographie einsetzen. Schwerpunkt des Projektes ist die Ausarbeitung und Optimierung von Prozessen mittels einer alternativen, auf der Herstellung kolloidaler Masken durch Selbstanordnung basierenden Lithographietechnik (Nanosphere Lithography) zur Erzeugung geordneter Arrays von Metall-Nanopartikeln auf verschiedenen Substratoberflächen mit dem Ziel, Größe, Form und Abstand der Partikel im Hinblick auf die o.g. Anwendungen gezielt einstellen zu können.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Motiviert durch die physikalischen Grenzen der optischen Lithographie sowie häufiger Nichtverfügbarkeit adäquater nm-skaliger Lithographieverfahren, wie z.B. Elektronenstrahl-lithographie setzte in den letzten 10 Jahren die Entwicklung einer Reihe alternativer Lithographietechniken im Bereich der Forschung und Entwicklung auf dem Gebiet der Nanotechnologie ein.¹ Eine dieser Techniken ist die Nanosphere-Lithography (NSL), bei welcher durch Selbstanordnung hergestellte, hexagonal dicht gepackte Einfach- oder Doppelschichten monodisperser sphärischer Nanopartikel als Lithographiemaske verwendet werden. Die Selbstordnung derartiger Partikel wurde bereits vor ca. 100 Jahren beobachtet.² Fischer und Zingsheim³ sowie Deckman und

1 Sotomayor Torres, C.M. ed. *Alternative Lithography*, Kluwer Acad./Plenum Publ. 2003

2 Perrin, J.: *J. Ann. Chim. Phys* **18**, 1909,1

3 Fischer, U. C.; Zingsheim, H.P. *J. Vac.Sci.Technol.* **19** 1981, 881-885

Dunsmuir⁴ schlugen erstmals die Verwendung solcher geordneten Schichten als Lithographiemaske vor. Hulteen et al.⁵ prägten den Begriff Nanosphere-Lithography.

Für die Schichtherstellung werden meist, heute kommerziell verfügbare Suspensionen monodisperser Polystyren- (PS), seltener SiO₂-Partikel, verwendet.

Zur Erzeugung der geordneten Partikelschichten sind in der Literatur entsprechend der verwendeten Substrate, abzuscheidenden Materialien und verwendeten monodispersen Partikel verschiedene Verfahren beschrieben. Diese lassen sich grundsätzlich in drei Gruppen einteilen:

- Trocknungsverfahren
- Langmuir-Blodgett-Techniken
- elektrophoretische Verfahren

Bei den in der Literatur hauptsächlich angewendeten Trocknungsverfahren wird die Partikelsuspension auf das Substrat aufgebracht und das Lösungsmittel verdampft. Denkov et al.⁶ untersuchten den Einfluß von Partikelgröße, Partikelkonzentration, Elektrolytkonzentration, Wasserverdampfungsrate sowie Tensiden. Im Resultat zeigt sich, dass im Gegensatz zur Entstehung dreidimensionaler kolloidaler Kristalle bei zweidimensionalen Kristallen elektrostatische Wechselwirkungen nicht die alleinige Triebkraft sein können. Es wird vielmehr ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen. In einem ersten Schritt werden die Partikel durch die durch Verdunstung immer dünner werdende Flüssigkeitsschicht an die Oberfläche gedrückt, an den nun teilweise in den Flüssigkeitsfilm getauchten Partikeln entstehen attraktive Kapillarkräfte⁷, die zur Ordnung eines Keimes führen. In einem zweiten Schritt lagern sich weitere Partikel durch gerichtete Bewegung am Keim an. Dies wird einerseits verursacht durch die oben genannten Kapillarkräfte, aber im Wesentlichen durch einen konvektiven Wasserfluss, verursacht durch den aufgrund des geringeren Volumenanteils an Wasser an den Stellen der Keimbildung bei gleicher Verdunstungsrate über der Wasseroberfläche entstehenden hydrostatischen Drucks. Dieser Effekt wird auf verschiedene Art genutzt. Denkov et al. verwendeten für ihre Untersuchungen eine spezielle Trocknungszelle, die Keimbildung kann auch durch Schrägstellen der Substrate⁸ oder wie häufig verwendet durch spin coating erreicht werden. Das Trocknungsverfahren ist bezüglich der minimalen Partikelgröße auf ca. 100nm limitiert. Ursache dafür ist das Aufreißen eines eine Oberfläche benetzenden Wasserfilms, wenn dessen Dicke in der Größenordnung von 100nm gelangt⁸. Eine große Rolle spielen die Eigenschaften des Substrates und der verwendeten Partikel. Beide müssen eine Oberflächenladung gleicher Polarität haben, um im dünnen Wasserfilm die zur Selbstanordnung notwendige Beweglichkeit durch elektrostatische Abstoßung zu gewährleisten. Gegenüber der Substratoberfläche entgegengesetzt geladene Partikel werden momentan durch elektrostatische Anziehung auf deren Oberfläche fixiert und bilden so ungeordnete Schichten heraus. Bei Verwendung wässriger Suspensionen kommen wegen der Benetzbarkeit nur hydrophile Substrate, z.B. Si oder Glas in Frage.

Elektrophoretische Verfahren nutzen die gerichtete Bewegung geladener Partikel im elektrischen Feld zu deren Selbstanordnung aus^{9,10}, haben in der Anwendungspraxis jedoch kaum Bedeutung erlangt. Es lassen sich jedoch auch Partikel mit Durchmessern <100nm ordnen.

Bei der Langmuir-Blodgett-Technik werden die Partikel auf eine Phasengrenzfläche (gas/flüssig oder flüssig/flüssig) aufgebracht, wo sich die geordneten Einfachschichten unter Einwirkung externer Kräfte, z.B. durch Verkleinerung der Oberfläche, bilden, die dann durch Verdunsten des Lösungsmittels oder durch Eintauchen des Substrates auf dasselbe übertragen werden.

4 Deckman, H.; Dunsmuir, J. *Appl. Phys. Lett.* **41** 1982, 377-379

5 Hulteen, J. C.; Van Duyne, R. P.: *J. Vac. Sci. Technol. A* **13**(3) 1995, 1553-1558

6 Denkov, N.D. et al. *Langmuir* **8**, 1992, 3183-3190

7 Kralchevsky, P.A., Nagayama, K.: *Langmuir* **10**, 1994, 23-26

8 Burmeister, F. et al.: *Appl. Surf. Sci.* **144-145**, 1999, 461-466

9 Giersig, M., Mulvaney, P.: *Langmuir* **9**, 1993, 3408-3413

10 Böhmer, M.: *Langmuir* **12**, 1996, 5747-5750

Um bei dem Trocknungsverfahren die Beschränkung auf hydrophile Substrate zu umgehen, führten Burmeister et al.⁸ eine Maskentransfertechnik ein, bei welcher die Kolloidmaske zunächst auf einem hydrophilen Substrat erzeugt, anschließend durch Bedampfung mit einer ca. 50nm dicken Goldschicht stabilisiert, durch Eintauchen in Wasser zunächst auf die Wasseroberfläche und schließlich auf ein Substrat mit hydrophober Oberfläche übertragen wird.

Die NSL wird in der Literatur zur Herstellung regelmäßig strukturierter Schichten für verschiedene Anwendungen benutzt, z.B. zur Herstellung von:

- geordneten Metallnanopartikelarrays als Template für das Wachstum von Nanodrähten¹¹,
- Oberflächen mit gezielt einstellbaren Eigenschaften, z.B. superhydrophoben Oberflächen¹²,
- Sensoren auf der Basis der Anregung von lokalen Oberflächen-Plasmonenresonanzen¹³,
- Herstellung ferroelektrischer¹⁴ und ferromagnetischer¹⁵ Nanostrukturen.

Die Anwendung der Nanosphere Lithography zur Strukturierung für die Herstellung von Stempeln für die Nanoimprint-Lithographie ist nach unserem Kenntnisstand lediglich von einer Gruppe beschrieben worden¹⁶.

In einigen Arbeiten ist gezeigt worden, dass sich durch Variation der geometrischen Anordnung¹⁷ bei, sowie Bewegung der Probe während der Metallabscheidung und Modifizierung der Partikelmaske durch thermische Behandlung¹⁸, sequentielle Abscheidung mehrerer Materialien mittels NSL auch komplexere bzw. Hetero-Strukturen herstellen lassen.

2.2 Eigene Vorarbeiten

Die Arbeiten zur Einführung der Nanosphere Lithography begannen am IZM 08/2004, finanziert durch Haushaltsmittel, zunächst mit der konkreten Zielsetzung der Herstellung von geordneten Goldpartikelarrays für das Wachstum von Si-Nanodrähten in Kooperation mit dem MPI Halle (AG P. Werner, Projekt NW2).

Abbildung 2.1 zeigt zunächst das Prinzip der NSL im Querschnitt. Im ersten Schritt wird auf dem Substrat eine hexagonal dicht gepackte Einfach- oder Doppelschicht monodisperser Partikel erzeugt (a), mit dieser als Maske dienenden Schicht wird in einem zweiten Schritt (b) auf dem Substrat z.B. durch Bedampfen die strukturierte Schicht erzeugt, im letzten Schritt (c) werden, ähnlich einem Lift-Off-Prozeß die Partikel von der Substratoberfläche entfernt, es verbleibt die strukturierte Schicht auf der Substratoberfläche.

11 Huang, Z.P. et al. *Appl. Phys. Lett.* **82**(3), 2003,460-462

12 Shiu, J.-Y.: *Chem. Mater.* **16** (4), 2004, 561-564

13 Haes, A.J. et al.: *Nano Lett.* **4**(6), 2004, 1029-1034

14 Ma, W. et al. *Small* **1**(8-9), 2005, 837-841

15 Sort, J. et al. *J.Appl.Phys.* **95**(11), 2004, 7516-7518

16 Kuo, C.-W.: *Adv. Mat.* **15**(13), 2003, 1065-1068

17 Haynes, C.L. et al. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2002, 1898-1902

18 Kosiorek, A. et al.: *small* **1**(4), 2005, 439-444

Nanostrukturierte Template (NT)

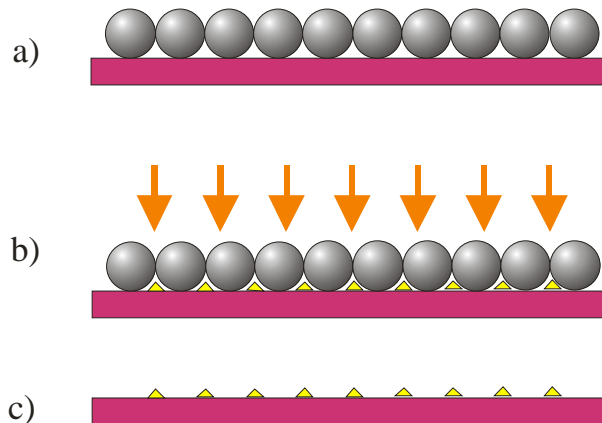


Abb.2.1: NSL Prinzip

- Abscheidung einer geordneten Schicht monodisperser Partikel auf dem Substrat
- Verwendung der geordneten Schicht als Maske zur Strukturierung des Substrats
- Entfernen der Partikel

In Abbildung 2.2 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichtstrukturen für die Prozessierung durch Einfach (a) bzw. Doppelschichten (b) dargestellt.

Die Partikelmasken wurden mittels spin coating hergestellt. Durch Variation der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration der Partikelsuspension lassen sich Einfach- und Doppelschichten erzeugen. In Übereinstimmung mit anderen Arbeiten wurde gefunden, dass das spin coating zur Erzeugung geordneter Einfach- und Doppelschichten nur im Bereich des Kugeldurchmessers von etwa 300-800nm einsetzbar ist. Bei größeren Durchmessern wird keine vollständige Benetzung der Substrate erreicht. Bei kleineren Kugeldurchmessern erhält man dagegen Mehrfachschichten.

Abbildung 2.2 zeigt SEM-Bilder von durch thermische Bedampfung erhaltener strukturierter Goldschichten (Einfachschicht Abb. 2.2a, Doppelschicht Abb. 2.2b). Durch einen Tempersschritt erhält man aus den dreiecksförmigen Partikeln, wie sie bei Bedampfung durch Einfachschichten entstehen, halbkugelförmige Goldpartikel (Abb. 2.2c).

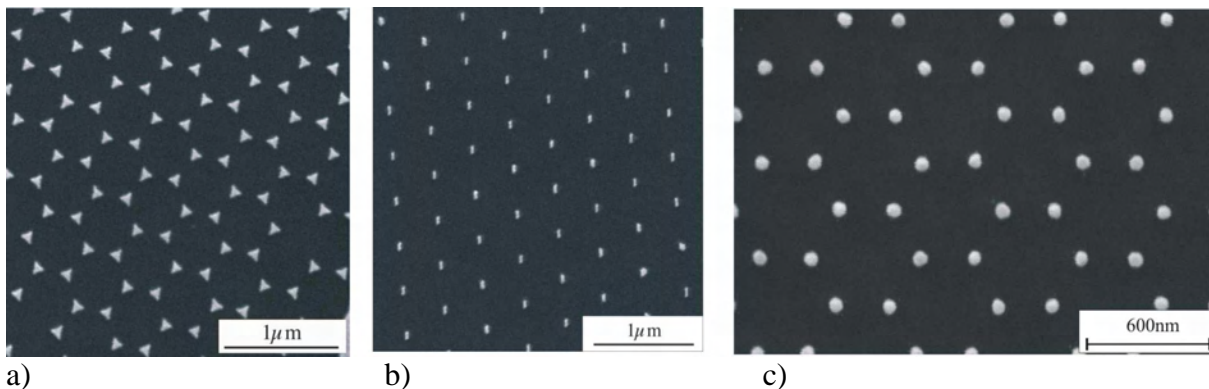
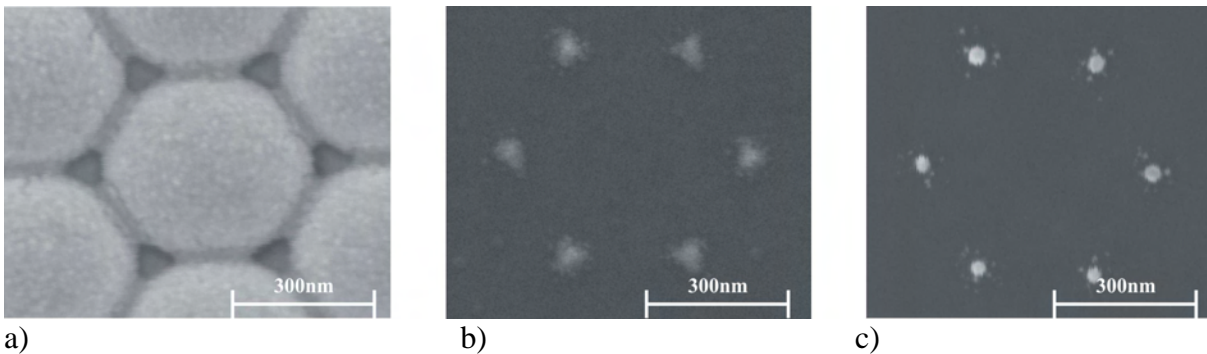


Abb. 2.2: SEM-Aufnahmen von strukturierten Goldschichten, erhalten durch thermische Bedampfung durch Einfachschichten a), und Doppelschichten b) monodisperser PS-Partikel (Durchmesser 488nm) sowie c) nach Temperung (530°C) von Einfachschichtstrukturen.

Um die Einschränkung der Verwendung von hydrophilen Substraten zu umgehen, wurde in Vorversuchen eine Technik zur Maskenübertragung in Anlehnung an [19] eingesetzt. Dazu werden die Partikelmasken zunächst auf Si-Substraten hergestellt. In einem ersten Bedampfungsschritt

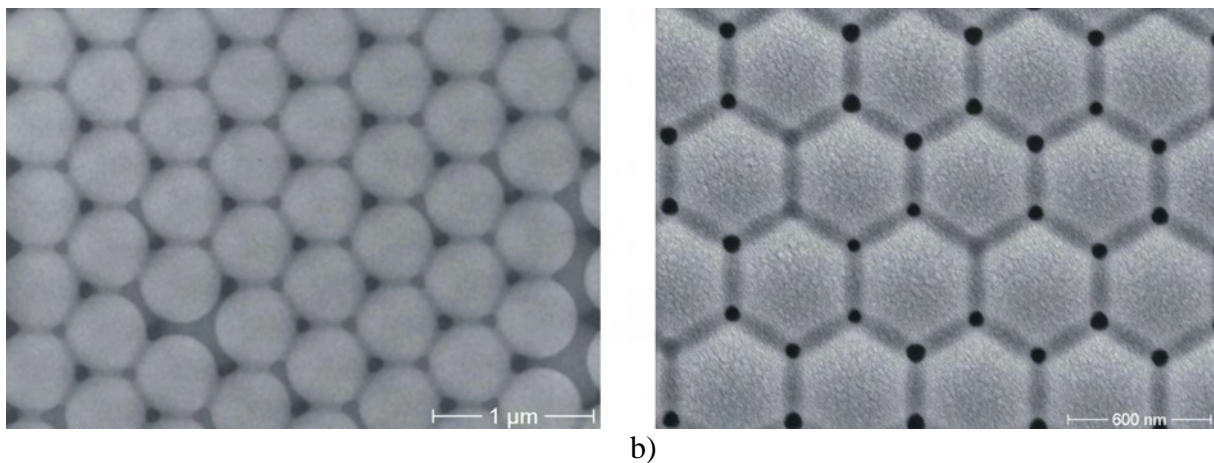
Nanostrukturierte Template (NT)

werden diese mit einer Goldschicht von ca. 50nm fixiert, durch Eintauchen auf eine Wasseroberfläche übertragen und anschließend auf das gewünschte Substrat aufgebracht.



a) SEM Aufnahme einer übertragenen, mit Gold fixierten Partikelmaske,
b) erhaltene strukturierte Goldschicht nach Bedampfung,
c) nach Temperung.

Abb. 2.3a zeigt die SEM-Aufnahme einer mittels einer Goldschicht fixierten und anschließend auf ein zweites Substrat übertragenen Maske, 2.3b und 2.3c mittels dieser Maske hergestellte strukturierte Goldschichten vor und nach einem Temperschnitt. Neben der Einsatzmöglichkeit nahezu beliebiger Substrate bietet diese Technik die Möglichkeit, durch Variation der Schichtdicke der Fixierschicht die Größe der Öffnungen (in Abb.2.3a deutlich zu erkennen) entsprechend der gewünschten Partikelgröße einzustellen. Die Goldpartikel in Abb. 2.3c nach Bedampfung durch die übertragene Maske haben einen mittleren Durchmesser von 30nm gegenüber 80nm bei der herkömmlichen Technik (Abb.2.2c). Allerdings haben die Öffnungen der stabilisierten Maske weiterhin die Dreiecksform (Abb.2.3b), so dass erst durch Tempern kugelförmige Metall-Nanopartikel erhalten werden (Abb. 2.3c).



a) Getemperte Doppelschicht monodisperser PS-Partikel 508nm
b) Durch Behandlung in CH_2Cl_2 -Dampf verschmolzene Einzelschicht von PS-Partikeln mit deutlich verringertem Durchmesser der Öffnungen zwischen den Partikeln

Neben der soeben beschriebenen Methode lassen sich die Kolloidmasken auch durch andere Methoden modifizieren. Durch Tempern unterhalb deren Glastemperatur lassen sich die PS Partikel miteinander verschmelzen, was je nach Dauer und Höhe der Temperatur zu einer mehr oder weniger deutlichen Einengung der Öffnungen zwischen den Partikeln, bis hin zum Verschluss führt. Gleichzeitig nehmen die Öffnungen mehr und mehr eine Kreisform an. (Abb. 2.4a) Ähnliches wird durch Behandlung der Maske in geeigneten Lösungsmitteldämpfen erreicht. In

Vorexperimenten konnte gezeigt werden, dass sich PS-Partikel in CH_2Cl_2 -Dampf anlösen und verschmelzen lassen (Abb. 2.4b). Ein Vorteil letzterer Methode ist, dass Masken auf temperaturempfindlichen Substraten modifiziert werden können.

Wie in Abschnitt 2.1 erwähnt, lassen sich durch Variation der geometrischen Anordnung während der Metallabscheidung auch komplexere Strukturen mittels Nanosphere Lithography erzeugen²⁰. In einem Vorversuch konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, z.B. durch Bedampfung unter schrägem Einfall bei gleichzeitiger Rotation der Probe Goldringe herzustellen. Die Abbildung links unten auf dem Deckblatt zeigt auf diese Art unter Verwendung einer Einfachschicht von 780nm PS-Partikeln als Maske hergestellte Goldringe auf Silizium.

Schon sehr frühzeitig erfolgte parallel zur Einführung der Nanosphere Lithography deren Anwendung zur Strukturierung von Substraten als Kooperationsleistung für verschiedene Partner. So wurden in der Arbeitsgruppe M. Zacharias am MPI Halle auf GaN-beschichtetem Silizium geordnete ZnO Nanodrähte epitaktisch gezüchtet. Als Wachstumsaktivator diente eine strukturierte Goldschicht, hergestellt durch thermische Bedampfung unter Verwendung einer Doppelschicht von 488nm PS-Partikeln als Maske^{[E3],[E6]}.

In einer weiteren Kooperation mit dem IOM Leipzig, AG E. Schubert, wurden mittels Abscheidung von Silizium durch Sputtern unter streifendem Einfall geordnete, spiralförmige amorphe Si-Nanodrähte gezüchtet, wobei in diesem Falle die Topographie der strukturierten Goldschicht, hergestellt durch Sputterabscheidung durch eine Einfachschicht von PS-Partikeln für die Züchtung entscheidend ist. Das Bild unten rechts auf dem Deckblatt zeigt die geordneten spiralförmigen Drähte im Querschnitt.

Weiterhin wurden zur Herstellung von GaAs-Nanodrähten mittels MOVPE für die Arbeitsgruppe Gottschalch, Universität Leipzig, GaAs($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$)As mit Goldstrukturen beschichtet. Ein geordnetes Wachstum konnte wegen der mit der Substrattemperatur zunehmenden Mobilität der Goldpartikeln auf der Substratoberfläche bis zum jetzigen Zeitpunkt noch nicht erreicht werden.

In Kooperation mit der AG P.Werner (Projekt NW2), MPI Halle konnte erstmals demonstriert werden, dass es möglich ist, mittels Molekularstrahlepitaxie geordnete Si Nanodrähte zu züchten^[E5].

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Ausgehend vom derzeit im Abschnitt 3 beschriebenen erreichten Stand der Anwendung der NSL werden mit dem Projekt, vor allem auch im Hinblick auf optische Anwendungen, die Herstellung von Stempeln für die Nanoimprint Lithographie sowie Templatherstellung für das Nanodrahtwachstum mehrere Ziele verfolgt:

Ein Schwerpunkt des Projektes ist die Weiterentwicklung der Technik zur Herstellung der Partikelmasken. Derzeit liegt die Größenordnung der linearen Abmessungen einkristalliner Bereiche bei mittels der bislang angewendeten spin coating Technik hergestellten Masken im Bereich 20-100 μm für Durchmesser der PS Partikel im Bereich von ca. 300 nm bis 800 nm. Ziel ist einerseits, die Größe der defektfreien, einkristallinen Bereiche zu vergrößern und alternative Techniken zur Herstellung von Partikelmasken <300nm und >800nm zu etablieren. In der Literatur gibt es dazu verschiedene Ansätze^{13,14}.

Die hergestellten Masken sollen im Weiteren durch Prozesse wie Beschichten, Tempern, Behandeln in Lösungsmitteldämpfen oder Ätzen und deren Kombination gezielt modifiziert werden, um einerseits diese zu zum Übertragen auf andere Substrate zu stabilisieren und um bei der nachfolgenden Metallbedampfung das voneinander unabhängige Einstellen von Partikeldurchmesser und -abstand oder z.B. die Herstellung von Schichten mit Lochstrukturen zu

20 Kosiorek, A. et al.: *Nano Lett.* 4(7), 2004 , 1359-1363

ermöglichen. Dies erlaubt z.B. beim Nanodrahtwachstum die gezielte Variation des durch die Größe der Goldpartikel bestimmten Nanodrahtdurchmessers bei unverändertem Abstand der Drähte. Geplant ist, Partikeldurchmesser von 10 nm zu erreichen.

Untersuchungen an einzelnen Objekten wie Metallnanopartikel selbst, daran gebundene Moleküle sowie Nanodrähte werden häufig durch z.B. begrenzte Ortsauflösung der Messtechnik oder aufgrund durch die räumliche Nähe benachbarter Objekte bedingte Wechselwirkungen erschwert. Abhilfe schafft die Anordnung der nm großen Metallpartikel in Abständen im μm Maßstab, was mit Hilfe der Maskentransfertechnik realisiert werden soll.

Im Hinblick auf die Herstellung von Stempeln für die Nanoimprint-Lithographie sowie zur Verwendung alternativer Katalysatormaterialien für die Züchtung von Nanodrähten ist die Herstellung geordneter Metall-Nanopartikel-Arrays auch von anderen Metallen wie z.B. Cr, Ni, In, Zn, Pt, Ag geplant.

3.2 Arbeitsprogramm

A) Optimierung der Maskenherstellung

Die großflächige Herstellung von Kolloidmasken sowie die Verringerung der Defektkonzentration für Partikeldurchmesser im Bereich zwischen ca. 100 nm und $2\mu\text{m}$ als Voraussetzung zur Realisierung der weiteren Punkte im Arbeitsprogramm ist ein Schwerpunkt des Arbeitsprogrammes. Neben der bereits für den Größenbereich 300 -800 nm etablierten Methode des spin coatings sollen Langmuir-Blodgett-Techniken sowie alternative Trocknungsverfahren zur Maskenherstellung getestet werden.

Zur Optimierung der Maskenherstellung gibt es verschiedene Ansätze. Einen entscheidenden Einfluß auf die Qualität der hergestellten Kolloidmasken hat die Größenverteilung der verwendeten Teilchen. Dies betrifft sowohl die Größe der einkristallinen Bereiche, als auch die Größenverteilung der nachfolgend hergestellten Metallpartikel. Abb. 3.1 zeigt einen einkristallinen Bereich von Goldstrukturen auf Silizium, hergestellt mit einer Maske von 600nm PS-Partikeln mit einer Vielzahl von Defekten, hervorgerufen durch größere oder kleinere Partikel. Hauptursache für Liniendefekte ist die Schrumpfung der Partikel während des Eintrocknens der Maske. Diesbezüglich soll die Maskenherstellung alternativ auch auf flüssigen Substraten durchgeführt werden.

Die qualitative Charakterisierung sowie die quantitative Bestimmung der Größe der einkristallinen Bereiche sowie der Defektdichte der jeweils hergestellten Masken soll mittels Licht- und Rasterelektronenmikroskopie sowie Bildauswertung erfolgen.

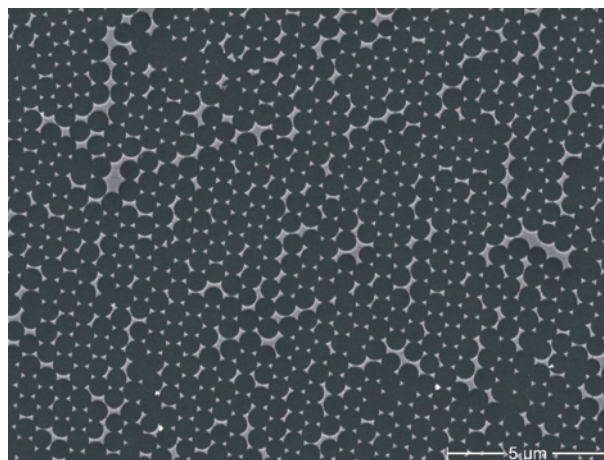


Abb.3.1: Einkristalliner Bereich von Goldstrukturen, Maske: Einfachschicht PS-Partikel (600nm) mit einer Vielzahl von Defekten, hervorgerufen durch Schrumpfung sowie signifikante Größenverteilung der verwendeten PS-Partikel.

B) Modifizierung der Masken

Zur Modifizierung der Masken sollen verschiedene Prozesse untersucht werden.

- Beschichtung: Die Beschichtung, vorzugsweise mit Gold oder Silber dient einerseits zur Stabilisierung der Maske für die Übertragung auf ein anderes Substrat und stellt eine Möglichkeit zur Einengung der Öffnungen zwischen den Maskenpartikeln dar. Es sollen verschiedene Beschichtungsverfahren wie Sputtern, thermische Bedampfung auf ihre Eignung geprüft und verglichen werden. Es soll die für die Maskenübertragung notwendige Dicke der Stabilisierungsschicht in Abhängigkeit vom PS-Partikeldurchmesser bestimmt werden. Eine starke Neigung des Substrates während der Bedampfung führt zur Abschattung der Öffnungen, wodurch deren „Zuwachsen“ verhindert wird. Es soll geprüft werden, ob diese Methode zur Stabilisierung der Masken ohne Einengung der Öffnung angewendet werden kann.
- Tempern, Behandlung mit Lösungsmitteldämpfen: Ziel ist ebenfalls die Einengung der Öffnungen der Maske mit der Fragestellung, welches Verhältnis der Größe der Öffnungen zum Durchmesser der verwendeten PS-Partikel einstellen kann, und ob dieses Verhältnis vom Durchmesser der verwendeten PS Partikel abhängt. Wie die Vorversuche gezeigt haben, ergeben sich im Gegensatz zur Stabilisierung durch Bedampfung nach dem Tempern oder der Behandlung in Lösungsmitteldämpfen mehr kreisförmige Öffnungen in der Maske, weswegen versucht werden soll, getemperte bzw. in Lösungsmitteln behandelte Masken auch auf andere Substrate zu übertragen. Gegebenenfalls sind diese dafür ebenfalls durch eine Metallschicht zu stabilisieren. Das Tempern soll sowohl durch Heizen von der Substratseite, als auch von der Maskenseite durchgeführt werden. Für das reproduzierbare Behandeln mit Lösungsmitteldämpfen soll eine experimentelle Anordnung konzipiert und aufgebaut werden.
- Ätzen: Durch anisotropes Ätzen sollen in einer hexagonal dicht gepackten Monolage angeordnete PS Partikel abgedünnt werden, so dass sich einzeln stehende PS-Partikel ergeben. Durch nachfolgende Metallabscheidung erhält man z.B. eine regelmäßige Lochstruktur.

C) Herstellung von Templaten für das Nanodrahtwachstum

Bezüglich der Templatherstellung für das Nanodrahtwachstum ergeben sich zwei Fragestellungen, die Variation der Partikelgröße unabhängig von der Größe der zur Maskenherstellung verwendeten PS-Partikel sowie die Fixierung der Metallpartikel auf der Substratoberfläche.

Zuerst soll untersucht werden, inwieweit sich die Größe der Metallpartikel durch Ändern der Schichtdicke der Metallabscheidung variieren lässt. Wie das Bild oben links auf dem Deckblatt des Antrages zeigt, erhält man, bedingt durch das Zuwachsen der Maske, bei Abscheidung einer Schicht mit der Dicke in der Größenordnung des Radius der verwendeten PS-Partikel keine prismatischen, sondern pyramidenartigen Strukturen. Abhängig vom Kontaktwinkel zwischen Substratoberfläche und Metall entstehen daraus nach dem Tempern mehr oder weniger kugelförmige Metallnanopartikel analog zu Abb. 2.2c. Bei Annahme tetraederstumpfförmiger Strukturen vor sowie halbkugelförmiger Partikel nach dem Tempern ergibt sich erwartungsgemäß im Bereich kleinerer Schichtdicken eine stärkere Änderung der Partikeldurchmesser. Im Bereich von Schichtdicken unter 10nm tritt aber z.B. bei Gold das Problem auf, dass man nach dem Tempern mehrere Metallpartikel erhält, bedingt dadurch, dass die Metallschicht erst ab ca. 10nm geschlossen ist. Verursacht durch das Zuwachsen der Masken gibt es auch bei größeren Schichtdicken von ca. 50nm am Rand der Strukturen Bereiche mit Schichtdicken unter 10nm, so dass man sehr häufig nach dem Tempern ein großes Goldpartikel mit mehreren kleineren „Satelliten“ erhält. Diesbezüglich soll auch das Verhalten anderer als Aktivatormaterial geeigneter Metalle, z.B. Nickel beim Tempern untersucht werden.

Weiterhin soll ermittelt werden, in welchen Bereichen sich die Größe der durch Metallabscheidung herzustellenden Partikel durch Neigung der Probe während der Bedampfung variieren lässt. Praktische Versuche sollen dabei mit Simulationen mittels des in Punkt D des Arbeitsplanes zu erstellenden Programms verglichen werden.

Durch die beim Nanodrahtwachstum je nach Material und Prozeß notwendigen Temperaturen erhöht sich z.B. durch Aufschmelzen und Legierungsbildung mit dem Substrat die Mobilität der Metallkatalysatorpartikel, wodurch deren Ordnung zerstört wird. In einem Versuch soll deshalb die Kolloidschicht zunächst in einem ersten anisotropen Ätzschritt als Maske zur Herstellung von Gruben auf dem Substrat verwendet werden, in welche danach in einem zweiten Schritt ohne Entfernen der Maske durch diese das Metall abgeschieden wird. Dieses Verfahren lässt sich erweitern, indem das gesamte Substrat zuvor mit einer geeigneten Passivierungsschicht versehen wird, welche durch den Ätzschritt nur an den Stellen wieder entfernt wird, wo anschließend das Metall abgeschieden wird. Dieses Verfahren soll am Beispiel der Herstellung von Goldpartikelarrays auf GaAs- Substraten ausgearbeitet werden.

In Zusammenarbeit mit dem Projekt „Geordnete Si- und Ge- Nanodrähte“ (Projekt NW2) soll ein Verfahren entwickelt werden, geordnete Gold-Nanopartikel ohne zwischenliegende, das epitaktische Nanodrahtwachstum verhindernde native Oxidschicht auf Si Substraten abzuscheiden. Dazu soll ein oxidfreies Si-Substrat zunächst komplett mit einer schützenden Goldschicht versehen werden. Anschließend werden mittels NSL die Goldstrukturen aufgebracht. Mittels anisotropen Ätzens, z.B. Sputterätzen mit Ar-Ionen, wird die gesamte Goldstruktur bis auf das Si wieder abgedünnt, es verbleiben die Goldstrukturen ohne zwischenliegende Oxidschicht auf dem Si-Substrat.

D) Herstellung und Charakterisierung komplexer Metall-Nanostrukturen

Vorversuche haben gezeigt, dass es möglich ist, die Öffnungen in der Kolloidmaske in Größe und Form zu modifizieren. Eine Besonderheit der NSL ist, dass die Öffnungen in der Maske zur Prozessierung des unterliegenden Substrates nicht direkt auf dem Substrat, sondern in der Höhe des Radius' der Kolloidpartikel befinden. Die NSL ist also eine Proximity- oder Schattenlithographie. Es lassen sich somit, wie in der Literatur und eigenen Vorversuchen gezeigt, z.B. mittels Metallbedampfung durch Verändern der geometrischen Anordnung zwischen Probe und Verdampferquelle komplexere Strukturen, wie Kreise Linien usw. erzeugen.

Zunächst soll parallel zu Experimenten ein Computerprogramm erstellt werden, um nach Vorgabe der geometrischen Anordnung von Probe und Quelle, der Form der Maske und Ausdehnung der Quelle die zu erwartenden Strukturen zu simulieren.

Über bisherige Ergebnisse hinaus ist im ersten Schritt geplant, durch die in Arbeitsplan Punkt B beschriebene Maskenmodifizierung durch Ändern des Öffnungsdurchmessers die „Strichstärke“ zu variieren. Mittels Masken unterschiedlichen Öffnungsdurchmessers sollen durch Rotation der geneigten Proben auf unterschiedlichen Substraten regelmäßig angeordnete Ringe verschiedener Wandstärke erzeugt und optisch charakterisiert werden.

In einem zweiten Schritt soll erstmals demonstriert werden, die Form der herzustellenden Struktur durch die Form der Verdampferquelle für die thermische Bedampfung vorzugeben. Die Form der Verdampferquelle wird während der Bedampfung durch die als Lochblende dienenden Öffnungen der Maske auf die Substratoberfläche abgebildet. Notwendig dafür ist, dass die Form der Öffnungen kreisförmig und der Durchmesser genügend klein gegen den Abstand zur Substratoberfläche (= PS-Partikelradius) ist. Als realistisch erscheint dabei, im Arbeitsplan, Punkte A und B Masken „größerer“ PS Partikel, z.B. 2µm herzustellen und den Durchmesser derer Öffnungen auf <100nm zu schrumpfen.

Eine zweite wesentliche Notwendigkeit ist die Entwicklung geeigneter Quellen für die thermische Bedampfung. Folgende Varianten sollen getestet und verglichen werden:

Verwendung des zu verdampfenden Materials in Drahtform und direkte Heizung, Flashverdampfung nach Aufbringen auf einen Heizdraht aus hochschmelzendem Material (Ta, Mo, W).

Nanostrukturierte Template (NT)

Als erste Anwendung ist in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Prof. C. Hübner (Projekt NT3) die Herstellung und Charakterisierung von Metall-Nanostrukturen, die sich im optischen Bereich Resonanzen zeigen, so genannter Nanoantennen²¹, geplant.

E) Stempelherstellung für die Nanoimprint Lithographie

Es ist die Herstellung von Stempeln für die Nanoimprint Lithographie auf der Basis von SiO₂ nach dem Herstellungsschema in Abb. 3.2 geplant. Je nach Verwendung von Einfach- oder Doppelschichten als Maske ergeben sich Strukturen gemäß der Abbildungen 2.2 b und c.

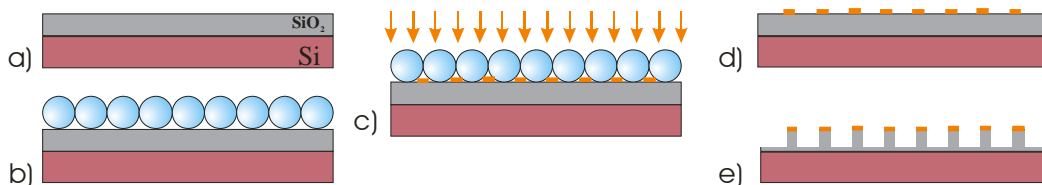


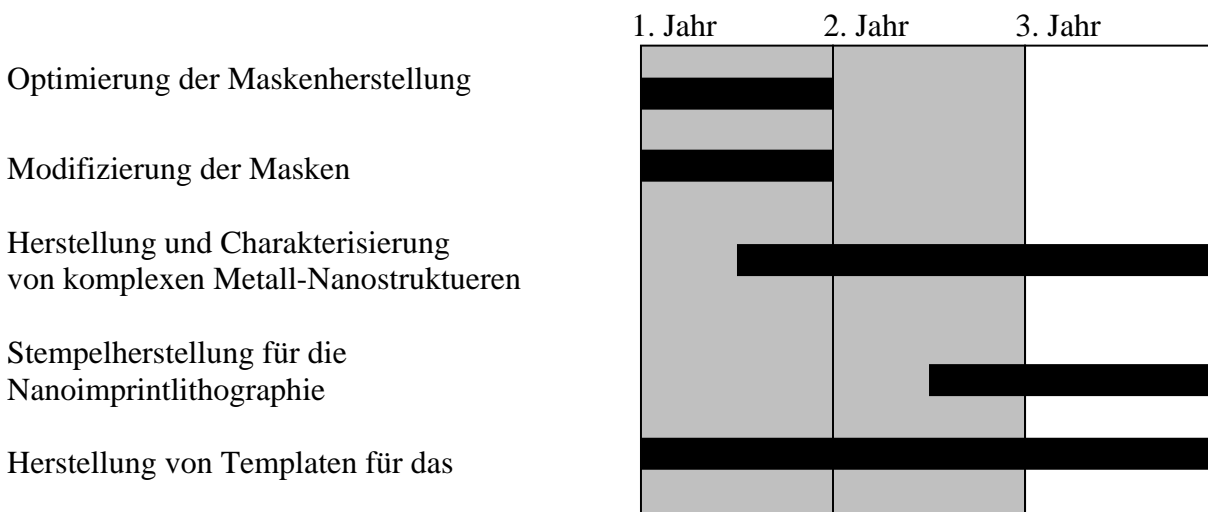
Abb. 3.2: Auf ein Siliziumsubstrat mit thermischer Oxidschicht a) wird eine Partikelmaske aufgebracht b), durch welche mittels thermischer oder Elektronenstrahlbedampfung eine Chromschicht abgeschieden wird c). Analog zu einem lift-off Prozeß verbleibt nach dem Entfernen der Partikelmaske die strukturierte Chromschicht auf dem Substrat d). In einem letzten Prozessschritt wird die Struktur mittels anisotropen Trockenätzens z.B. im CHF₃-Plasma in die SiO₂-Schicht übertragen e).

Die einzelnen Prozessschritte werden ausgearbeitet und optimiert. Eine Modifizierung der Partikelmasken nach deren Abscheidung auf dem Substrat, wie in Abschnitt B) beschrieben, soll zu einer uniformen Schichtdicke der Chrommaskierschicht und damit zu einer besseren Flankensteilheit der resultierenden Strukturen führen. Durch Verwendung unterschiedlicher PS-Partikeln sollen Durchmessers und Abstand der Dots der Stempel variiert werden.

Für die Strukturierung mittels polymerloser Nanoimprint Lithographie (hard imprint) von Metalloberflächen, speziell von Aluminium für die Herstellung von porösem Al₂O₃ ist geplant, monodisperse SiO₂-Partikel auf einem geeigneten Substrat anzuordnen und dieses direkt als Stempel zu verwenden. Es wird erhofft, dass man nach dem Stempeln geordnete halbkugelförmige Vertiefungen erhält, wie sie zur Herstellung von porösem Al₂O₃-Membranen mittels anodischer Oxidation benötigt werden.

Der Vorteil der Technik besteht darin, dass sich durch Wahl der Durchmesser der SiO₂-Partikel leicht und preiswert Stempel mit unterschiedlichen Gitterabständen herstellen lassen.

In der folgenden Übersicht ist der Zeitplan der Arbeiten graphisch zusammengefaßt.



²¹ Mühlshlegel, P. et al. *Science*, **308**, 2005, 1607

Nanodrahtwachstum

Im ersten Jahr sollen die Arbeiten zur Optimierung der Maskenherstellung und Maskenmodifizierung ausgeführt werden und die Arbeiten zur Herstellung komplexer Metall-Nanostrukturen beginnen. Abhängig von der geplanten Verfügbarkeit von Trockenätzenanlagen im Reinraum des Technikums für nanostrukturierte Materialien sollen im zweiten Jahr die Arbeiten zur Herstellung von Stempeln für die Nanoimprint Lithographie beginnen. Parallel dazu laufen die Arbeiten zur Herstellung von Templaten für das Nanodrahtwachstum.

Eigene Publikationen

- [E1] L. Schubert, G. Gerth, N. D. Zakharov, B. Fuhrmann, H. S. Leipner, P. Werner, U. Gösele. Generation of silicon nanowhiskers on Si(111) by molecular beam epitaxy. MRS fall meeting, Boston 2004;
- [E2] B. Fuhrmann, F. Syrowatka, F. Heyroth, H. Leipner, H.-R. Höche. Periodic structures made by nanosphere lithography, WE-Heraeus Seminar "Science and technology of inorganic nanowires and nanotubes", Bad Honnef 2005.
- [E3] H. J. Fan, W. Lee, B. Fuhrmann, A. Dadgar, F. Bertram, K. Nielsch, A. Krost, J. Christen, M. Zacharias. Epitaxial growth, optical, and electrical properties of ZnO nanowire arrays, E-MRS spring meeting 2005
- [E4] B. Fuhrmann, H.S. Leipner, H.-R.Höche, P. Werner, M. Zacharias, U. Gösele. Template fabrication for the ordered growth of semiconductor nanowires, MRS Fall meeting, Boston 2005
- [E5] B. Fuhrmann, H.S. Leipner, H.-R.Höche, L. Schubert, P. Werner, U. Gösele. Ordered Arrays of Silicon Nanowires Produced by Nanosphere Lithography and Molecular Beam Epitaxy, Nano Letters 5(12), 2005, 2524-2527
- [E6] Hongjin Fan, Bodo Fuhrmann, Roland Scholz, Frank Syrowatka, Armin Dadgar, Alois Krost, Margit Zacharias. Well-ordered ZnO nanowire arrays on GaN substrate fabricated via nanosphere lithography, Journal of Crystal growth, 287, 2006, 34-38
- [E7] A. Rahm, M. Lorenz, T. Nobis, G. Zimmermann, M. Grundmann, B. Fuhrmann, F. Syrowatka. Pulsed Laser deposition and Characterization of ZnO nanowires with regular lateral arrangement, Applied Physics A, 2005, in press
- [E8] Hong Jin Fan, Bodo Fuhrmann, Roland Scholz, Andreas Berger, Armin Dadgar, Alois Krost, Hartmut S. Leipner, Margit Zacharias. Vapor-transport-deposition growth of ZnO nanostructures: switch between *c*-axial wires and *a*-axial belts by indium doping, Nanotechnology, 2006, in press

4. Beantragte Mittel

4.1 Personalkosten

Zur Erfüllung der im Projekt angestrebten Ziele ist die Einstellung eines Doktoranden für die Gesamtlaufzeit des Projektes mit mindestens einer Bezahlung nach BAT IIa/2 erforderlich.

4.2 Wissenschaftliche Geräte

entfällt

4.3 Verbrauchsmaterial

Zur Herstellung von Strukturen im nm Bereich ist die Verwendung reiner Chemikalien, Lösungsmittel, Gase usw. unbedingt notwendig. Die technischen Gase werden zum Trocknen und Säubern der Substrate im Reinraumlabor, zum Betrieb der Elektronenmikroskope, zum Tempern von Proben unter Schutzgas sowie zum Betrieb der Bedampfungs- und Sputteranlage benötigt und müssen ebenfalls höchsten Reinheitsanforderungen entsprechen.

Nanostrukturierte Template (NT)

Die prozeßbegleitende Analytik ist zur Kontrolle nach jedem Prozessschritt unbedingt erforderlich und nimmt dementsprechend sowohl zeitlich als auch finanziell in diesem Projekt einen großen Teil in Anspruch. AFM-Spitzen sind Verbrauchsmaterial und werden für die Durchführung rasterkraftmikroskopischer Analysen benötigt.

Die monodispersen Partikel sind Grundlage für die Herstellung der Partikelmasken und müssen zur Durchführung von Versuchen zur Optimierung der Maskenherstellung in verschiedenen Größen beschafft werden. Weiterhin sind diese Kolloidsuspensionen nur begrenzt haltbar (ca. 3 Monate), müssen also während der Projektlaufzeit mehrfach nachgekauft werden.

Entsprechend der o.g. Anforderungen an die Reinheit bei den durchgeführten Arbeiten entsteht ebenfalls ein erhöhter Aufwand an allgemeinem Laborverbrauchsmaterial.

Für die Versuche sollen neben Si-Wafern unterschiedlicher Orientierung und Dotierung auch weitere Substrate verwendet werden, deren hoher Preis bedingt ist durch die geforderten Eigenschaften (Oberflächenrauigkeit, Orientierung, Dotierung).

Reinstmetalle/Sputtertargets/Verdampferschiffchen	1400
Chemikalien, Lösungsmittel, Resists	2000
AFM-Spitzen	800
Monodisperse Partikel	800
Substrate (Si-Wafer, Saphir, Glimmer)	1500
Technische Gase	1000
Allgemeines Laborverbrauchsmaterial	2500
Gesamt	10000,00€

4.4 Reisen

01.07.06-30.06.07	2000€
01.07.07-30.06.08	2000€

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Dipl. Chem. Redouan Boughaled	Doktorand (die im Projekt beantragte Stelle)
Priv.-Doz. Dr. Hartmut Leipner	Geschäftsführender Assistent
Dr. Bodo Fuhrmann	wiss. Mitarbeiter
Dr. Frank Heyroth	wiss. Mitarbeiter
Dipl. Phys. Frank Syrowatka	wiss.-techn. Mitarbeiter

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

Neben den Kooperationen innerhalb des Clusters existieren weitere Kooperationen, z.B. mit der Arbeitsgruppe von Dr. M. Zacharias (MPI Halle), die sich u. a. mit dem Wachstum von ZnO-Nanodrähten beschäftigt. Bezüglich der optischen Charakterisierung von Metall-Nanostrukturen ist die Zusammenarbeit mit der Fachgruppe Optik (Prof. H. Graener) des Fachbereichs Physik der MLU Halle geplant.

Weitere Kooperationspartner:

- Institut für Oberflächenmodifizierung Leipzig, AG Dr. E. Schubert,
- Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie, AG Dr. V. Gottschalch,

- Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, AG Prof. Grundmann
- Universität Marburg, Institut für Pharmazeutische Chemie, AG Prof. M. Keusgen.
- Technische Universität Braunschweig, Institut für Halbleitertechnik, AG Dr. H.H. Wehmann

5.3 Arbeiten im Ausland und Kooperation mit ausländischen Partnern

Es befinden sich Kooperationen zur Herstellung von Metall-Nanostrukturen als Template für das Wachstum von Halbleiternanodrähten mit folgenden Partnern im Aufbau:

- University of Houston, Photovoltaics and Nanostructures Labs, Prof. A. Freundlich
- NIST, Metallurgy Division, AG Dr. A. Davydov

5.4 Apparative Ausstattung

Strukturierung

- Reinraum Klasse ISO 5 (ab September 2006)
- Wetbenches
- Labor mit Reinraumwerkbänken Reinraumklasse 100
- Reinstwasseranlage Simplicity (Millipore)
- Spin Coater Delta10BM (Suess)
- Hotplate (Suess)
- Thermische HV-Bedampfungsanlage B30.2 (HVT)
- Sputteranlage (Cressington)
- Hochvakuum-Elektronenstrahl-Bedampfungsanlage
- Plasmaätzer
- Schutzgas/Vakuum-Quarzrohrofen bis 1300°C
- RIE-Anlagen (ab September 2006)
- Elektronenstrahlolithographie (ab 2007, laufender HBFG-Antrag)
- UV-Nanoimprintlithographie (ab 2007, laufender HBFG-Antrag)

Analytik

- Environmental Scanning Electron Microscope mit EDX Detektor (Philips)
- STEM HB501 (VG) mit PEELS (Gatan)
- konfokales Ramanmikroskop (Dilos)
- Rasterkraftmikroskop Nano-R (Pacific NanoTech)
- Elektronenstrahl-Mikrosonde (Cameca)
- Lichtmikroskop
- Ellipsometer

5.5 Laufende Mittel für Sachausgaben

Die Finanzierung des Reinraumbetriebes erfolgt über zentrale Mittel der Universität.

6. Einbettung in die Struktur des Exzellenzclusters

Das Projekt ordnet sich unter der technologieorientierten Plattform des Clusters in den Schwerpunkt Nanotemplate ein. Innerhalb dieses Schwerpunktes geht es um die Untersuchung, Anwendung und Weiterentwicklung von Strukturierungstechniken im nm-Maßstab. Diesbezüglich sollen innerhalb dieses Projektes die NSL als eine mögliche alternative Lithographietechnik sowohl zur Herstellung lateraler strukturierter Schichten als auch komplexerer Nanostrukturen untersucht werden. Die Projekte des Schwerpunktes Nanotemplate spielen innerhalb des Exzellenzclusters eine gesonderte Rolle, da die hergestellten Strukturen in einer Reihe von Projekten zur Realisierung der Vorhaben benötigt werden. Speziell für dieses Projekt ergeben sich folgende Anknüpfungspunkte zu anderen Projekten des Clusters:

Nanostrukturierte Template (NT)

Die geplanten Untersuchungen zur Herstellung von Templaten für das Nanodrahtwachstum zielen auf die Kooperation mit den Projekten NW2 (Leipner/Werner „SiGe-Nanodrähte“) sowie NW1 (Christiansen). geplanten Züchtungsversuchen von geordneten SiGe-Nanodrähten.

Bezüglich der optischen Charakterisierung und Anwendung der hergestellten nanostrukturierter Metallstrukturen für Plasmonenanregungen bzw. photonische Kristalle ist die Zusammenarbeit mit der Fachgruppe Optik (Prof. H. Graener) des Fachbereichs Physik sowie der Fachgruppe Biophysik (Prof. C. Hübner, Projekt NT3) geplant.

Die Optimierung der Herstellung der Kolloidmasken wird in Kooperation mit der AG Prof. Kreßler (Projekt SN5) durchgeführt.

Darüber hinaus wird die Nanosphere Lithography neben den bereits genannten Projekten allen beteiligten Gruppen innerhalb des Clusters als Strukturierungsverfahren im nm-Maßstab angeboten. Weiterhin werden die umfangreichen analytischen Möglichkeiten des IZM (siehe Geräteausstattung) allen Projektbearbeitern des Exzellenzclusters zur Verfügung gestellt.

7. Erklärungen

Ein Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn ich einen solchen Antrag stelle, werden wir das MK unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

Halle (Saale), den 20.01.2006

.....
Dr. Bodo Fuhrmann

.....
PD Dr. Hartmut. S. Leipner

9. Verzeichnis der Anlagen

Wissenschaftliche Lebensläufe, ausgewählte Publikationen

Forschungsschwerpunkt:
„Selbstorganisierte Nanostrukturen“ (SN)

Teilprojekte:

- SN 1 Ultraschnelle Dynamik von inversen Mizellen in nanostrukturierten Flüssigkeiten nach laserinduziertem Temperatursprung
- SN 2 Nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien und deren Strukturbildung in niederdimensionalen Systemen
- SN 3 Physikalisch chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug-Delivery Systeme
- SN 4 Stimuliresponsive Hydrogele
- SN 5 Strukturbildung und Dynamik hydrophobmodifizierter Hydroxyethylstärke in Wasser und an Grenzflächen
- SN 6 Kettendynamik und Ordnung bei der Kristallisation in nanostrukturierten Blockcopolymeren

Projektleiter:

- G. Seifert
- C. Tschierske, U. Baumeister
- A. Blume, R. Neubert
- A. Blume, K. Mäder, B. Dobner
- J. Kreßler, K. Mäder
- K. Saalwächter T. Thurn-Albrecht

Teilprojekt SN1

„Ultraschnelle Dynamik von inversen Mizellen in nanostrukturierten Flüssigkeiten nach laserinduziertem Temperatursprung“

Projektleiter:

Gerhard Seifert

Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

- Priv.-Doz. Dr. Gerhard Seifert
- wissenschaftlicher Oberassistent
- 15.02.1964, deutsch
- Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, Fachgruppe Experimentelle Physik IX, 'Optik'
- Hoher Weg 8, 06120 Halle
- Tel.: (0345) 55-25311
- Fax: (0345) 55-27221
- E-mail: g.seifert@physik.uni-halle.de

1.2. Thema

Ultraschnelle Dynamik von inversen Mizellen in nanostrukturierten Flüssigkeiten nach laserinduziertem Temperatursprung

1.3. Kennwort

Ultraschnelle Dynamik nanostrukturierter Flüssigkeiten

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Experimentalphysik, Nichtlineare Optik, Moleküldynamik, Strukturodynamik von Flüssigkeiten, Dynamik in Metallclustern

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.6.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

Gefördert seit 1.7.2005

1.8. Zusammenfassung

Selbstorganisierte Nanostrukturen in Flüssigkeiten wie (inverse) Mizellen oder Liposomen finden seit gut zwei Jahrzehnten eine zunehmende Vielfalt von Anwendungen in Bereichen wie Materialwissenschaft, Biotechnologie, Pharmazie und anderen. Für die weitergehende technologische Nutzung ist ein elementares Verständnis der dynamischen Prozesse, die sich in solchen Systemen auf molekularer Ebene abspielen, unerlässlich. Das hier beschriebene Projekt befasst sich mit der bisher nur wenig erforschten ultraschnellen Dynamik mizellarer Systeme auf der Zeitskala von Femto- bis Nanosekunden. Die zeitaufgelösten Untersuchungen mit Hilfe verschiedener Pump-Probe-Techniken auf Basis ultrakurzer Laserimpulse sollen dabei flankiert werden von anderen spektroskopischen Techniken wie IR- und Ramanspektroskopie sowie, in Kooperation mit anderen Projekten des Forschungsclusters, dynamischer Lichtstreuung oder NMR-Spektroskopie zur unabhängigen Bestimmung der Partikelgrößen. Im Mittelpunkt des Projektes sollen zunächst Mikroemulsionen stehen, d.h. stabile ternäre Mischungen, in denen sich wenige Nanometer große, von einer monomolekularen Tensidhülle umgebene Wassertröpfchen (inverse Mizellen) in einer hydrophoben organischen Flüssigkeit befinden. An diesen Systemen soll durch verschiedene Verfahren die Reaktion auf durch Absorption von Pikosekunden-Laserimpulsen ausgelöste Temperatur- und Drucksprünge studiert werden. Mit dem so erarbeiteten Wissen über das Verhalten gegenüber wohl definierten Nichtgleichgewichtszuständen sollen dann die Grundlagen für mögliche Anwendungen erarbeitet werden wie z.B. den Einsatz der inversen Mizellen als Nanoreaktoren (kontrollierter Ablauf chemischer Reaktionen im Tröpfchen durch gezielte Aktivierung mit ultrakurzen Laserimpulsen) oder die Freisetzung von (pharmazeutischen) Wirkstoffen aus der Mikroemulsion durch Auflösung der Tröpfchen unter Laserbestrahlung.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

Stand der Forschung

Kolloidale Flüssigkeiten sind seit geraumer Zeit Gegenstand der angewandten und grundlagenorientierten Forschung, vermehrt seit gut 20 Jahren infolge der enormen Entwicklung der Biotechnologie und Pharmazie, die Aggregate wie (inverse) Mizellen und Vesikel als Mikro- und Nanoreaktoren für biologische oder biochemische Prozesse sowie als so genannte „drug-carrier“-Systeme nutzbar machen will [1]. Aufgrund dieses Interesses ist eine Vielzahl von strukturellen Parametern von Mikroemulsionen und anderen stabilen Phasen weitgehend bekannt, und die Forschung hat sich vermehrt auch dem dynamischen Verhalten der einzelnen Moleküle in den Lösungen zugewandt. Neben Studien auf der Basis von thermodynamischen und statistischen Computersimulationen [2,3] werden in den letzten Jahren zunehmend auch experimentelle Untersuchungen zur molekularen Dynamik von mizellaren Systemen und Mikroemulsionen durchgeführt, aufgrund der erforderlichen hohen Zeitauflösung von Piko- oder Femtosekunden in allen Fällen auf der Basis entsprechender ultrakurzer Laserimpulse. Im Mittelpunkt dieser bisherigen experimentellen Arbeiten anderer Gruppen standen zum einen das dynamische Verhalten von in den Mizellen gelösten Molekülen [4] oder Ionen [5] (deren Verhalten meist im sichtbaren Spektralbereich untersucht wurde), zum anderen die ultraschnelle Dynamik der Wassermoleküle in den inversen Mizellen selbst [6–8]. Aus den zitierten (und anderen) Arbeiten geht hervor, dass die beschränkte Geometrie der inversen Mizellen die Eigenschaften des darin befindlichen Wassers vor allem in der Nachbarschaft zur Tensidhülle merklich verändert (z.B. die Dynamik verlangsamt), während ab einer gewissen Mindestgröße von ca. 5 nm der überwiegende Teil des Wassers im Kern der Mizelle im Wesentlichen die Volumeneigenschaften des Wassers aufweist. Diese Eigenschaft macht die inversen Mizellen so interessant für die Untersuchung von z.B. Solvatationseffekten oder Ladungstransfer, weil ganz einfach über den Parameter Mizellengröße die interessierenden Reaktionen in wässriger Lösung wahlweise unter Volumenbedingungen oder in stark eingeschränkter Geometrie bzw. im Kontakt zu einem Lösungsmittel mit deutlich veränderter

[1] M.P. Pileni (Ed.), *Structure and Reactivity in Reverse Micelles*, Elsevier, Amsterdam, 1989.

[2] J. Faeder and B.M. Ladanyi, *J. Phys. Chem. B* **104**, 1033-1046 (2000).

[3] L. Foret, A. Würger, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 5930 (2001).

[4] A. Datta, D. Mandal, S.K. Pal, K. Bhattacharyya, *Chem. Phys. Lett.* **278**, 77 (1997).

[5] Q. Zhong, A.P. Baronavski, J.C. Owruksy, *J. Chem. Phys.* **118**, 7074 (2003).

[6] D.M. Mittleman, M.C. Nuss, V.L. Colvin, *Chem. Phys. Lett.* **275**, 332 (1997).

[7] H.-S. Tan, I.R. Piletic, M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.* **122**, 174501 (2005).

[8] H.-S. Tan, I.R. Piletic, R.E. Riter, N.E. Levinger, M.D. Fayer, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 057405 (2005).

Dynamik untersucht werden können. Es wurden bisher nur wenige direkt zeitaufgelöste Untersuchungen zum Energietransfer vom Mizellkern in das Lösungsmittel (oder umgekehrt) durchgeführt; neben den im nachfolgenden Abschnitt dargestellten Arbeiten des Antragstellers sind hier vor allem die kürzlich publizierten Ergebnisse aus der Gruppe von D. Dlott (University of Illinois) zu nennen, die klare Hinweise auf spezifische molekulare Kanäle für den Energietransfer über die Tensidschicht geliefert haben [9]. Studien zu physikalischen oder chemischen Prozesse von in den Mizellen gelösten Molekülen nach laserinduziertem Temperatursprung sind bislang nach Kenntnis des Antragstellers nicht publiziert worden; Experimente dieses Typs stehen im Mittelpunkt des hier vorgestellten Projektes.

Eigene Vorarbeiten

Der Antragsteller beschäftigt sich seit vielen Jahren mit Erzeugung und Anwendung ultrakurzer Laserimpulse für die Spektroskopie molekularer und nanostrukturierter Flüssigkeiten, auf der Basis variabler parametrischer Frequenzkonversionsprozesse. Speziell konnten verschiedene methodische Verbesserungen der IR/IR Pump-Probe Technik aufgezeigt und realisiert werden wie etwa die Einführung der vollen Polarisationsauflösung zur Untersuchung von molekularen Orientierungsprozessen und nichtresonanten $\chi^{(3)}$ -Beiträgen [E10], der Einsatz der zeitaufgelösten IR-Spektroskopie in frustrierter Totalreflexion [E11] und die Verwendung stimulierter Ramanstreuung zur Abfrage der niederfrequenten Fluktuationen in Flüssigkeiten [E12]. Mit Hilfe dieser experimentellen Techniken wurden vom Antragsteller verschiedene Beiträge zur Aufklärung der Schwingungs- und Thermalisierungsdynamik von kleinen Flüssigkeitsmolekülen geleistet, so etwa zur Energierelaxation der OH-Streckschwingung in isotopenverdünntem, „reinem“ Wasser [E13], und der OH-Streck- und Biegeschwingungen von monomeren Wassermolekülen in binären Mischungen [E14, E15]. Auch an selbstorganisierten molekularen Aggregaten in flüssiger Lösung wurden Energietransferprozesse studiert, so etwa an Dimeren von Essigsäure [E16] bzw.

[9] J.C.Deak, Y. Pang, Z. Wang, D.D.Dlott, *Science* **306**, 473 (2004).

[E10] G. Seifert and H. Graener, *Opt. Commun.* **115**, 216 (1995); G. Seifert, T. Patzlaff and H. Graener, *Vib. Spectrosc.* **23**, 219 (2000).

[E11] G. Seifert and H. Graener, *Opt. Commun.* **145**, 300 (1998).

[E12] G. Seifert, *Chem. Phys. Lett.* **370**, 309 (2003).

[E13] H. Graener, G. Seifert and A. Laubereau, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2092 (1991).

[E14] H. Graener and G. Seifert, *J. Chem. Phys.* **98**, 36 (1993); H. Graener, G. Seifert and A. Laubereau, *Chem. Phys.* **175**, 193 (1993).

[E15] G. Seifert, T. Patzlaff and H. Graener, *J. Chem. Phys.* **120**, 8866 (2004).

[E16] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, *Chem. Phys. Lett.* **333**, 248 (2001).

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Stearinsäure [E17]; bei letzterer wurden Hinweise gefunden, dass OH-Schwingungsenergie bevorzugt entlang der Alkankette wandert und über die CH₃-Kopfgruppe ans Lösungsmittel transferiert wird.

Von unmittelbarer Relevanz für das hier beschriebene Projekt sind Arbeiten des Antragstellers mit der IR/IR-Pump-Probe-Technik mit ca. 2 ps Zeitauflösung an Mikroemulsionen verschiedener Konzentration des Systems Wasser/AOT/Oktan (AOT: Natrium-di-2-ethylhexyl-sulfosuccinat) [E18,E19]. An diesen Systemen konnte gezeigt werden, dass – nach einer selektiven Aufheizung des Wasserkerns der inversen Mizellen innerhalb weniger Pikosekunden über die OH-Streckschwingungsbande des Wassers – der Transport der Überschussenergie in das Lösungsmittel nicht-exponentiell auf einer Zeitskala von einigen 100 ps erfolgt. Dieser Prozess kann durch die (makroskopische) Wärmeleitungsgleichung vollständig beschrieben werden, und bei den verwendeten Durchmessern der inversen Mizellen im Bereich von ca. 5 nm bis 25 nm kann bemerkenswerter Weise die Tensidhülle in der Beschreibung der Wärmeleitung vernachlässigt werden. Dies kommt auf molekularer Ebene offenbar dadurch zustande, dass ca. 80% der im Wasserkern deponierten Energie auf die Sulfonat-Kopfgruppen des AOT übertragen und von dort über niederfrequente Schwingungen der AOT-Ketten sehr effizient ans Lösungsmittel weiter gegeben werden können [9].

Ein weiterer wichtiger Aspekt der genannten eigenen Arbeiten [E18,E19] ist die Tatsache, dass die inversen Mizellen nach dem laserinduzierten Temperatursprung transiente Nichtgleichgewichtszustände durchlaufen und unbeschadet überstehen, die bei gleicher Energiedichte im thermodynamischen Gleichgewicht (entspricht Temperaturerhöhungen von bis zu $\Delta T \approx 100$ K) zur Entmischung führen würden. Weil die nach diesem Temperatursprung zwangsläufige Volumenausdehnung natürlich nicht instantan erfolgen kann, ergibt sich in dem aufgeheizten Volumen auch eine Druckerhöhung. Für den Fall einer Aufheizung des gesamten Fokolvolumens (hier Anregung des Lösungsmittels) ist bekannt, dass die nachfolgende Volumenausdehnung sehr viel langsamer erfolgt (typische Zeitskala: Mikrosekunden) als die Thermalisierung der eingebrachten Laserenergie [E20]; man erhält daher einen Zustand mit (für viele Nanosekunden nahezu konstant) erhöhtem Druck. Ob bei selektiver Aufheizung ihres Wasserkerns die inversen Mizellen ebenfalls einen erhöhten Druck aufweisen oder aufgrund der Kleinheit eine schnelle lokale Volumenausdehnung möglich ist, ist bislang unbekannt; dies wird ein im Projekt zu untersuchender

[E17] G. Seifert, T. Patzlaff and H. Graener, *J. Mol. Liquids* **102**, 227 (2003).

[E18] T. Patzlaff, M. Janich, G. Seifert and H. Graener, *Chem. Phys.* **261**, 381 (2000).

[E19] G. Seifert, T. Patzlaff, H. Graener, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 147402 (2002)

[E20] H. Graener, R. Zürl, M. Bartel, G. Seifert, *J. Mol. Liquids* **84**, 161 (2000).

Aspekt sein. In jedem Fall bieten aber diese Erkenntnisse die Möglichkeit, den Wasserkern inverser Mizellen als „Reaktionskammer“ zu nützen, dessen Zustand durch Laserimpulse geeigneter Wellenlänge manipuliert werden kann. In diesem Zusammenhang sind auch eigene Ergebnisse interessant, die mit Femtosekundenimpulsen im sichtbaren Spektralbereich an metallischen Nanopartikeln (in fester dielektrischer Matrix) erzielt wurden: in diesen Systemen bewirkt der im Vergleich zur IR-Schwingungsanregung deutlich höhere Absorptionsquerschnitt der Plasmonenresonanz, dass noch wesentlich höhere Temperatursprünge im Partikel (bis $\Delta T \approx 1000$ K und darüber) durch einen einzelnen Laserimpuls ausgelöst werden können [E21]. Demzufolge ist zu erwarten, dass das Einbringen von metallischen Nanopartikeln in inverse Mizellen das Parameterfeld für die geplanten Untersuchungen wesentlich erweitert.

Die erste Projektphase konnte im Herbst 2005 begonnen werden mit der Einstellung eines Doktoranden (Herr Stefan Arnold) für die Projektlaufzeit. Herr Arnold hat sich in der Zwischenzeit in die technischen Details der für die Experimente zur Verfügung stehenden Laseranlagen eingearbeitet und es wurden erste Erweiterungen der parametrischen Frequenzkonversion (Bereitstellung einer sichtbaren Wellenlänge – 523.5nm – für Anregung bzw. Abfrage) getestet. Darüber hinaus wurde mit Versuchen begonnen, Goldnanopartikel in wässriger Lösung zur Herstellung von Mikroemulsionen zu verwenden, um damit stabile Lösungen zu generieren, bei denen sich im Wasserkern der inversen Mizellen metallische Nanopartikel befinden.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

Ziele

Das Projekt baut unmittelbar auf die beschriebenen Vorarbeiten auf: Ziel ist es primär, den ultraschnellen Energietransfer und die Thermalisierungsdynamik von selbstorganisierten nanostrukturierten Flüssigkeiten durch zeitaufgelöste Pump-Probe-Experimente mit Hilfe ultrakurzer Laserimpulse im Detail zu untersuchen. Dabei sollen zunächst verschiedene Mikroemulsionen (ternäre flüssige Mischungen aus Wasser, ionischem oder nicht-ionischem Tensid und hydrophobem Lösungsmittel) auf spezifische Energietransfer-Kanäle nach Anregung des Wasserkerns, der Tensidhülle oder des Lösungsmittels hin untersucht werden. Um die experimentellen Möglichkeiten hinsichtlich Energieeintrag und Beobachtung der dadurch erzeugten Nichtgleichgewichtszustände zu erweitern, soll die experimentelle Möglichkeit geschaffen werden, sowohl den Energieeintrag als auch die Beobachtung der Thermalisierungsprozesse auch im

[E21] G. Seifert, M. Kaempfe, K.-J. Berg, H. Graener, *Appl. Phys. B* **71**, 795 (2000); M. Kaempfe, T. Rainer, K.-J. Berg, G. Seifert, H. Graener, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1200 (1999).

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

sichtbaren oder ggf. nahen infraroten Spektralbereich durchzuführen. Dazu müssen neben den entsprechenden Modifikationen im experimentellen Aufbau selektive „Sonden“ (wie Farbstoffmoleküle bzw. Nanopartikel) in die Mikroemulsionen eingebracht werden, die sich jeweils nur in einer Komponente – Wasser oder Lösungsmittel – lösen. Durch die damit verbundene Trennung der Spektralbereiche von Energieeintrag und Beobachtung werden dann prinzipiell auch Mischungen mit stärkerer Streuung (wie etwa größere Aggregate oder z.B. lamellare Phasen) für die Experimente zugänglich. Weiterhin ermöglichen es die im sichtbaren Spektralbereich wesentlich größeren Absorptions-Wirkungsquerschnitte, deutlich größere Temperaturerhöhungen zu erzeugen als im Falle der IR-Anregung des Wassers.

Letzteres ist von großer Bedeutung für die weiterführenden, auf Anwendungen hin orientierten Ziele des Projektes: je nach absorbiertener Energiemenge und den Details der Thermalisierung für eine bestimmte Mikroemulsion können die Wassertröpfchen nach Laseranregung für ein wohl definiertes Zeitintervall im Bereich von einigen 10 bis 100 ps eine bestimmte Schwelltemperatur überschreiten. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, in den inversen Mizellen – die als nanoskaliges Reaktionsgefäß dienen – thermisch aktivierte chemische Reaktionen oder molekulare Strukturänderungen gewissermaßen „scheibchenweise“ auszulösen, damit dann deren Zeitverhalten zu untersuchen, und schließlich die Vorgänge durch Laserbestrahlung genau zu kontrollieren. Eine zweite, zunächst aus rein wissenschaftlicher Sicht hochinteressante Frage ist, ab welcher Schwelle bei noch höherem Energieeintrag die inversen Mizellen dann doch „gesprengt“ werden können, oder allgemeiner, ab welchem Energieeintrag sich die selbstorganisierte Nanostruktur – zumindest vorübergehend – auflöst. Diese Frage hat aber auch einen klar anwendungsbezogenen Aspekt, denn oberhalb der Auflösungsschwelle eröffnet sich die Möglichkeit der gezielten Freisetzung von im Wasserkern gelösten Wirkstoffen durch Bestrahlung der Lösung mit geeigneten ultrakurzen Laserimpulsen. Beide oben genannten Aspekte des laserinduzierten Temperatursprunges im Kern von inversen Mizellen sollen in der zweiten Projekthälfte an einigen ersten Beispielen untersucht werden. Mittel- und langfristig sollen die Untersuchungen dann auf biologisch oder pharmazeutisch relevante Systeme ausgedehnt werden.

Arbeitsprogramm

Bis zum Beginn der in Rede stehenden Projektlaufzeit wird das vorhandene IR-Pikosekunden-Lasersystem durch einige zusätzliche optisch-parametrische Konversionsmöglichkeiten so ergänzt werden, dass insbesondere IR/VIS- bzw. VIS/IR-Pump-Probe-Experimente möglich werden. Dann kann ergänzend zu reinen IR/IR-Experimenten etwa die Temperaturabhängigkeit der Fluoreszenz

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

von in den inversen Mizellen gelösten Farbstoffmolekülen (z.B. geeignete Coumarine oder Rhodamine) benutzt werden, um die transienten Temperaturen im Wasserkern inverser Mizellen zu bestimmen [22]. Dazu soll im Abfrageimpuls entweder die frequenzverdoppelte Laserfundamentale (ergibt 523.5 nm) oder die Summenfrequenz aus Signal + Fundamentale aus der IR-Erzeugung (ergibt ca. 560 – 680nm, durchstimmbare) genutzt werden. Entsprechende nichtlineare Mischkristalle sind vorhanden, einige zusätzlich nötige optische und mechanische Teile müssen aus Projektmitteln beschafft werden.

Es ist geplant, mit diesem erweiterten Aufbau in der ersten Projektphase zunächst Mikroemulsionen mit verschiedenen Amphiphilen und verschiedenen nichtpolaren Lösungsmitteln auf ihre Thermalisierungsdynamik zu untersuchen (sowohl mit IR/IR- als auch IR/VIS-Experimenten), um zum einen die ultraschnellen molekularen Prozesse besser zu verstehen, zum anderen aber auch um – im Hinblick auf Anwendungen – eine Auswahl von Systemen mit verschiedenen Tröpfchengrößen (und damit verschiedenen transienten Temperaturerhöhungen) zur Verfügung zu haben. Für die grundlegenden Untersuchungen soll dabei im Detail studiert werden, wie durch ultraschnellen Energieeintrag via Schwingungsanregung wahlweise in das Wassertröpfchen selbst, in dessen Tensidhülle oder in das Lösungsmittel, wohl definierte Nichtgleichgewichtszustände erzeugt werden können. Als amphiphile Moleküle werden zunächst weiterhin AOT als Beispiel für ein ionisches Tensid, und Pentaethylglykolmonododezylether (C12E5) als Beispiel für ein nicht-ionisches Tensid zum Einsatz kommen. Als Lösungsmittel sollen bei Raumtemperatur flüssige Alkane verschiedener Kettenlänge, sowie halogenierte Methan- und Ethanderivate wie CCl_4 , CHCl_3 etc. verwendet werden. Dritter Bestandteil der Mikroemulsionen soll in allen Fällen zunächst Wasser (H_2O und D_2O) sein. Mit diesen diversen Mikroemulsionen sollen dann zunächst die am System $\text{H}_2\text{O}/\text{AOT}/\text{Oktan}$ erarbeiteten Ergebnisse (s. Abschnitt 2.2) durch reine IR/IR-Experimente ergänzt und vertieft werden. Insbesondere werden es die verschiedenen Zusammenstellungen der ternären Systeme ermöglichen, je nach den jeweils IR-spektroskopisch unterscheidbaren Molekülgruppen gezielt im Wasserkern, der Tensidhülle oder im Lösungsmittel anzuregen und die Reaktion mindestens einer anderen Komponente zeitaufgelöst zu verfolgen. Von diesen Experimenten sind detaillierte Informationen über die Kanäle des Energieflusses durch die Tensidhülle zu erwarten. Der nächste Schritt wird sein, wasserlösliche Farbstoffe wie Coumarin oder Rhodamin in den Wasserkern einzubringen, und damit entweder über die Absorption eines Impulses im VIS eine effizientere „Heizung“ zu ermöglichen, oder alternativ durch einen Abfrageimpuls bei 523.5 nm die Fluoreszenz als Maß für die zur Verzögerungszeit zwischen

[22] A. Seilmeier, P.O.J. Scherer, W. Kaiser, Chem. Phys. Lett. **105**, 140 (1984).

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Anregung und Abfrage herrschende Temperatur im Wasserkern zu beobachten. Letzteres erfordert eine spektral selektive Messung der Fluoreszenz-Intensität mit einem empfindlichen Detektor (Photomultiplier, vorhanden), die noch aufzubauen und zu testen ist. Flankierend zu allen bislang genannten Experimenten sollen die Tröpfchengrößen in den Mikroemulsionen über Diffusionsmessungen mittels dynamischer Lichtstreuung (in Zusammenarbeit mit IWZ / Prof. Kreßler) und gegebenenfalls auch über NMR-Spektroskopie (in Zusammenarbeit mit Clusterprojekt SN6 / Prof. Saalwächter) bestimmt werden. Mit diesen unabhängigen Methoden soll insbesondere geklärt werden, wie sich die Größen der selbstorganisierten Aggregate bei Einbringen von Farbstoffmolekülen (oder Nanopartikeln, s.u.) in eine Mikroemulsion verändern.

Als weiterer Schritt soll versucht werden, analoge Experimente an „normalen“ mizellaren Systemen mit Wasser als Lösungsmittel durchzuführen; hier blockiert die im Vergleich zu den meisten organischen Molekülen sehr starke Absorption der OH-Streckschwingungsbande des Wassers in den meisten Fällen die Möglichkeit, durch IR-Impulse, die resonant zu Schwingungsmoden eines Moleküls aus dem Inneren oder der Hülle der Mizelle abgestimmt sind, Energie nur in die Aggregate einzubringen. Daher soll hier zunächst ebenfalls versucht werden, durch geeignete, im Aggregat gelöste Farbstoffmoleküle (sättigbare Absorberfarbstoffe wie Kodak#9860 oder Radiant Dyes IR26 mit sehr kurzen Lebensdauern bzw. hoher Konversionseffizienz von einigen ps) über Einstrahlung der Laserfundamentalen des Nd:YLF-Basislasersystems bei 1047 nm selektiv einen Temperatursprung in den Aggregaten auszuführen. Zur Beobachtung des Energietransfers in das Lösungsmittel könnte in diesem Fall eine Flanke der OH-Bande des Wassers benutzt werden, wobei aber nur eine mittlere Temperatur des Lösungsmittels bestimmt werden kann. Soll analog zu den eigenen Vorarbeiten die Abkühlung des Aggregates beobachtet werden, so muss – wie oben schon erwähnt – auch hier ein Fluoreszenzfarbstoff als „Thermometer“ eingesetzt werden.

Grundsätzlich bietet sich – wie schon erwähnt – bei Verwendung von Farbstoffmolekülen für den Energieeintrag in die Aggregate die Möglichkeit, höhere Energiedichten zu erzielen als bei IR-Schwingungsanregung, und somit beispielsweise inverse Mizellen zu „sprengen“. In der Praxis dürfte dies jedoch entweder von vornherein an der limitierten Löslichkeit der Farbstoffe scheitern, oder zumindest die Frage aufwerfen, ob ein Aggregat mit hohem Farbstoffgehalt nicht wesentlich veränderte Eigenschaften zeigt. Daher soll parallel zu diesen Experimenten auch versucht werden, unter Verwendung von z.B. Gold-Kolloiden (in Wasser) spezielle Mikroemulsionen herzustellen, bei denen sich Gold-Nanopartikel in die inversen Mizellen einlagern. Hier wäre es dann möglich, die Plasmonenresonanz der Goldpartikel mit der frequenzverdoppelten Laserfundamentalen anzuregen. Aufgrund der sehr hohen Absorption dieser Plasmonen und deren schneller Thermalisierung innerhalb weniger Pikosekunden könnte hier mit vergleichbarer Zeitauflösung wie

4 Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

Doktorandenstelle BAT-O IIa/2 für einen Doktoranden in der FG Optik zur Durchführung der experimentellen Arbeiten gemäß Arbeitsprogramm

4.2 Verbrauchsmittel

Xe-Blitzlampen	2.500 €
Reparatur Nd:YLF Laserstäbe	1.000 €
optische Kleinteile	1.500 €
opto-mechanische Kleinteile	1.500 €
IR Fenster für Selbstbauküvetten	500 €
Probensubstanzen	1.500 €
elektronische Kleinteile	500 €
Geschäftsbedarf	1.000 €
Summe Verbrauchsmittel (für 2 Jahre)	10.000 €

4.4 Reisen

Für Reisen zu nationalen und internationalen Tagungen, auf denen die Projektergebnisse präsentiert werden sollen, werden beantragt für den Antragszeitraum 4.000 €

5 Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Die Arbeitsgruppe besteht aus dem Antragsteller, dem für das Projekt eingestellten Doktoranden Stefan Arnold, dem Doktoranden Amir Abdolvand (DFG-Einzelprojekt des Antragstellers), und der Postdoktorandin Dr. Katarzyna Paradowska-Moszkowska; für konventionelle Spektroskopie steht anteilig die Laborantin der Fachgruppe Optik, Frau Ingrid Otten, zur Verfügung.

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb der Clusters

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Es bestehen Kooperationen in gemeinsamen Forschungsprojekten mit Dr. A. Heilmann (Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Halle), mit Prof. P. Kazansky (Optoelectronics Research Center der Universität Southampton, Großbritannien), Dr. O. Deparis (Universität Namur, Belgien). Hinsichtlich methodischer Weiterentwicklungen der fs-Pump-Probe-Spektroskopie besteht eine enge Zusammenarbeit mit Prof. N. Ernsting (Humboldt-Universität Berlin). Weiterhin sind zu dem Projekt analoge Experimente zum Energietransfer durch die Hydrathülle von Eu-Ionen zusammen mit Dr. C. Walther (Institut für Nukleare Entsorgung, FZ Karlsruhe) vereinbart.

5.3 Auslandsbezug

Das Projekt hat keinen spezifischen Auslandsbezug.

5.4 Apparative Ausstattung

Für das Projekt stehen in der FG Optik zwei Pikosekunden-IR-Lasersysteme zur Verfügung, die für die geplanten Experimente nur geringfügig ergänzt bzw. umgebaut werden müssen. Zusätzlich stehen in der Arbeitsgruppe ein UV-VIS-Spektrometer, eine FT-IR-Spektrometer mit Mikroskop und ein FT-Raman-Spektrometer für die standardmäßige optische Charakterisierung der Mikroemulsionen zur Verfügung.

6 Einbettung in die Struktur des Clusters

Das Projekt gliedert sich unter dem Kürzel SN1 in das Research Topic „self-organized nanostructures“ innerhalb des Forschungsclusters „Nanostrukturierte Materialien“ der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg ein.

Es bestehen enge Bezüge zum Projekt SN3 (Blume / Neubert), in dem ebenfalls Mikroemulsionen untersucht werden, dort jedoch anwendungsbezogen als Drug-Delivery Systeme. Die geplanten Experimente zur lasergestützten Wirkstoff-Freisetzung sollen in Kooperation mit diesem Projekt durchgeführt werden. Inwieweit die in SN3 untersuchten Mikroemulsionen auch für grundlegende Ultrakurzzeit-Experimente zugänglich sind, muss noch getestet werden. Ähnliches gilt für die in SN4 untersuchten thermosensitiven Hydrogele; entsprechende Tests sind geplant. Zu den Projekten SN2 und SN5 gibt es ebenfalls klare Berührungspunkte aufgrund der Ähnlichkeit der im Mittelpunkt stehenden Substanzklasse.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Weiterhin bestehen Kontakte zu den Projekten, die sich ebenfalls mit metallischen Nanopartikeln befassen, insbesondere zu ON3 (Dubiel / Chasse), dem Projekt von H. Graener in der International Max Planck Research School, und dem Teilprojekt B8 des SFB 418.

Die genannten flankierenden Experimente zur Größenbestimmung von Aggregaten mit der dynamischen Lichtstreuung werden in enger Kooperation mit dem IWZ bzw. dem Institut für Physikalische Chemie (Prof. Kreßler) und dem FG durchgeführt werden. Analoge Untersuchungen zur molekularen Ordnung und Dynamik der Mikroemulsionen mit NMR-Methoden sind in Kollaboration mit der FG Hochfrequenzspektroskopie bzw. dem Cluster-Projekt SN6 (Prof. Saalwächter) geplant.

7 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn ich einen solchen Antrag stelle, werde ich das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8 Unterschrift

Halle, den 02. Februar 2006

Teilprojekt SN 2

„Nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien und deren
Strukturbildung in niederdimensionalen Systemen“

Projektleiter:

Carsten Tschierske,

Ute Baumeister

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

und

Martin Steinhart

Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik Halle

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt, Exzellenzcluster „Nanostrukturierte Materialien“, Research Topic „Selforganized Nanostructures“

1.1. Antragsteller

Name: Carsten Tschierske, Prof. Dr.
Dienststellung: Hochschullehrer C3
Geburtsdatum: 29.02. 1956
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie
Institut für Organische Chemie
Dienstadresse: Kurt-Mothes Str. 2
06120 Halle
Telefon: (0345) 5525664
Telefax: (0345) 5527346
Email: carsten.tschierske@chemie.uni-halle.de
Privatadresse: An der Göttsche 2, 06193 Sennewitz, Tel.: (034606) 22938

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Name: Ute Baumeister, Dr.
Dienststellung: Unbefristete wissenschaftliche Mitarbeiterin
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Chemie
Institut für Physikalische Chemie
Geburtsdatum: 08.02. 1956
Nationalität: deutsch
Dienstadresse: Mühlpforte 1
06108 Halle
Telefon: (0345) 5525827
Telefax: (0345) 55 27157
Email: ute.baumeister@chemie.uni-halle.de
Privatadresse: Hardenbergstr. 2, 06114 Halle, Tel: (0345) 1212657

Name: Martin Steinhart, Dr.
Dienststellung: Gruppenleiter
Geburtsdatum: 20.6. 1970
Nationalität: deutsch
Institut: Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Exp. Dept. II
Dienstadresse: Weinberg 2
06120 Halle
Telefon: (0345) 5582739
Telefax: (0345) 5511223
Email: steinhart@mpi-halle.de
Privatadresse: Mozartstr. 1, 06114 Halle, Tel.: (0345) 6824368

1.2. Thema

Nanostrukturierte Flüssigkristallmaterialien und deren Strukturbildung in niederdimensionalen Systemen

1.3. Kennwort

Nanostrukturierte LC

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Flüssigkristalle, Supramolekulare Chemie, Organische und Physikalische Chemie

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

01.07.2006-30.06.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

01.07.2005

1.8. Zusammenfassung

Im Rahmen des beantragten Projektes sollen neue polyphile Blockmoleküle synthetisiert werden, die sich im Bottom-up-Ansatz zu komplexen flüssigkristallinen Nanostrukturen selbstorganisieren. Die erhaltenen Strukturen sollen detailliert charakterisiert und der Einfluß der begrenzenden Geometrie von Nanoporen auf ihre Bildung untersucht werden. Schließlich soll versucht werden, die im Rahmen des Projektes erhaltenen Strukturen zur Funktionalisierung von Modellmembranen zu verwenden.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Nanostrukturierung ist eine fundamentale Herausforderung um neue Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Materialien zu erlangen [1]. Neben festen kristallinen und amorphen Materialien kommt weichen Materialien dabei zunehmende Bedeutung zu [2]. Besonders weiche Materialien mit anisotropen physikalischen Eigenschaften (Doppelbrechung, polare Ordnung, etc.) sind von großem Interesse, da sie unter dem Einfluss externer Stimuli geschaltet werden können und den Aufbau wohldefinierter Strukturen im Bottom-up-Ansatz erlauben. Solche flüssigkristalline Materialien feiern gegenwärtig einen Siegeszug in Datenverarbeitungssystemen und in mobilen Telekommunikationssystemen als flache energiesparende Displays, ohne welche die heutigen mobilen Kommunikations- und Informationsverarbeitungssysteme undenkbar wären. Die Überstrukturen der LC Materialien sind aber bisher noch sehr einfach, im wesentlichen beschränkt auf Schichtstrukturen und reguläre Packungen von Säulen [2]. Bei Polymeren ist mit Multi-blockcopolymeren in den letzten 10-15 Jahren ein signifikanter Fortschritt in Richtung Erhöhung der Komplexität der Strukturen gelungen [3,4,5]. Allerdings, bedingt durch die hohe Viskosität von

-
- [1] Petty, M. C.; Bryce, M. R.; Bloor, D. *Introduction to Molecular Electronics*; Edward Arnold, London, 1995; J. Simon, P. Bassoul, *Design of Molecular Materials: Supramolecular Engineering*, (John Wiley, Chinchester, 2000); Kato, T. *Science* 2002, 295, 2414-2418.
- [2] Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. *Handbook of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
- [3] Reviews zu Blockcopolymeren: Hamley, I. W. *The Physics of Block-Copolymers*; Oxford University Press: Oxford, 1998; p 24-130; Bates F. S.; Fredrickson, G. H. *Physics Today* 1999, 32-38; Abetz, V. In *Supramolecular Polymers*; Ciferri, A., Ed.; Marcel Dekker Inc.: New York, 2000; p 215-262.
- [4] Beispiele komplexer Morphologien bei linearen ABC Dreiblockcopolymeren: Mogi, Y.; Nomura, M.; Kotsuji, H.; Ohnishi, K.; Matsushita Y.; Noda, I. *Macromolecules* 1994, 27, 6755-6760; Matsushita, Y.; Tamura M.; Noda, I. *Macromolecules* 1994, 27, 3680-3682; Krappe, U.; Stadler, R.; Voigt-Martin, I. *Macromolecules* 1995, 28, 4558-4561; Breiner, U.; Krappe, U.; Abetz V.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 1051-1083; Breiner, U.; Krappe U.; Stadler, R. *Macromol. Rapid. Commun.* 1996, 17, 567-575; Breiner, U.; Krappe, U.; Jakob, T.; Abetz V.; Stadler, R. *Polymer Bull.* 1998, 40, 219-226; C. Auschra, R. Stadler, *Macromolecules*, 1993, 26, 2171-2174; Abetz, V.; Goldacker, T. *Macromol., Rapid Commun.* 2000, 21, 16-34. (h) Cochran, E. W.; Morse, D. C.; Bates, F. S. *Macromolecules* 2000, 33, 782-792; Ott, H.; Abetz, V.; Altstädt, V. *Macromolecules* 2001, 34, 2121-2128; Abetz, V.; Markgraf, K.; Rebizant, V. *Macromol. Symp.* 2002, 177, 139-145; Epps III, T. H.; Bailey, T. S.; Waletzko, R.; Bates, F. S. *Macromolecules* 2003, 36, 2873-2881; Jiang, S.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Macromolecules* 2003, 36, 6171-6177.
- [5] ABC-Stern Dreiblockcopolymer: Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Polymer*, 2000, 41, 9089; Hückstädt, H.; Göpfert, A.; Abetz, V. *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, 201, 296; Sioula, S.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. *Macromolecules* 1998, 31, 5272-5277; Sioula, S.;

Polymeren, ist die Erzeugung einheitlich strukturierter Domänen schwierig, oft können sie nur durch langsames Verdampfen von Lösungsmittel aus Oberflächenfilmen realisiert werden. Bei niedermolekularen Flüssigkristallsystemen ist die Viskosität wesentlich geringer und die Bulk-Materialien organisieren sich spontan. Eine Erhöhung der Komplexität flüssigkristalliner Systeme sollte zu völlig neuen Eigenschaftskombinationen und Anwendungsfeldern führen. So führt die Einführung von Chiralität zu photonischen Flüssigkristallen [6]. Die Veränderung der Molekülform (Bananenmesogene) führte zu neuen fluiden Systemen mit polaren Überstrukturen (Ferroelektrika, Antiferroelektrika) und supramolekularer Chiralität in weicher Materie (geordneten Fluiden) [7,8].

2.2 Eigene Vorarbeiten

In Vorarbeiten am Institut für Organische Chemie (Tschierske) und am Institut für Physikalische Chemie (Baumeister) konnten neue ungewöhnlich LC-Morphologien erhalten werden, indem - in Analogie zu Blockcopolymeren - von der binär amphiphilen Struktur einfacher Flüssigkristalle zu Dreiblockflüssigkristallen übergegangen wurde [9,10]. Dies führte völlig neue Organisationsformen flüssigkristalliner Systeme [11,12,13,14]. Diese umfassen neben neuen Typen von Schicht-

-
- Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. *Macromolecules* **1998**, *31*, 8429-8432; Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Isono, Y.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T. *Polymer* **1992**, *33*, 2208-2213; Okamoto, S.; Hasegawa, H.; Hashimoto, T.; Fujimoto, T.; Zhang, H.; Kazama, T.; Takano, A.; Isono, Y. *Polymer* **1997**, *38*, 5275-5281; Abetz, V.; Jiang, S. *e-Polymer* **2004**, 054; (b) Abetz, V.; Jiang, S.; Göpfert, A. *e-Polymer* **2004**, 040; Jiang, S.; Göpfert, A.; Abetz, V.; *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 932-937.
- [6] (a) Kitzerow, H.-S.; Bahr, C. *Chirality in Liquid Crystals*, Springer: New York, 2001. (b) Pansu, B. *Mod. Phys. Lett. B* **1999**, *13*, 769-782.
- [7] Bent-core Mesogens: (a) Niori, T.; Sekine, T.; Watanabe, J.; Furukawa T.; Takezoe, H. *J. Mater. Chem.* 1996, *6*, 1231-1233; (b) Link, D. R.; Natale, G.; Shao, R.; MacLennan, J. E.; Körblova, E.; Clark, N. A.; Walba, D. M. *Science* 1997, *278*, 1924-1927. (c) Pelzl, G.; Diele, S.; Weissflog, W. *Adv. Mater.* 1999, *11*, 707-724;
- E[8] (a) Reddy Tschierske *J. Mater. Chem.* DOI: 10.1039/b504400f; (b) Shen, D.; Pegenau, A.; Diele, S.; Wirth, I.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1593-1601; (c) Dantlgraber, G.; Eremin, A.; Diele, S.; Hauser, A.; Kresse, H.; Pelzl, G.; Tschierske, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2408-2412.
- E[9] Mikro- und Nanosegregation als Weg zu komplexen Mesophasenmorphologien: Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1485-1508; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2647-2671; Tschierske, C. *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.* **2002**, *7*, 69-80.
- [10] Komplexe Systeme anderer Autoren: LC Dendrimere und Oligomere: Ungar, G.; Liu, Y.-S.; Zeng, X.-B.; Percec, V.; Cho, W.-D. *Science* **2003**, *299*, 1208-1211. Zeng, X.-B.; Ungar, G.; Liu, Y.-S.; Percec, V.; Dulcey, A. E.; Hobs, J. *Nature* **2004**; Percec, V.; Mitchell, C. M.; Cho, W.-D.; Uchida, S.; Glodde, M.; Ungar, G.; Zeng, X.; Liu, Y.; Balagurusamy, V. S. K.; Heiney, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6078-6094; Gehringer, L.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3856-3867; Barberá, J.; Donnio, B.; Giménez, R.; Guillon, D.; Marcos, M.; Omenat, A.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2808-2813; Gehringer, L.; Bourgogne, C.; Guillon, D.; Donnio, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3856-3867; Goodby, J. W.; Mehl, G. H.; Saez, I. M.; Tuffin, R. P.; Mackenzie, G.; Auzély-Velty, R.; Benvegnu, T.; Plusquellec, D. *Chem. Commun.* **1998**, 2057-2070; Rod-coil Moleküle: Lee, M.; Cho, B.-K.; Zin, W.-C. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3869-3892; Oh, N.-K.; Zin, W.-C.; Im, J.-H.; Ryu, J.-H.; Lee, M. *Chem. Commun.* **2004**, 1092-1093;
- E[11] (a) Kölbel, M.; Beyersdorff, T.; Cheng, X.-H.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809-6818; (b) Cheng, X.-H.; Prehm, M.; Das, M. K.; Kain, J.; Baumeister, U.; Diele, S.; Leine, D.; Blume, A.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10977-10996; (c) Cheng, X.-H.;

strukturen (Laminierte Phasen) [11b,c,12], in denen die Moleküle parallel zu den Schichten angeordnet sind auch flüssigkristalline Wabenstrukturen, [11,13,14] wobei die Waben in den bisher untersuchten Systemen einen quadratischen [11b,13b,14], pentagonalen [11b,14] und hexagonalen Querschnitt [11] besitzen können (Zylinderphasen). Abbildung 1 zeigt ausgewählte Beispiele für solche Zylinderphasen, in denen die einzelnen inkompatiblen Molekülsegmente in räumlich getrennten Domänen organisiert sind und bestimmte Funktionen übernehmen [14].

Die rigiden aromatischen Segmente bilden die Netze (Zylinderwände), die lateralen Ketten füllen die Zylinderinnenräume aus und die endständigen (terminalen) Ketten bilden die Knoten, welche die Gesamtstruktur zusammenhalten. Weitere Details sind in der in Referenz [14] zitierten Publikation beschrieben. In anderen Fällen erfolgte die Bildung von polaren Kanälen, welche eine lipophile Matrix, bestehend aus alternierenden Schichten von aromatischen Segmenten und fluiden Alkylketten regulär durchbrechen (Abb. 2) [13a]. Insgesamt steht das Verständnis der Selbstorganisation dieser komplexen Moleküle jedoch erst am Anfang und über ihre Wechselwirkungen mit anderen geordneten Strukturen im Mikrometer- und Nanometerbereich ist bisher noch nichts bekannt.

Über die Arbeiten auf dem Gebiet der polyphilen Blockmoleküle hinaus bestehen auch umfangreich Erfahrungen bezüglich Synthese (Tschierske) und Untersuchung (Tschierske/Baumeister) von ferroelektrischen Materialien auf der Basis von bent-core Mesogenen [8]. Hier wurden insbesondere erste Seitenkettenpolymere [15] und Dendrimere [16] mit bent-core Einheiten und ferroelektrischen LC Phasen erhalten.

Das, M. K.; Baumeister, U.; Diele, S.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12930-12940.

E[12] (a) Cheng, X.-H.; Das, M. K.; Diele, S.; Tschierske, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, *41*, 4031-4035; (b) Prehm, M., Cheng, X.-H.; Diele, S.; Das, M. K.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12072-12073; (c) Prehm, M.; Diele, S.; Das, M. K.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 614-615; (d) Patel, N. M.; Dodge, M. R.; Zhu, M.-H.; Petschek, R. G.; Rosenblatt, C.; Prehm, M.; Tschierske, C. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 015501; (e) Patel, N. M.; Syed, I. M.; Rosenblatt, C.; Prehm, M.; Tschierske, C. *Liq. Cryst.* **2005**, *32*, 55-61.

E[13] (a) Chen, B.; Zeng, X.-B.; Baumeister, U.; Diele, S.; Ungar, G.; Tschierske, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, 4621-4625; (b) Chen, B.; Baumeister, U.; Diele, S.; Das, M. K.; Zeng, X.-B.; Ungar, G.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8608-8609; (c) Chen, B.; Baumeister, U.; Pelzl, G.; Das, M. K.; Zeng, X., Ungar, G.; Tschierske C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16578-16591.

E[14] Chen, B.; Zeng, X.-B.; Baumeister, U.; Ungar, G.; Tschierske, C. *Science* **2005**, *307*, 96-99.

E[15] Keith, C.; Reddy, R. A.; Tschierske, C. *Chem Commun* **2005**, 871-872.

E[16] (a) Kardas, D.; Prehm, M.; Baumeister, U.; Pocięcha, D.; Reddy, R. A.; Mehl, G. H.; Tschierske, C. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 1722-1733; (b) Dantlgraber, G.; Baumeister, U.; Diele, S.; Kresse, H.; Lühmann, B.; Lang, H.; Tschierske, C. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 14852-14853 (2002).

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

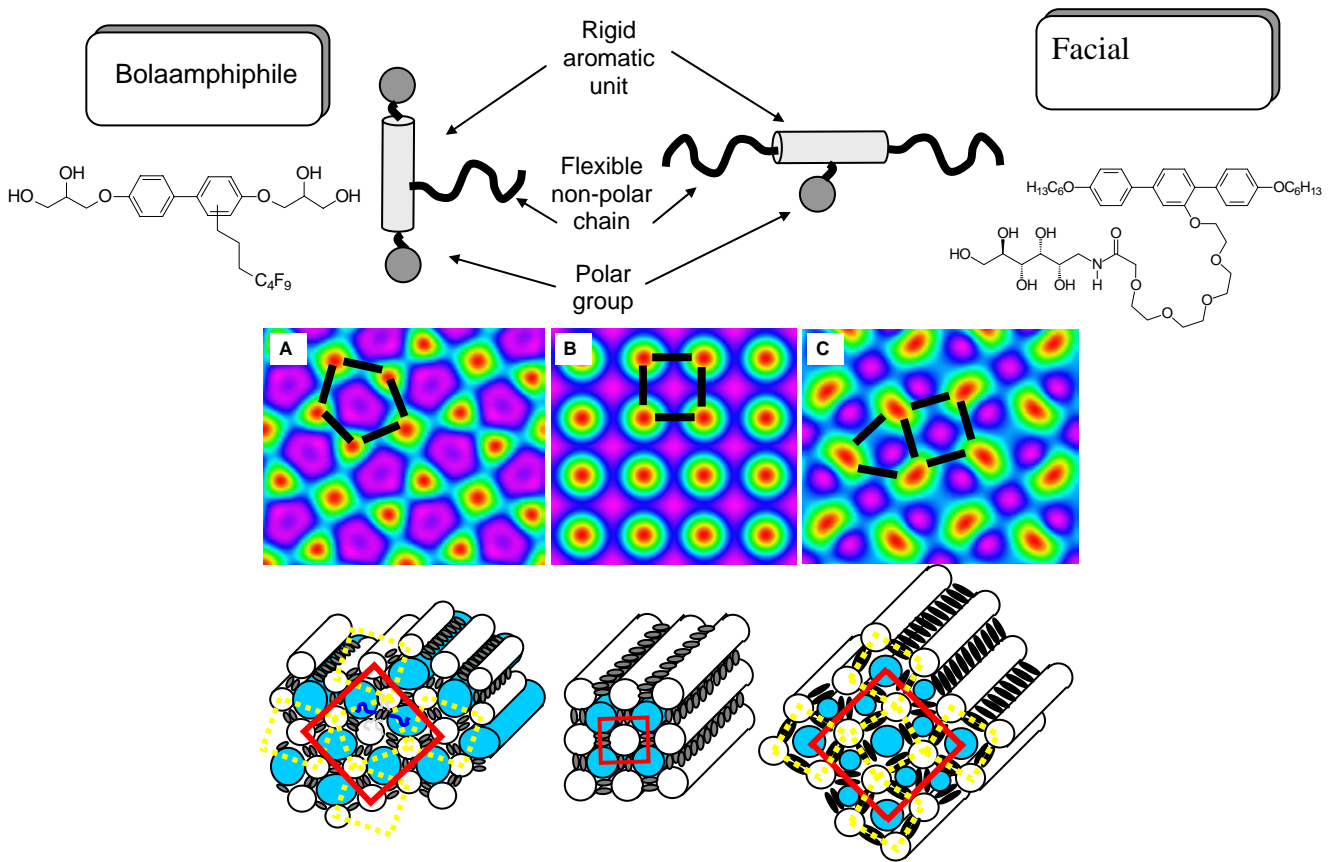


Abb. 1.: Oben: Beispiel für die Molekülstrukturen typischer Dreiblockmoleküle (Bolaamphiphile und faciale Amphiphile). Darunter: Elektronendichtekarten und Modelle ausgewählter Flüssigkristallphasen facialer Amphiphile und Modelle der Organisation der Moleküle in den LC Phasen: Die linearen aromatischen Segmente der Moleküle bilden die Zylinderwände (in den Elektronendichtekarten als schwarze Linien symbolisiert, in den Modellen grau dargestellt), die endständige Ketten (in Modellen weiße Säulen) halten die Zylinderstrukturen zusammen und die seitlichen Ketten (in Modellen graue Säulen) füllen die Zylinderinnenräume aus.

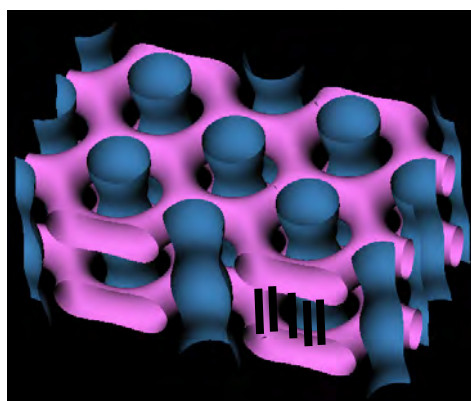


Abb. 2.: Die Kombination von Zylindern und Schichten in einer gemeinsamen Struktur (hexagonal channeled layer phase = ChL_{hex} Phase) ist eine weitere Organisationsform facialer Amphiphile (die schwarzen Stäbchen kennzeichnen die Positionen der rigiden Terphenylsegmente, die blauen Zylinder enthalten die polaren Ketten und die Alkylketten sind in den pink gefärbten Bereichen organisiert).

Ein Schwerpunkt der Arbeiten im AK Steinhart ist die Untersuchung von mesoskopischen Strukturbildungsprozessen in den Poren geordneter poröser Template. Beispiele hierfür sind die Benetzung der Porenwände mit Polymeren [17,18], Phasenseparation [19,20] Kristallisation von Polymeren [21], Strukturbildung von Blockcopolymeren (Fig. 3a) [22] und die Bildung von Mesophasen [23].

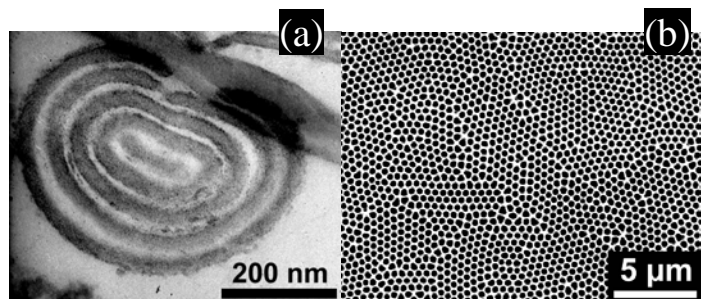


Abb. 3. a) Querschnitt einer Blockcopolymer-Nanofaser senkrecht zur Längsachse. Eine Komponente wurde mit Ruthenium angefärbt und erscheint dunkel. b) Aufsicht auf selbstgeordnetes poröses Aluminiumoxid.

Selbstgeordnetes poröses Aluminiumoxid (Fig. 3b) mit Porendurchmessern von 25 bis 400 nm und Porentiefen größer 100 μm wird nach Masudas Zweistufenprozess [24] routinemäßig hergestellt. Als zweites Template-system mit Porendurchmessern von 370 nm bis zu einigen Mikrometern und Porentiefen von einigen 100 μm steht makroporöses Silizium [25] zur Verfügung.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Gesamtziel dieses Projektes ist es, komplexe Soft-Matter-Nanostrukturen gezielt zu erzeugen, und diese mit porösen Templaten und Modellmembranen zu größeren funktionellen Überstrukturen zu verknüpfen. Dabei sollen die folgenden Systeme bearbeitet werden:

- **A) Flüssigkristalline Nanostrukturen.** Dieser Teil umfasst das gezielte Materialdesign entsprechend der spezifischen Anforderungen der Teilziele B (Wechselwirkungen mit mikrostrukturierten Oberflächen) und C (potentielle Materialien für Membrankanäle). Schwerpunktmäßig sollen faciale Amphiphile synthetisiert werden, von denen auch neue komplexe Überstrukturen in flüssigkristallinen Systemen erwartet werden können. Insbesondere große Zylinderstrukturen

E[17] Steinhart, M.; Wendorff, J. H.; Greiner, A.; Wehrspohn, R. B.; Nielsch, K.; Schilling, J.; Choi, J.; Gösele, U. *Science* 2002, 296, 1997.

E[18] Steinhart, M.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 1334-1344.

E[19] Steinhart, M.; Murano S.; Schaper, A. K.; Ogawa, T.; Tsuji, M.; Gösele, U.; Weder, C.; Wendorff, J. H. *Adv. Funct. Mater.* 2005, 15, 1656-1664.

E[20] Steinhart, M.; Jia, Z.; Schaper, A.; Wehrspohn, R.B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Adv. Mater.* 2003, 15, 706-709.

E[21] Steinhart, M.; Senz, S.; Wehrspohn, R.B.; Gösele, U.; Wendorff, J. H. *Macromolecules* 2003, 36, 3646-3651.

E[22] Sun, Y.; Steinhart, M.; Zschech, D.; Adhikari, R.; Michler, G. H.; Gösele, U. *Macromol. Rapid Commun.* 2005, 26, 369-375.

E[23] Steinhart, M.; Zimmermann, S.; Göring, P.; Schaper, A. K.; Gösele, U.; Weder, C.; Wendorff J. H. *Nano Lett.* 2005, 5, 429-434.

[24] Masuda, H.; Fukuda, K. *Science* 1995, 268, 1466-1468; Masuda, H.; Yada K.; Osaka A. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2-Lett.* 1998, 37, L1340-L134; Masuda, H.; Hasegawa F.; Ono, S. J. *Electrochem. Soc.* 1997, 144, L127-L130; Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. *Nano Lett.* 2002, 2, 677-680.

[25] Lehmann, V. J. *Electrochim. Soc.* 1993, 140, 2836-2843.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

(Hexagons und größere Polyeder), bestehend aus einem hydrophilen Inneren und hydrophoben Wänden, die bisher noch nicht realisiert werden konnten sind dabei von Interesse.

- **B) Flüssigkristalline Nanostrukturen in geordneten porösen Templaten.** Im Teil B ist geplant, die Strukturbildung von komplexen Flüssigkristall-Nanostrukturen der facialen Amphiphile und der Bolaamphiphile, sowie polarer Schichten von bent-core Mesogenen in der begrenzenden Geometrie von Nano- und Makroporen in selbstgeordnetem porösen Aluminiumoxid und makroporösem Si zu untersuchen. Dabei wird einerseits das Ausmaß der geometrischen Begrenzung über die Porendurchmesser eingestellt, die von 25 nm bis 1000 nm variiert werden können. Der Einfluß, den die Natur der Porenwand auf die Ausbildung der Mesophasen in den Poren hat, ist ebenfalls Gegenstand dieses Projektteils. Dabei ist geplant, die Polarität der Porenwände gezielt einzustellen. Darüber hinaus können die im Selbstorganisationsprozess (Bottom-up-Ansatz) erzeugten Nanostrukturen durch die teilweise im Top-down-Ansatz erzeugten Nanostrukturen mechanisch stabilisiert werden, was u. a. für potentielle Anwendung dieser Materialien von Interesse ist.

- **C) Membranporen.** Dieser Teilaspekt beschäftigt sich mit der Organisation facialer Amphiphile in Membranen (s. Abb. 5). Hier soll untersucht werden, inwieweit die in den Bulkmaterialien gefundenen selbstorganisierten Zylinderstrukturen in Phospholipidmodellmembranen implantiert werden können und zum selektiven Transport durch Membranen genutzt werden können. Die Organisation der Moleküle in der ChL_{hex} Phase (Abb. 2) und in den polygonalen Zylinderphasen (Abb.1) lassen die Ausbildung von Kanalstrukturen in Phospholipidmembranen wahrscheinlich erscheinen. Dieser Teil soll in Kooperation mit Prof. Blume (Institut für Physikalische Chemie, Uni Halle) bearbeitet werden.

3.2 Arbeitsprogramm

A) Flüssigkristalline Nanostrukturen

Synthesen und Design der Materialien: Dies umfasst hauptsächlich die Synthese (organische und metallorganische Synthesemethoden), Isolierung und Reinigung von Substanzen mit bekannten Eigenschaften in einem größeren Maßstab für den Einbau in die nanoporösen Template und Modellmembranen.

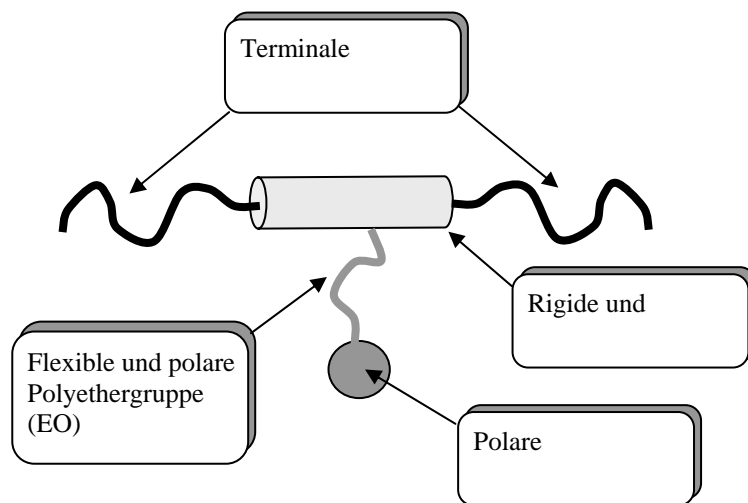


Abb. 4: Allgemeine Molekülstruktur der facialen Amphiphile

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Daneben soll auch die gezielte Synthese und Charakterisierung ausgewählter neuer Substanzen erfolgen. Folgende Strukturvariationen stehen dafür zur Auswahl:

- Variation der polaren lateralen Gruppen. Hier haben sich Polyethergruppen aufgrund ihrer Hydrophilie und Flexibilität besonders bewährt. Die Enden dieser Polyetherketten sind durch weitere polare Gruppen funktionalisiert. Im Falle der facialen Amphiphile wurden bisher COOH, Alkalimetallcarboxylat und Kohlenhydratsegmente erfolgreich als polare Endgruppen eingesetzt. Diese Palette kann erweitert werden (z.B. verschiedene Amidstrukturen, wie Harnstoffgruppen, Urethane), denn es ist zu erwarten, dass die Wechselwirkung dieser polaren Endgruppen mit den Oberflächen der mikrostrukturierten Materialien entscheidend den Aufbau der Gesamtstruktur beeinflusst. Die funktionellen Gruppen könnten darüber hinaus die flüssigkristallinen Überstrukturen modifizieren und die Aggregation der Moleküle in den Membranen beeinflussen.

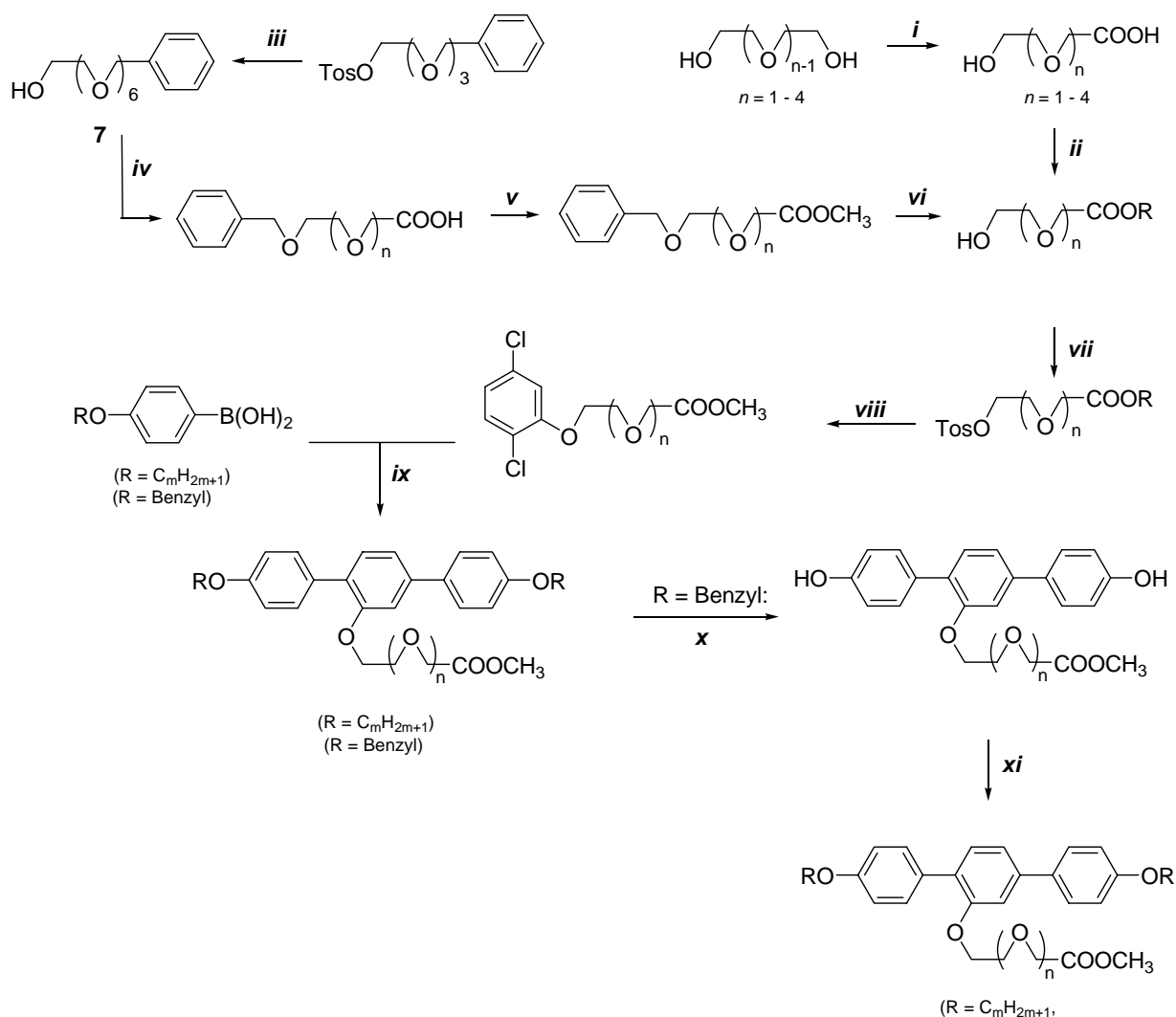
- Weitere Anpassungen der Eigenschaften sind durch geeignete Variation der lipophilen Alkylketten und der Polyetherketten möglich. Während auf dem Gebiet der Bolaamphiphile (Innenraum der Zylinder ist mit lipophilen Gruppen gefüllt) verschiedene Zylinderstrukturen unterschiedlicher Größe erzeugt werden konnten (Vierecke, Fünfecke, Sechsecke, gestreckte Sechsecke) sind die Zylinderstrukturen der facialen Amphiphile (Innenraum der Zylinder ist mit polaren/hydrophilen Gruppen gefüllt) bisher auf Dreiecke, Vierecke und Fünfecke beschränkt. Größere Strukturen (z.B. Sechsecke) konnten bisher noch nicht erhalten werden, da bei diesen großen Zylindern die Segregation der Alkylketten von den aromatischen Segmenten verloren ging. [13c] Durch Verlängerung der Alkylketten, bei gleichzeitiger Expansion der polaren Bereiche sollten grössere Zylinderstrukturen realisierbar sein. Darüber hinaus müssen für Teilaspekt C (Membranporen) die Länge der rigiden Einheiten und der terminalen Alkylketten so abgestimmt werden, dass diese die Phospholipidmodellmembranen optimal durchspannen können (s. Abb. 5).

- Neben den bisher verwendeten linearen aromatischen Segmenten ist auch von Interesse, wie sich rigide Segmente mit gewinkelter V-förmiger Gestalt in den ternären Blockmolekülen auf die Mesophasenüberstrukturen und deren Organisation in den Nanoröhrchen auswirken.

- Alle Synthesen sind Vielstufensynthesen, wie die in Schema 1 dargestellte Synthese der facialen Amphiphile mit EO-Spacern und COOCH₃-Endgruppe exemplarisch belegt (s. Schema 1). Diese Ester sind aber erst die Ausgangsstoffe für weitere Funktionalisierungen der polaren Endgruppen. Die Durchführung der Synthesen, die Isolierung und Reinigung der amphiphilen Zwischenstufen und Produkte ist mit erheblichem Material-, Zeit- und Personalaufwand verbunden. Zudem ist auch die Charakterisierung der komplexen flüssigkristallinen Überstrukturen keine triviale Aufgabe. Es ist auch zu berücksichtigen, dass für Teilprojekt B größere Substanzmengen benötigt werden und daher ein up-scaling und Nachsynthesen notwendig sind. Daher wird neben der Doktorandenstelle eine Hilfskraftstelle zur Unterstützung beantragt. Trotzdem können mit der beantragten Mitarbeiterstelle und im gegebenen Zeitraum nur ausgewählte Syntheseziele an exemplarischen Beispielen realisiert werden. Die Auswahl der Zielstrukturen orientiert sich dabei an den Erfordernissen der Ziele B und C.

Untersuchung der Mesophasen: Die Charakterisierung der Überstrukturen der Materialien erfolgt durch DSC, Polarisationsmikroskopie, sowie Röntgenbeugungsuntersuchungen. Die synthetischen Arbeiten und grundlegende Charakterisierungen wie dynamische Differentialkalorimetrie (DSC) und Polarisationsmikroskopie werden im AK Tschierske betreut, die röntgenographischen Untersuchungen werden von Frau Dr. Baumeister betreut.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)



Schema 1.: *i*) 1, Na, 2, ClCH₂COONa, 100 °C, 10 h. 3, HCl (konz.); *ii*) H₂SO₄, CH₃OH, Rückfluss x, 10 h; *iii*) H(OCH₂CH₂)₃ONa, 100 °C, 10 h; *iv*) 1, NaH, THF, Rückfluss, 2 h; 2, ClCH₂COONa, Rückfluss 8 h; 3, HCl (konz.); *v*) H₂SO₄, CH₃OH, Rückfluss, 10 h; *vi*) Pd/C, H₂, Ethylacetat, 40 °C, 24 h; *vii*) Tosylchlorid, Pyridin, 0 °C; *viii*) 2,5-Dichlorophenol, K₂CO₃, (n-Bu)₄NI, CH₃CN, Rückfluss 8 h; *ix*) Pd(OAc)₂, 2-Ddi-*tert*-butylphosphino)biphenyl, KF, THF, RT, 24 h; *x*) Pearlman's cat., Cyclohexen, Methanol, Rückfluss 8 h; *xi*) 1-Bromalkan, K₂CO₃, (n-Bu)₄NI, CH₃CN, Rückfluss, 8 h.

Von neuen Verbindungen sollen pulveranaloge Proben der Flüssigkristalle mit dem Guinier-Verfahren und einer Kleinwinkelkamera mit positionsempfindlichen Detektor untersucht werden, um genaue d-Werte für die Röntgenreflexe zu bestimmen und erste Schlussfolgerungen zur Phasenstruktur zu ziehen. Anschließend sollen grenzflächenorientierte Proben (mit Fasertextur oder im Idealfall Monodomänen) erzeugt werden, deren Beugungsbild mittels eines 2D-Detektors registriert wird, um die Zuordnung seiner Charakteristika zu den Parametern der jeweiligen Schicht-, 2D- oder 3D-Struktur der flüssigkristallinen Phase zu ermöglichen. Alle Röntgenapparaturen sind mit Probenheizsystemen ausgestattet, die eine Temperierung zwischen Raumtemperatur und 180 °C gestatten, und speziell auf die Untersuchung flüssigkristalliner Phasen ausgelegt. Mit diesen Methoden werden Modelle der supermolekularen Organisation erarbeitet, die schließlich von Prof. G. Ungar (University Sheffield) durch Röntgenbeugungsuntersuchungen am Synchrotron und Berechnung von Elektronendichteverteilungen bestätigt oder modifiziert werden.

B) Flüssigkristalline Nanostrukturen in geordneten porösen Templaten

Modellsysteme

Hybridsysteme aus selbstorganisierten LC-Nanostrukturen in den Poren poröser Template werden in der Gruppe Steinhart erzeugt und gemeinsam mit der Gruppe von Frau Baumeister untersucht. Die Resultate haben direkten Einfluss auf die synthetischen Zielstellungen und die molekularen Zielstrukturen.

Polare Nanoschichten in der begrenzenden Geometrie von Nanoporen: Zunächst sollen LC-Polymere mit vergleichsweise einfachen Schichtstrukturen eingesetzt werden, um Besonderheiten bei der Erzeugung von LC-Hybridsystemen und deren Charakterisierung zu erkunden. Die benötigten Polymere sind Seitenkettenpolymere mit mesogenen bent-core Einheiten, die zum Teil aus früheren Arbeiten zur Verfügung stehen oder in den benötigten Mengen synthetisiert bzw. nachsynthetisiert werden.

Nanozylinder in der begrenzenden Geometrie von Nanoporen In den ersten Versuchen soll auf bereits vorhandene faciale Amphiphile und Bolaamphiphile zurückgegriffen werden, um Erfahrungen zu sammeln. Dann sollen die neu synthetisierten facialen Amphiphile mit unterschiedlichsten Mesophasenstrukturen eingesetzt werden. Die Erkenntnisse über die Eignung bestimmter Materialien bzw. auftretende Probleme führen dann zu weiteren Modifizierungen der konkreten Zielstrukturen. Es ist zu erwarten, dass an den polaren Wänden der porösen Aluminiumoxid-Template zunächst Oberflächenschichten der amphiphilen LC-Moleküle entstehen, die dann zu hydrophoben Innenflächen führen, an denen die eigentliche Organisation des Bulk-Materials einsetzt. Selbiges gilt für makroporöses Si, dessen Porenwände aus einer nativen Siliziumoxidschicht bestehen. Durch Variation der polaren Gruppen und andere Strukturvariationen (s. geplante Synthesen) sollen diese Grenzflächeneffekte gezielt beeinflusst werden. Möglicherweise können auch andere Materialien (z. B. Polymere oder Tenside) zur primären Oberflächenmodifizierung eingesetzt werden und die LC Struktur dann in den oberflächenmodifizierten Mikrostrukturen erzeugt werden.

Infiltration in die Templatstrukturen

Die Gruppe Steinhart verfügt über umfangreiche Erfahrung in der Infiltration von Polymeren, Flüssigkristallen, Mischungen aus Polymeren und Flüssigkristallen etc., auch von thermisch instabilen Verbindungen, in nanoporöse Template. Dies kann entweder aus Lösung oder in der Schmelze stattfinden. Als Template sollen selbstgeordnete poröse Aluminiumoxidmembranen mit Porendurchmessern von 25, 60 und 400 nm sowie makroporöses Silizium mit einem Porendurchmesser von 800 nm verwendet werden. Die thermische Vorgeschichte der Proben soll präzise eingestellt werden. Hierfür stehen programmierbare Präzisionsöfen, die unter Schutzgas oder im Vakuum betrieben werden können, zur Verfügung. Daher ist geplant, Proben von Temperaturen, bei denen das Material in den Poren als isotrope Schmelze vorliegt, zu quenchen und langsam, z. B. mit einer Rate von 1 K/min zu kühlen. Um den Einfluss der Porenwände auf die Bildung der Mesophasen in den Porenwänden zu untersuchen, sollen diese optional durch Beschichtung mit Polymeren (PS, PMMA, PVDF) etc. modifiziert werden.

Röntgenbeugung

Die Präparation der Proben und die Charakterisierung der erhaltenen Hybridsysteme mit verschiedensten Methoden erfolgt in den AKs Steinhart und Baumeister, sowie in Kooperation mit anderen Partnern im beantragten Cluster. Die röntgenographische Charakterisierung der Hybridsysteme beginnt mit ihrer Untersuchung mittels pulveranaloger Verfahren in Reflexion im AK Steinhart, um Informationen zum Phasenzustand des mesogenen Materials in den Poren und erste Hinweise zur Orientierung der Moleküle zu erhalten. Durch Ψ -Scans können Orientierungsverteilungen für die zu den Reflexen gehörenden Netzebenenscharen ermittelt werden. Komplementär hierzu sollen die Proben in Transmissionsgeometrie gemessen werden, so dass der

im AK Baumeister vorhandene 2D-Detektor für die Registrierung zweidimensionaler Beugungsbilder genutzt werden kann.

Dynamische Differentialkalorimetrie

Die in den Templatporen befindlichen flüssigkristallinen Nanostrukturen sollen mittels DSC untersucht werden. Vergleichbare Proben, wie mit teilkristallinen Polymeren infiltrierte poröse Aluminiumoxid-Template, wurden auf diese Weise bereits erfolgreich charakterisiert. Im Verlauf soll die thermische Vorgeschichte der Proben systematisch variiert werden. Dazu werden die Proben mit verschiedenen Kühlraten von Temperaturen, bei denen das Material in den Poren eine isotrope Flüssigkeit ist, abgekühlt und die Wärmekapazität C_p des Materials in den Poren gemessen. Techniken, den Beitrag des Templatmaterials mit Hilfe von Referenzmessungen von dem Beitrag des Materials in den Poren zu trennen, bzw. die Beladung der Poren zu bestimmen, wurden in Zusammenarbeit mit T. Thurn-Albrecht und E. Hempel entwickelt.

C) Membranporen

Auch hier soll in den ersten Versuchen zunächst auf bereits vorhandene faciale Amphiphile zurückgegriffen werden, um die prinzipielle Eignung zu testen. Zunächst soll die Länge des hydrophoben Rückgrates (aromatisches Segment und terminale Alkylketten) optimiert werden, im zweiten Schritt erfolgt dann die Untersuchung des Einflusses der polaren lateralen Gruppen (Länge, Funktionalität der Endgruppe). Die Untersuchungen erfolgen in Kooperation mit dem Arbeitskreis Blume mit den dort etablierten Methoden.

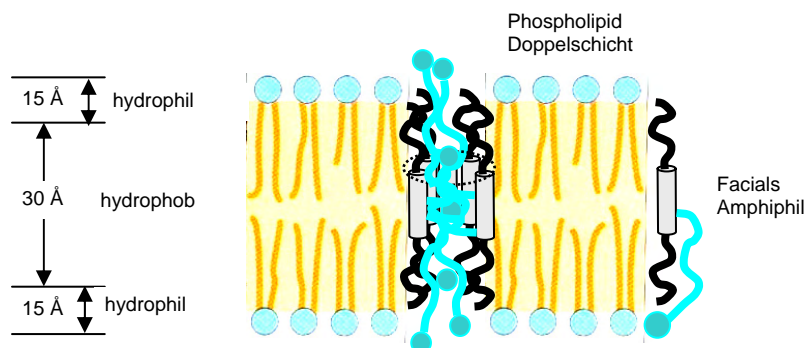


Abb. 5: Skizze der möglichen Organisation der facialen Amphiphile in einer Membranpore. Die Tatsache, dass rigide faciale Amphiphile (Octaphenylene) prinzipiell befähigt sind, Membranporen zu bilden, belegen die Arbeiten von Matile et al.[26] und Lee et al.[27] Die zusätzlichen Alkylketten unserer Moleküle sollten eine bessere Integration in die lipophile Matrix der Lipidmembran ermöglichen, die langen polaren lateralen Ketten sollten eine Verankerung an den hydrophilen Außenflächen und den Transport polarer Moleküle und Ionen ermöglichen.

[26] Sakaai, N.; Marenda, J.; Matile, S. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 79-87.

[27] Yang, W.-Y.; Ahn, J.-H.; Yoo, Y.-S.; Oh, N.-K., Lee, M. *Nature Mater.* **2005**, *4*, 399-402.

D) Zeitplan

Themen ↓ Monate →	1-3	4-6	7-9	10-12	13-15	16-18	19-21	22-24
Synthese neuer Materialien								
Polarisationsmikroskopie, DSC								
Röntgenographische Untersuchungen zur Aufklärung der Phasenstrukturen								
Templatpräparation								
Bent-core Polymere in porösen Templaten								
Faciale Amphiphile in porösen Templaten								
Membrankanäle								

Abb. 6. Diagramm zur Veranschaulichung des Arbeitsprogramms und des Zeitplans.

4. Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

- BATIIa/2 Stelle für den Antragszeitraum

Erläuterungen: Das Projekt umfasst sowohl komplexe synthetische Arbeiten als auch detaillierte Strukturcharakterisierungen der LC Materialien und der daraus erzeugten Hybridsystems (DSC, Röntgenuntersuchungen, etc.). Die synthetischen Arbeiten sowie fundamentale Charakterisierungen (Polarisationsmikroskopie, DSC) der neuen LC Materialien sollen unter Leitung von Prof. C. Tschierske durchgeführt werden. Die detaillierten Strukturuntersuchungen sowohl der reinen Materialien als auch der Hybridsysteme (DSC, verschiedene Techniken der Röntgenbeugungsuntersuchungen) werden von Frau Dr. Baumeister und Herrn Dr. Steinhart betreut.

- Studentische Hilfskräfte insges. ½ Jahr, (80 h pro Monat)

Studentische Hilfskräfte sollen entweder synthetisch arbeiten und Zwischenprodukte synthetisieren oder bei der Präparation der Hybridmaterialien mitarbeiten. Wir erhoffen damit geeignet qualifizierte Mitarbeiter an dem Schwerpunkt zu interessieren und auch in dieser Richtung vertiefend zu qualifizieren.

4.2 Wissenschaftliche Geräte

Keine

4.3 Verbrauchsmittel

- Gesamtsumme: 10 000,- für 2 Jahre

Erläuterungen: Chemikalien, Lösungsmittel, Chromatographiematerialien, kurzlebig Glasgeräte und sonstige Verbrauchsmaterialien, DSC-Bedarf, Mikroskopiebedarf, Röntgenbedarf (Röntgenfilme, Fotochemikalien, Markröhrchen, Aluminium-Pfännchen, Heizfolie für Plattenofen, Temperaturmessfühler, etc.), Gase für Detektoren (anteilig), Röntgenröhre (anteilig).

4.4 Reisen

- 4000,- EUR für 2 Jahre

Erläuterungen: Konferenzbesuche zur Präsentation der Ergebnisse, Reisen u.a. nach Sheffield (Kooperation mit Prof. Ungar, Synchrotron)

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Prof. Dr. C. Tschierske (Projektleiter/Synthese)

Dr. U. Baumeister (Projektleiter/Röntgenbeugung)

Dr. Martin Steinhart, Gruppenleiter

Dr. Xin Chen, Postdoc, (Drittmittelfinanzierung, MPG)

Kornelia Sklarek, Technische Angestellte, Finanzierung durch MPG

E. Neubauer (Techn. Mitarbeiter: DSC-Messungen, Uni Halle)

D. Gottschlich (Techn. Mitarbeiter: Röntgen-Pulveraufnahmen, Uni. Halle)

N. N. Doktorand (beantragt)

N. N. Diplomand/Masterstudent

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb des Exzellenzclusters

Dr. Aránzazu del Campo; Prof. Eduard Arzt (MPI für Metallforschung, Stuttgart): Bioinspirierte Haftstrukturen, Oberflächenfunktionalisierung; Prof. Joachim H. Wendorff (Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg): Wetting, eindimensionale Polymer- und Flüssigkristallnanostrukturen

5.3 Kooperationen mit ausländischen Partnern

Prof. Goran Ungar, University Sheffield, Synchrotron X-ray, Elektronendichterechnungen

Prof. Christoph Weder (Department of Macromolecular Science, Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio): Strukturbildung von Flüssigkristallen in porösem Aluminiumoxid, Nanodrähte und Nanoröhren aus optischen Polymeren

5.4 Apparative Ausstattung

Synthese: Die gängige Laborausstattung für präparativ-synthetische Arbeiten (auch unter Schutzgas) sind im AK Tschierske vorhanden

Charakterisierung flüssigkristalline Materialien: Ein DSC-7 Kalorimeter und Polarisationsmikroskop stehen im AK Tschierske zur Verfügung

Preparation geordneter poröser Template: Aufbauten zum elektrochemischen Ätzen von selbstgeordnetem porösen Aluminiumoxid und makroporösem Silicium stehen im MPI für Mikrostrukturphysik zur Verfügung.

Templat-Infiltration: programmierbare Präzisionsöfen stehen im MPI für Mikrostrukturphysik zur Verfügung.

Röntgenbeugung: Die notwendige Ausstattung für die Röntgenbeugungsuntersuchungen an pulveranalogen und orientierten Proben im Durchstrahlverfahren und deren Auswertung steht am Institut für Physikalische Chemie zur Verfügung. Zur Untersuchung der Hybridmaterialien in Reflexion können die Möglichkeiten im MPI für Mikrostrukturphysik genutzt werden.

6. Einbindung in die Struktur des Exzellenzclusters

Das fachübergreifende Projekt wird gemeinsam von den Instituten für Organische Chemie (Prof. Tschierske) und Physikalische Chemie (Dr. Baumeister) der Martin-Luther Universität und dem Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik (Dr. Steinhart) bearbeitet.

Das Projekt ist dem Research Topic „Selforganized Nanostructures“ (SN) zugeordnet und grundlagenorientiert ausgerichtet. Es kann unter dem Aspekt der Nanofabrikation (Bottom-up-Ansatz) durch Selbstorganisation weicher Materie eingeordnet werden, umfasst aber auch Aspekte der Nanocharakterisierung, insbesondere durch Röntgenbeugung. Zugleich verknüpft es selbstorganisierte Nanostrukturen aus organischen Materialien (*Research Topics* SN und NC) mit anorganischen nano- und makroporösen Templatstrukturen (*Research Topic* NT), deren Poren als begrenzende Geometrien für die Bildung der Mesophasen dienen.

Die Einbeziehung niedermolekularer organischer Materialien und weicher Materie (Flüssigkristalle) ist eine Bereicherung der Materialbasis des Clusters. Die Expertisen auf dem Gebiet der organischen Synthesemethoden und der Charakterisierung von Mesophasen sollten auch für die anderen Teilprojekte von Interesse sein. Die im Rahmen dieses Projektes anzuwendenden und zu entwickelnden Charakterisierungsmethoden im Bereich thermische Analyse und Röntgenbeugung sollen auch auf ähnliche Problemstellungen in den Projekten NT2 und NT4 angewendet werden. Der Vergleich der im Rahmen dieser Projekte anhand verschiedener Modellsysteme gewonnenen Erkenntnisse über Strukturbildung in Nanoporen sollte darüber hinaus zu einem besseren generellen Verständnis derartiger Prozesse führen.

Im Rahmen des Topics „Selforganized Nanostructures“ liegen die bearbeiteten amphiphilen Moleküle bezüglich ihrer Größe und der Dimensionen der von ihnen ausgebildeten Strukturen zwischen den Polymeren (Projekt SN5, aber auch Projektgruppe NC) und klassischen Amphiphilen (Projekte SN1, SN3, SN4). Diese Projekte ergänzen sich also gegenseitig und lassen durch Verallgemeinerungen ein besseres Verständnis der Strukturbildung in diesen Systemen erwarten. Ein Teilaspekt (Membranporen) wird direkt in Kooperation mit den Projekten SN3 und SN4 (Prof. Blume) durchgeführt. Die Untersuchung der Dynamik in den flüssigkristallinen Nanostrukturen innerhalb bzw. außerhalb der Nanoporen sollte mittels Festkörper NMR möglich sein (Teilprojekt SN6, Saalwächter).

Darüber hinaus ergeben sich zusätzliche Möglichkeiten innerhalb des Exzellenzclusters durch Kooperation bei der Charakterisierung der Mesophasenstrukturen und der Strukturen der Hybridsysteme mittels Transmissionselektronenmikroskopie (Höche, Michler, NC2) Rasterkraftmikroskopie (Blume, SN3, SN4), polarisierte IR-Strahlung (Blume, SN3, SN4), Untersuchung der Dynamik in diesen Systemen (Saalwächter, SN6) und deren theoretische Modellierung (Mertig, Straube). Weitere Verknüpfungen ergeben sich aus der Untersuchung von potentiellen

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

neuen Anwendungsmöglichkeiten, so sind Kombination der weichen geordneten Nanostrukturen mit magnetischen oder halbleitenden Nanopartikeln (Projektgruppen NW und ON) attraktive Möglichkeiten.

Als Sprecher des GRK „Selbstorganisation durch koordinative und nichtkovalente Wechselwirkungen“ kann Prof. Tschierske zur weiteren Integration dieses GRK in das Netzwerk beitragen. Gegenstand von Teilprojekten dieses GRK sind unter anderem Mikrostrukturierung mittels elektrochemischer Methoden, Flüssigkristallmaterialien, Koordinationspolymere und anorganische Clusterstrukturen, funktionale und geordnete Farbstoffaggregate, sowie Membranstrukturen. Es besteht also sowohl eine thematische als auch personelle (Blume, Tschierske) Überlappung mit dem beantragten Exzellenzcluster. Eine weitere Vernetzung besteht zum DFG-Schwerpunktprogramm SPP 1165 „Nanodrähte und Nanoröhren“ (STE 1127/2).

7. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

.....
Prof. Dr. C. Tschierske

.....
Dr. U. Baumeister

.....
Dr. M. Steinhart

Halle, im Januar.2006

Teilprojekt SN 3

"Physikalisch chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug Delivery Systeme"

Projektleiter:

Alfred Blume

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Reinhard Neubert

Fachbereich Pharmazie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Name:	Blume, Alfred, Prof. Dr.
Dienststellung:	Professor für Physikalische Chemie
Geburtsdatum:	27.02.1945
Nationalität:	Deutsch
Institution:	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg Institut für Physikalische Chemie
Dienstadresse:	Mühlpforte 1, 06108 Halle
Telefon:	0345 - 55 25811
Telefax:	0345 - 55 27157
E-Mail-Adresse:	alfred.blume@chemie.uni-halle.de
Privatadresse:	Reilstraße 89b 06114 Halle/Saale Tel.: 0345 – 5220091

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Name: Neubert, Reinhard, Prof. Dr. Dr. h.c.
Dienststellung: Professor für Pharmazeutische Technologie
Geburtsdatum: 21.07.1949
Nationalität: Deutsch
Institution: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Pharmazie und Biopharmazie
Dienstadresse: Wolfgang-Langenbeck-Str. 4, 06120 Halle
Telefon: 0345 - 55 25000
Telefax: 0345 - 55 27292
E-Mail-Adresse: neubert@pharmazie.uni-halle.de
Privatadresse: Schwuchtstr. 11
06120 Halle
Tel.: 0345 - 5506543

1.2. Thema

Physikalisch chemische Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug Delivery Systeme

1.3. Kennwort

Mikroemulsionen

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Physikalische Chemie, Pharmazeutische Technologie

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.6.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

1.7.2005

1.8. Zusammenfassung

In dem Projekt sollen die Struktur und die Eigenschaften von Mikroemulsionen als Drug-Delivery-Systeme mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden aufgeklärt werden. Mikroemulsionen aus folgenden biologische verträglichen Tensiden sollen dabei untersucht werden: Fettsäurepolyoxyethylenester, Poloxamere und Alkylpolyglykoside, sowie neue polymere Tenside, die in der Arbeitsgruppe Kreßler synthetisiert werden. Außerdem ist geplant lipophile Vehikel aus folgenden Stoffen zu untersuchen: Isopropylpalmitat, Ölsäure, Myritol 318, Myritol 331, Cetiol B, Cetiol LC. Als physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden sollen insbesondere die Isothermal

Titration Calorimetry (ITC) und die Differential Scanning Calorimetry (DSC) zur Charakterisierung der thermodynamischen Eigenschaften der Mikroemulsionen eingesetzt werden, die vorher mit Hilfe der Rheologie, Polarisationsmikroskopie, und Dynamischen Lichtstreuung untersucht wurden.

2. Stand der Forschung; Eigene Vorarbeiten

Stand der Forschung

Der Begriff Mikroemulsionen wurde bereits von Hoar und Schulman geprägt [1]. Mikroemulsionen sind kolloidale Systeme, die durch folgende Charakteristiken gekennzeichnet sind:

- Die Radien der Assoziat der inneren Phase liegen im kolloidalen Bereich von 10 bis 200 nm,
- niedrige Viskosität (Newtonsches Fließverhalten),
- optisch isotrop,
- transparent bis leicht opaleszent,
- minimale, gegen Null gehende Grenzflächenspannung,
- thermodynamische Stabilität und
- spontane Bildung

Die Bildung der Mikroemulsionen ist ein spontan ablaufender Prozess, der durch die Interaktionen der beteiligten Komponenten (Öl, Wasser, amphiphile Substanzen). Die thermodynamische Stabilität dieser hochdynamischen, kolloidalen Systeme wird erreicht, wenn die aus der Schaffung neuer Grenzflächen resultierende Energie kleiner ist als die bei der Bildung der Mikroemulsion erzeugte Dispersionsentropie. Dazu ist in der Regel ein Tensid allein nicht in der Lage, es wird ein geeignetes Cotensid benötigt.

In der Pharmazie erfahren die Mikroemulsionen eine ansteigende Bedeutung auf Grund ihrer hervorragenden Lösungs- bzw. Solubilisationseigenschaften als geeignete Trägersysteme für zahlreiche Problemarzneistoffe.

Einer breiten Anwendung dieser kolloidalen Systeme in Pharmazie und Medizin stand bisher der relativ hohe Tensidgehalt entgegen.

Die Wirksamkeit arzneistoffhaltiger Mikroemulsionssysteme im Sinne des Controlled Drug Delivery konnte in vielen Untersuchungen sowohl bei oraler, parenteraler als auch punktuell bei dermalen Anwendung belegt werden. [2, 3].

Hierbei kann einerseits der transdermale Transport von Arzneistoffen, die eine systemische Wirkung entfalten sollen, angestrebt sein. Andererseits steht die essentielle Verbesserung der Penetration von Problemarzneistoffen in die Haut unter dem Aspekt einer dermalen Therapie im Vordergrund. Diese Effekte sind auf Wechselwirkungen von Mikroemulsionsbestandteilen mit

Hautlipiden zurückzuführen, infolgedessen die Barrierefunktion der Hornschicht temporär herabgesetzt wird. Deshalb sind sie für die dermale Applikation von Problemарzneistoffen als Vehikelsystem besonders interessant.

Derzeit wird intensiv versucht, die Tensidgehalte zu minimieren ($< 20\%$) bzw. physiologisch verträgliche Tensidsysteme einzusetzen. Unter der Verwendung neuartiger, möglichst nicht irritativer Öl- und Tensidkomponenten sollen sowohl hydrophile als auch lipophile Mikroemulsionen entwickelt werden, die sich durch eine besonders gute Hautverträglichkeit auszeichnen. In die Systeme vom W/O-Typ sind hydrophile Problemарzneistoffe, wie Peptide oder Nukleinsäuren, in einem therapeutisch relevanten Dosisbereich einzuarbeiten. Die O/W-Systeme sind für die Aufnahme lipophiler, wasserunlöslicher Problemарzneistoffe in die kolloidale Phase prädestiniert.

Für eine umfassende physikochemische, thermodynamische und strukturelle Charakterisierung der Systeme ist die Kombination verschiedener Untersuchungsmethoden sinnvoll. Dabei kommen Licht- und Neutronenstreuexperimente, elektronen- und polarisationsmikroskopische Untersuchungen und rheologische Messungen zur Anwendung.

Bei der Entwicklung von Mikroemulsionen wird zunächst mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie geprüft, ob Isotropie vorliegt. Daran schließen sich rheologische Untersuchungen an, da die Mikroemulsionen eine niedrige Viskosität (im Bereich von 80 – 200 mPa sec) und Newtonsches Fließverhalten aufweisen.

Mit der dynamischen Lichtstreuung und Kleinwinkelneutronenstreuung stehen geeignete Methoden zur Charakterisierung der Größe der kolloidalen Phase zur Verfügung.

Bisher wurden kalorimetrische Methoden nur vereinzelt zur Charakterisierung von Mikroemulsionen herangezogen [4, 5]. Dennoch ist diese Methode von Bedeutung, da sie umfassende Informationen über die thermodynamischen Eigenschaften der Mikroemulsionen liefern kann [6]. Bisher wurden solche Informationen nur über die Temperaturabhängigkeiten der Eigenschaften der Mikroemulsionen bestimmt. Dieses Verfahren ist aber von Natur aus ungenau, da hier sehr viel präziser gemessen werden muss. [7,8]

Eigene Vorarbeiten

Arbeitsgruppe Blume

In der Arbeitsgruppe wurden in den letzten Jahren die Mikrokalorimetrie in Form der Isothermal Titration Calorimetry (ITC) und der Differential Scanning Calorimetry (DSC) zur Charakterisierung von mizellaren und liposomalen Systemen eingesetzt. Die ITC ermöglicht auf einfache Art und

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Weise die Bestimmung von kritischen Mizellkonzentrationen (cmc). Sie hat den Vorteil, dass kein Fremdmoleküle eingesetzt werden muss, um die kritischen Mizellkonzentration zu bestimmen, wie das bei Fluoreszenz- oder ESR-Methoden der Fall ist. Als sondenfreie Methode für allgemeine Anwendung ist sie auch gegenüber konduktometrischen Verfahren im Vorteil, da sie nicht auf die Untersuchung leitfähiger Systeme beschränkt ist und auch in Systemen mit geladenen Molekülen bei Gegenwart von zusätzlichem Salz einsetzbar ist [9-15].

Neben der Charakterisierung von mizellaren Systemen ist die Kalorimetrie auch exzellent geeignet Übergänge zwischen verschiedenen Aggregationsformen festzustellen, da diese in den meisten Fällen mit thermischen Effekten verknüpft sind. So wurden umfangreiche Untersuchungen zur sogenannten Solubilisierung von Bilayer-Membran-Systemen mit Detergentien durchgeführt [16-22]. Diese Membran-Mizell-Umwandlung ist von besonderer Bedeutung für die Isolation von Proteinen. Üblicherweise wird diese Umwandlung durch eine Konzentrationerhöhung des Detergens erreicht, bis die Membranen in gemischte Mizellen überführt sind. Es konnte gezeigt werden, dass diese Umwandlung jedoch auch durch Temperaturänderung induzierbar ist. Dies ermöglicht im Prinzip eine sehr einfache Überführung von mit Detergentien gesättigten Membranen in Mischmizellen durch einen simplen Abkühlungsprozess [19].

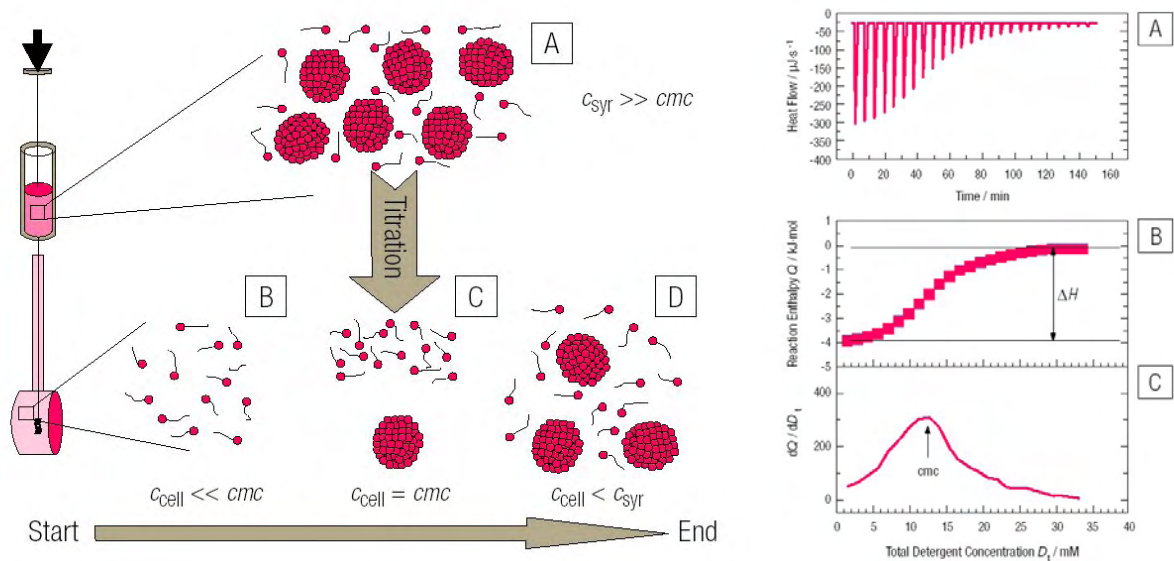


Abbildung 1. Links: schematische Darstellung des Verdünnungsprozesses, wie er bei einem ITC-Experiment zur Bestimmung der cmc abläuft. Rechts: A: Experimentelle Messkurve, B: Wärmemenge pro Injektion und C: Ableitung von Kurve B zur Bestimmung der cmc .

Die kalorimetrischen Untersuchungen wurden durch Dynamische Lichtstreuungsmessungen unterstützt, die unerlässlich sind, um Aussagen über die morphologischen Änderungen der Aggregatformen zu gewinnen.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

In letzter Zeit wurden auch erste Untersuchungen erfolgreich durchgeführt, die FT-IR-Spektroskopie für diese Fragestellung einzusetzen. Diese Methode ermöglicht es, molekulare Aussagen über die konformationellen Eigenschaften der Moleküle in den verschiedenen Aggregatformen zu erhalten und ebenso die Wechselwirkung mit dem umgebenden Lösungsmittel zu studieren, da die Frequenzen der bestimmter Schwingungsbanden darauf empfindlich sind. Neben mizellaren und Membransystemen wurden dabei auch Monolayer an der Wasser-Luft-Grenzfläche untersucht, da diese ein ideales Modellsystem für Bilayermembranen darstellen [23-26].

Arbeitsgruppe Neubert

In der Arbeitsgruppe Neubert wurden bisher umfangreiche Arbeiten sowohl zur Charakterisierung von Mikroemulsionen als auch zur pharmazeutischen, insbesondere zur dermatopharmazeutischen Anwendung von Mikroemulsionen durchgeführt.

Umfangreiche Arbeiten erfolgten mit Hilfe der Licht- und Neutronenstreuung zur Bestimmung der Größe der Tröpfchen der kolloidalen Phase [27-32].

Mit Hilfe der dynamischen Lichtstreuung der hydrodynamische Radius (R_h) wurde der kolloidalen Phase ermittelt und mit der Kleinwinkelneutronenstreuung der Kernradius der kolloidalen Teilchen (core) sowie deren Radius mit der für die Mikroemulsionen essentiellen Tensidschicht (shell). Dazu wurde ein entsprechendes Modell eines kolloidalen Teilchens einer Mikroemulsion entwickelt (siehe Abb. 1). Es wurde gezeigt, dass die kolloidalen Teilchen der untersuchten O/W Mikroemulsion einen hydrodynamische Radius in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 8 und 9 nm sowie Radien des Kernes zwischen 7 und 8 nm aufweisen [30,32].

Weiterhin wurden in der Arbeitsgruppe Neubert kolloidale Vehikel (Mikroemulsionen), insbesondere für lipophile Arzneistoffe zur dermalen Anwendung auf Basis physiologisch verträglicher Tenside bearbeitet. Bei diesen Systemen bestand die kolloidale Phase aus einer geeigneten lipophilen Flüssigkeit, wie z.B. Isopropylmyristat oder Ölsäure. Mit Hilfe dieser hocheffektiven kolloidalen Systeme ist es gelungen, sehr extrem lipophile Arzneistoffe, die bisher nicht in die Haut penetrierten z.B. das Cyclosporin A, der dermalen Therapie zugänglich zu machen. Es konnte gezeigt werden, dass Cyclosporin A sehr gut aus diesen Mikroemulsionen in die menschliche Haut penetriert. Dadurch werden dort therapeutische Konzentrationen erreicht, so dass dieser Wirkstoff nach dermalen Administration zur Therapie der Psoriasis und Atopischen Dermatitis eingesetzt werden kann [29].

Neuerdings wurden auch Mikroemulsionen entwickelt, bei denen die kolloidale Phase aus einer hydrophilen Flüssigkeit besteht, so dass Peptide eingearbeitet werden können. Es konnte gezeigt

werden, dass das Nonapeptid Desmopressin gut in und durch die menschliche Haut penetriert, wenn es in diese kolloidalen Systeme inkorporiert wird [33].

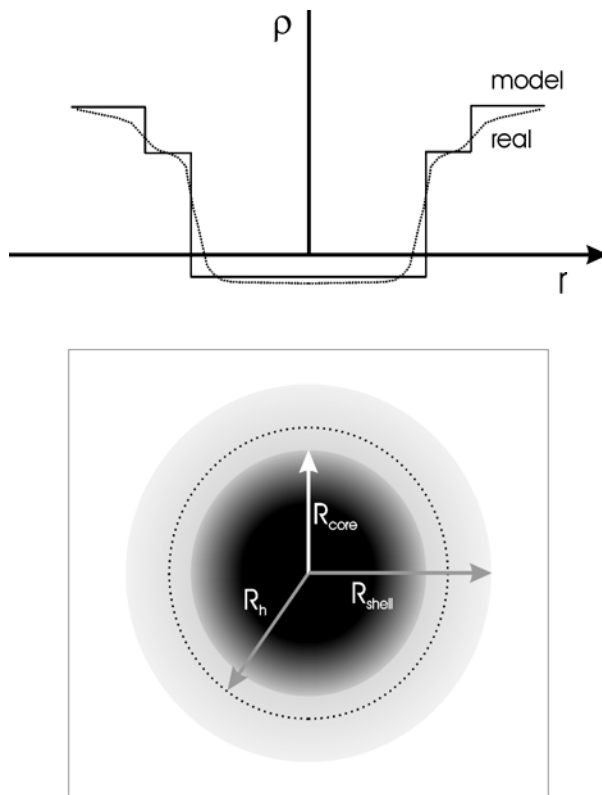


Abbildung 2. Modell eines kolloidalen Teilchens einer Mikroemulsion zur Definition der Größenparameter für mit dynamischer Lichtstreuung (R_h) und Kleinwinkelneutronenstreuung (R_{core} , R_{shell}) erhalten werden.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1. Ziele

Im vorliegenden Projekt sollen Mikroemulsionen, die sich für die dermale Administration hydrophiler Arzneistoffe, wie z.B. Peptide und DNA, eignen, systematisch physikochemisch charakterisiert werden. Die genannten Stoffe penetrieren auf Grund ihrer extremen Hydrophilie nicht in und durch die Haut. Für die Mikroemulsionen sollen nur physiologisch verträgliche Tenside eingesetzt werden.

Im vorliegenden Projekt soll herausgefunden werden, durch welche Strukturmerkmale der Tenside bzw. der Tensidsysteme die thermodynamische Stabilität der kolloidalen Mikroemulsionssysteme hervorgerufen wird, die für die hohe Penetrationseffektivität dieser kolloidalen Systeme ausschlaggebend zu sein scheint.

Es soll versucht werden, aus den Resultaten des geplanten Projektes allgemeine Aussagen zur Herstellung von therapeutisch relevanten Mikroemulsionen abzuleiten.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Das geplante Projekt soll in folgenden Schritten realisiert werden:

1. Charakterisierung von W/O Mikroemulsionen, die sich für die Inkorporation extrem hydrophiler Wirkstoffe, wie z.B. Peptide und Nukleinsäuren eignen mit Standardmethoden (Rheologie, Polarisationsmikroskopie, Dynamische Lichtstreuung),
2. Anwendung der isothermen Titrationskalorimetrie (ITC) und der Differential Scanning Calorimetry (DSC) zur Charakterisierung der Tenside und Tensidsysteme der Mikroemulsionen,
3. Einsatz der ESR (electron spin resonance) zur Ermittlung der Mikroviskosität und Mikropolarität der kolloidalen Phase der Mikroemulsionen und
4. Anwendung der ESEM (environmental scanning microscopy) Technik zur Visualisierung der kolloidalen Phase.

Der Schwerpunkt des vorliegenden Projektes liegt auf dem Einsatz neuer Methoden zur nanoskopischen Charakterisierung kolloidaler Systeme, wie z. B. Mikroemulsionen, die in der Pharmazie angewendet werden sollen.

3.1.1 Einsatz von Standardmethoden zur Charakterisierung der Mikroemulsionen

Mit Hilfe der unten aufgeführten Tenside sollen zunächst Mikroemulsionen hergestellt werden, die sich für die dermale Administration eignen. Diese Systeme sollen mit Standardmethoden charakterisiert werden. Dazu sollen die Mikroemulsionen rheologisch charakterisiert werden. Mit Hilfe der Polarisationsmikroskopie soll bei der Entwicklung überprüft werden, ob isotrope Systeme vorliegen. Die dynamische Lichtstreuung soll eingesetzt werden, um die Größe der kolloidalen Teilchen zu bestimmen. Dazu erfolgten umfangreiche Vorarbeiten [30-32]. Die Lichtstreuung soll auch parallel zur isothermen Titrationskalorimetrie erfolgen, um herauszufinden, welche kolloidalen Phasen bei den verschiedenen Tensidkonzentrationen bzw. Gemischen vorliegen (siehe auch Abschnitt 3.1.2).

3.1.2 Anwendung der isothermen Titrationskalorimetrie (ITC) und der DSC zur Charakterisierung der Mikroemulsionen

Die in der Arbeitsgruppe Blume etablierten kalorimetrischen Methoden (siehe [9-15, 34, 35]) sollen zur thermodynamischen Charakterisierung der ME eingesetzt werden. Dazu soll hauptsächlich die Isotherme Titrationskalorimetrie (ITC) eingesetzt werden. Begonnen werden sollen diese Arbeiten

mit Bestimmung der CMC des eingesetzten Surfactant sowie des Cosurfactant. Danach soll schrittweise die Mischung beider Komponenten und das Cosolvens (Propylenglycol) in die Untersuchungen einbezogen werden. Mit Hilfe der Differential Scanning Calorimetry (DSC) soll die thermische Stabilität der Mikroemulsionen verfolgt werden. In vielen Mikroemulsionen erzeugen Temperaturänderungen eine Koaleszenz der Mikroemulsionströpfchen. Dieses Phänomen kann entweder mit konduktometrischen Methoden oder Streumethoden verfolgt werden. Die DSC ist im Prinzip dazu auch geeignet und gibt Informationen über die Änderungen der thermodynamischen Größen. Allerdings müssen diese Messungen in jedem Falle durch Methoden ergänzt werden, die Aussagen über die strukturellen Änderungen des Systems liefern. Deswegen sollen ergänzend die genannten Lichtstreu- sowie Röntgenmethoden durchgeführt werden. Es soll außerdem geprüft werden, inwieweit die FT-IR-Spektroskopie für die Zwecke verwendbar ist. Erste Ergebnisse für die Vesikel-Mizell-Umwandlung konnten mit dieser Methode bereits erhalten werden [23].

3.1.3. Einsatz der ESR Technik zur Charakterisierung der Mikroemulsionen

Die nichtinvasive Methode der Elektronenspinresonanz (ESR, auch electron paramagnetic resonance, (EPR) genannt) gibt unikale Information auf dem Gebiet der pharmazeutischen Forschung *in vitro* und *in vivo* [36, 38].

Das Hauptpotential der pharmazeutischen Nutzung der ESR liegt in der Charakterisierung von Arzneiträgersystemen [37]. Hierbei können durch ESR-Untersuchungen die Mikroumgebung im Arzneiträgersystem (Viskosität, Polarität, pH) und Mechanismen der Arzneistofffreisetzung nicht-invasiv *in vitro* und *in vivo* charakterisiert werden [36, 37].

Ein Vorteil der ESR-Untersuchungen ist, dass die Proben ohne vorherige Trennoperationen direkt vermessen werden können. Dies ist insbesondere für Arzneiträgersysteme von Bedeutung, welche sich nicht oder nur sehr schwer ohne Artefaktbildung abtrennen lassen (Mikroemulsionen, Nanopartikel, etc.).

In Kooperation mit Prof. Mäder sollen mit Hilfe der nichtinvasiven Methode der ESR durch Anwendung geeigneter ESR Spinsonden Informationen über die Mikroviskosität und Mikropolarität der kolloidalen Phase der Mikroemulsionen gewonnen werden. In der Literatur existieren dazu bisher keinerlei Informationen.

Die Mikroemulsionen werden durch die Einarbeitung paramagnetischer Reportemoleküle (Spinsonden) ESR-Messungen zugänglich gemacht werden. Als Spinsonden werden meist stabile Nitroxylradikale eingesetzt (z.B. Tempo und Tempol). Eine veränderte Viskosität der

Spinsondenumgebung wirkt sich auf die Linienform des ESR-Signals aus. Ein isotropes ESR-Spektrum wird mit drei Hyperfeinlinien gleicher Signalamplitude detektiert.

Mit Hilfe der ESR-Spektren können nicht nur Informationen hinsichtlich der Mikroumgebung der kolloidalen Phase gewonnen werden, sondern die Spektren liefern auch Information über die Homogenität bzw. Heterogenität dieser neuen Arzneistoffträgersysteme und den Mechanismus der Arzneistoff liberation aus diesen Systemen.

3.1.4 Anwendung der ESEM Technik zur Visualisierung der Mikroemulsionen

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Dr. Heilmann vom Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik Halle soll versucht werden, die Mikroemulsionen erstmalig mit der konventionellen Rasterelektronenmikroskopie (SEM) oder der Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) zu visualisieren. Bisher steht für die Visualisierung auf Grund der geringen Radii der kolloidalen Phase (< 20 nm) noch kein geeignetes elektronenmikroskopisches Verfahren für den routinemäßigen Einsatz zur Verfügung. Ein erst kürzlich entwickelter Substrathalter der Firma Quantomics soll die Untersuchung feuchter Proben im konventionellen Rasterelektronenmikroskop ermöglichen. Kernstück dieses Probenhalters ist eine Elektronentransparente Membran, durch die hindurch eine elektronenmikroskopische Abbildung der Mikroemulsionen erfolgen soll.

Parallel dazu soll am Fraunhofer-IWM Halle eine weitere Methode zur Untersuchung von Mikroemulsionen entwickelt und angewendet werden. Um die Mikroemulsionen auch unter Vakuumbedingungen des ESEM stabil zu halten, werden einzelne Emulsionstropfen mit einer ultradünnen Polymermembran abgedeckt. Diese durch Plasmapolymerisation hergestellten freitragenden Dünnschichten (Dicke ca. 50 nm) sind einerseits ausreichend elektronentransparent und dienen andererseits als Permeationssperrschicht. Auch mit dieser neu weiter zu entwickelnden Methode soll das Ziel erreicht werden, erstmals Mikroemulsionen im physiologischen Zustand zu untersuchen.

3.1.5 Im Projekt geplante Mikroemulsionen und Wirkstoffe

Im vorliegenden Projekt sollen folgende physiologisch verträgliche Tenside bzw. Tensidsysteme eingesetzt werden:

1. Tenside: Fettsäurepolyoxyethylenestern, Poloxamere und Alkylpolyglykoside, sowie neue polymere Tenside, die in der Arbeitsgruppe Kreßler synthetisiert werden,
2. Lipophile Vehikel: Isopropylpalmitat, Ölsäure, Myritol 318, Myritol 331, Cetiol B, Cetiol LC.

3. Modellpeptid: Desmopressin, für das bereits in der Arbeitsgruppe Neubert untersucht wurde [33, 39].

Die Arbeiten sollen mit den Fettsäurepolyoxyethylenestern begonnen werden, da zu diesen Tensiden noch keine Daten in der Literatur vorliegen.

3.2. Arbeitsprogramm und Zeitplan

	2006		2007				2008	
	Q3	Q4	Q1	Q2	Q3	Q4	Q1	Q2
Charakterisierung ME* mit Standardmethoden								
Charakterisierung der ME mit Lichtstreuung								
Thermodynamische Charakterisierung ITC, DSC								
Charakterisierung der ME mit ESR								
Untersuchung der ME mit ESEM								

*ME = Mikroemulsionen

Literatur

1. Hoar, T.P., Schulman, J.H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature* 152 (1943), 102-103.
2. Lawrence, M.J., Rees, G.D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Adv. Drug Del. Rev.* 45 (2000), 89-121.
3. Heuschkel, S., Neubert, R.H.H.. Mikroemulsionen zur dermalen Applikation von Arzneistoffen. *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), 239-243.
4. Chen, W.J., Kuo, C.S., Liu, D.Z. A novel method of determining the aggregation behavior of microemulsion droplets. *Progress in Biotechnology* 16 (2000), 137-141.
5. Senatra, D. Thermal analysis of self-assembling complex liquids. *Surfactant Science Series* 93 (2001), 203-246.
6. D. Vollmer, J. Vollmer, R. Strey, G. Wolf, and H.-G. Schmidt, Thermal analysis of phase transitions in microemulsions. *J. Thermal. Analysis* 51 (1998) 9–27.
7. Vollmer, D. How to calculate phase diagrams for microemulsion – a simple rule. *Fett/Lipid* 101 (1999) 379–388.
8. P. Alexandridis, J.F. Holzwarth, T. A. Hatton. Thermodynamics of droplet clustering in percolating AOT water-in-oil microemulsions. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 8222-8232.
9. Paula, S., Süss, W., Tuchtenhagen, J., Blume, A. Thermodynamics of micelle formation as a function of temperature: A high sensitivity titration calorimetry study. *J. Phys. Chem.* 99 (1995), 11742-11751.
10. Garidel, P., Hildebrand, A., Neubert, R., Blume, A. Thermodynamic characterization of bile salt micelle formation as a function of temperature and ionic strength using isothermal titration calorimetry. *Langmuir* 16 (2000), 5267-5275.
11. Majhi, P.R., Blume, A. Thermodynamic characterization of temperature induced micellization and demicellization of detergents studied by DSC. *Langmuir* 17 (2001), 3844-3851.

12. Hildebrand, A., Neubert, R., Garidel, P., Blume, A. Bile salt induced solubilization of synthetic phosphatidylcholine vesicles studied by means of isothermal titration calorimetry. *Langmuir* 18 (2002), 2836-2847.
13. Hait, S.K., Majhi, P.R., Blume, A., Moulik, S.P. A critical assessment of micellization of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and its interaction with PVP and hydrophobically modified polymers, JR400 and LM 200. *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003), 3650-3658.
14. Hildebrand, A., Garidel, P., Neubert, R., Blume, A. Thermodynamics of demicellisation of mixed micelles composed of sodium oleate and bile salts. *Langmuir* 20 (2004), 320-328.
15. Beyer, K., Leine, D., Blume, A. The demicellization of alkyltrimethylammonium bromides in 0.1 M sodium chloride solution studied by isothermal titration calorimetry. *Coll. Surf. B* (2006), submitted.
16. Heerklotz, H., Lantzsch, G., Binder, H., Klose, G., Blume, A. Thermodynamic characterization of dilute aqueous lipid/detergent mixtures of POPC and C12EO8 by means of isothermal titration calorimetry. *J. Phys. Chem.* 100 (1996), 6764-6774.
17. Heerklotz, H., Binder, H., Lantzsch, G., Klose, G., Blume, A. Lipid/detergent interaction thermodynamics as a function of molecular shape. *J. Phys. Chem.* 101 (1997), 639-645.
18. Keller, M., Kerth, A., Blume, A. Thermodynamics of interaction of octyl-glucoside with phosphatidylcholine vesicles: Partitioning and solubilization as studied by high sensitivity titration calorimetry. *Biochim. Biophys. Acta* 1326 (1997), 178-192.
19. Majhi, P.R., Blume, A. Temperature-induced micelle-vesicle transitions in phospholipid-surfactant mixtures. *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), 10753-10763.
20. Hildebrand, A., Beyer, K., Neubert, R., Garidel, P., Blume, A. Temperature dependence of the interaction of cholate and deoxycholate with fluid model membranes and their solubilization into mixed micelles. *Colloids and Surfaces B* 32 (2003), 335-351.
21. Hildebrand, A., Beyer, K., Neubert, R., Garidel, P., Blume, A. Solubilisation of negatively charged DPPC/DPPG liposomes by bile salts. *J. Coll. Interf. Sci.* 279 (2004), 559-571.
22. Keller, S., Heerklotz, H., Blume, A. Monitoring membrane translocation by isothermal titration calorimetry. *J. Am. Chem. Soc.* (2006), in press.
23. Meister, A., Blume, A. Solubilization of DMPC and DMPG vesicles with sodium dodecyl sulfate and octylglucoside studied by FT-IR spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), 1551-1556.
24. Meister, A., Kerth, A., Blume, A. Interaction of sodium dodecyl sulfate with DMPC monolayers studied by infrared reflection absorption spectroscopy –a new method for the determination of partition coefficients. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 8371-8378.
25. Meister, A., Kerth, A., Blume, A. The interaction of n-nonyl- β -d-glucopyranoside and sodium dodecyl sulfate with DMPC and DMPG monolayers studied by infrared reflection absorption spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), 5543-5550.
26. Meister, A., Kerth, A., Blume, A. Adsorption kinetics of n-Nonyl- β -d-glucopyranoside at the air-water interface studied by infrared reflection absorption spectroscopy. *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), 6239-6246.
27. Shukla, A., Kiselev, M.A., Hoell, A., Neubert, R.H.H. Characterization of nanoparticles of lidocaine in w/o microemulsions using small-angle neutron scattering and dynamic light scattering. *PRAMANA – J. Phys.* 63 (2004), 291-295.
28. Shukla, A., Graener, H., Neubert, R.H.H. Observation of two diffusive relaxation modes in microemulsions by dynamic light scattering. *Langmuir* 20 (2004), 8526-8530.
29. Jahn, K. Moderne galenische Zubereitungen zur dermalen Anwendung von Ciclosporin A und Mycophenolatmofetil. Dissertation, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg (2002).
30. Shukla, A., Janich, M., Jahn, K., Krause, A., Kiselev, M., Neubert, R.H.H. Investigation of pharmaceutical O/W microemulsions by small angle scattering. *Pharm. Res.* 19 (2002),

- 881-886.
31. Shukla, A., Janich, M., Jahn, K., Neubert, R.H.H. Microemulsions for dermal drug delivery studied by light scattering. Part III: Effect of interparticle interactions in O/W microemulsions. *J. Pharm. Sci.* 92 (2003), 730-738.
 32. Shukla A., Krause, A., Neubert, R.H.H. Microemulsions as colloidal vehicle systems for dermal drug delivery. Part IV: Investigations of microemulsions systems based on an eutectic mixture of lidocaine and prilocaine as colloidal phase by dynamic light scattering. *J. Pharm. Pharmacol.* 55 (2003), 741-748.
 33. Getie. M., Wohlrab, J., Neubert, R.H.H. Dermal delivery of desmopressin acetate using colloidal carrier systems. *J. Pharm. Pharmacol.* 57 (2005), 423-427.
 34. Blume, A. Thermodynamics of concentration- and temperature-induced monomer-micelle and micelle-vesicle transitions. Self-Assembly (B.H. Robinson, Ed.) IOS Press, Amsterdam (2003) 389-409.
 35. Neubert, R.H.H., Schmalfuß, U., Wolf, R., Wohlrab, W. Microemulsions as colloidal vehicle systems for dermal drug delivery. Part V: Microemulsion containing glycolipid as penetration enhancer. *J. Pharm. Sci.* 94 (2005) 821-827.
 36. Lurie, D. J., Mäder, K. Monitoring drug delivery processes by EPR and related techniques – principles and applications *Adv. Drug Deliv. Rev.* 57 (2005), 1171-1190.
 37. Mäder, K.: Untersuchungen zur Arzneistofffreisetzung aus biologisch abbaubaren Arzneiträgern in vitro und in vivo. Habilitationsschrift. Humboldt-Universität zu Berlin (1998).
 38. Mäder, K. Pharmazeutische Anwendungen der Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) *PZ Prisma* 5 (1998), 202-212.
 39. Getie, M., Neubert, R.H.H. LC-MS determination of desmopressin acetate in human skin samples. *J. Pharm. Biomed. Anal.* 35 (2004), 921-927.

Untersuchungen am Menschen

Untersuchungen am Menschen sind nicht geplant.

Tierversuche

Tierversuche sind nicht geplant.

Gentechnologische Experimente

Gentechnologische Experimente sind nicht geplant.

4 Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

1 x 0.5 BAT II/a

4.2 Wissenschaftliche Geräte

Entfällt

4.3 Verbrauchsmittel pro Jahr

Chemikalien	1.000 €
Lipide	2.000 €
Wirkstoffe	1.000 €
Summe	5.000 €

4.4 Reisen

Besuch von Tagungen und Konferenzen

2006

AAPS 2006	1.000 €
ECIS	1.000 €
Summe	2.000 €

2007

Besuch der Gordon Conference „Skin Barrier Function“ 2007	1.000 €
ECIS	1.000 €
Summe	2.000 €

5. Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens

6.

6.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe (nur Projektbeteiligte)

Arbeitsgruppe Blume

Dr. Günter Förster:	wissenschaftlicher Mitarbeiter (Röntgenmessg.)
Dr. Anton Hauser:	wissenschaftlicher Mitarbeiter (AFM)
Dr. Andreas Kerth:	wissenschaftlicher Mitarbeiter (IRRAS)
Andreas Lonitz:	Elektronikingenieur
Bettina Fölting:	Chemotechnikerin (ITC, DSC)

Arbeitsgruppe Neubert

Dr. Yahya Mrestani	Postdoktorand
Marlies Lackner	techn. Mitarbeiterin
Tlalla Islas	Doktorandin (Ergänzungsausstattung)
Sandra Heuschkel	Doktorandin (Grundausrüstung)

6.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

Prof. Dr. C. Mäder:	MLU-Halle-Wittenberg, Fachbereich Pharmazie
Hause, G., Dr. Dr.,	MLU Halle-Wittenberg, Bio-Zentrum, Weinbergweg 22, 06120 Halle (Saale), Tel.: 0345-5521600
Heilmann, Dr. habil.,	Fraunhofer-Institut für Werkstoffmechanik, Halle

6.3 Kooperation mit ausländischen Partnern

Dr. Kohlbrecher

Paul-Scherrer-Institut Villingen, Schweiz

6.4 Apparative Ausstattung

AG Blume

- Röntgenerators mit STOEO ortsempfindlichem Dektor (UltraWAXS Messplatz)
- Infrarot Spektrometer IFS 66V (Bruker) mit VCD-Zusatz
- Equinox 55 IR-Spektrometer mit IRRAS-Reflexionseinheit XA 511 (Bruker)
- Infrarot Spektrometer IFS 66 (Bruker) mit Raman-Modul
- VP-DSC-Gerät (MicroCal)
- MC2-DSC-Gerät (MicroCal)
- Perkin-Elmer Pyris DSC-Gerät
- VP-ITC-Gerät (MicroCal)
- MCS Titrationskalorimeter (MicroCal)
- OMEGA-Titrationskalorimeter (MicroCal)
- Dynamische Lichtstreuung ALV-NIBS-HPPS (ALV)
- Bohlin Rheometer
- Fluoromax 2 Fluoreszenzspektrometer (Jobin-Yvon)
- Silicon Graphics Workstations, 1 O2 und 2 Octane
- Atomic Force Microscopes (Topometrix Explorer, Nanoscope IIIa)
- Stopped-Flow-Apparatur Hi-Tech Scientific SF 51
- Langmuir Filmwaagen Riegler & Kirstein

AG Neubert

- FT-IR Spektrometer IFS 28 (Bruker Optik, Ettlingen)
- FT-NIR Spektrometer Vector 22/N (Bruker Optik, Ettlingen)
- FT-Raman Spektrometer RFS 100/S (Bruker Optik, Ettlingen)
- MALDI-TOF Massenspektrometer Voyager DE-Pro (Applied Biosystems, Darmstadt)
- Ionenfallen-Massenspektrometer Finnigan LCQ Classic (Thermo Electron, Egelsbach)
- Ionenfallen-Massenspektrometer Finnigan LCQ Classic (Thermo Electron, Egelsbach)
- Kapillarelektrophoresegerät HP3DCE (Agilent Technologies, Waldbronn)
- Quadrupol-Flugzeit-Massenspektrometer Q-Tof 2 (Waters Micromass, Manchester, UK)
- Quarzkristallmikrobalance: QCM-Experimentalsystem LiquiLab 21 (IfAK, Barleben)
- Mikro-/Kapillar-/Nano-HPLC-Gerät UltiMate (Dionex, Idstein)
- 3 HPLC-Anlagen
- Anlage zur automatischen Festphasenextraktion vom Typ RapidTrace (Zymark, Rüsselsheim)
- Gefriertrocknungsanlage Alpha 2-4 (Christ, Osterode)
-

6 Einbettung in die Struktur des Clusters

Das Projekt bettet sich ein in das Graduiertenkolleg 894, und den Teilbereich "Physik und Chemie nanostrukturierter Materialien" des "Clusters of Excellence". Kooperationen mit der Physik (Prof. Graener), mit Prof. Mäder (SN 4, SN 5) hinsichtlich der Anwendung der ESR-Technik zur Bestimmung der Mikropolarität und –viskosität und IWZ Materialwissenschaften (Prof. Kreßler) hinsichtlich der Anwendung neu synthetisierte Tenside sind bereits begonnen. Enge thematische Beziehungen bestehen auch zu dem Projekt SN 1 (Dr. Seifert) über die Dynamik in inversen Mizellen.

In Kooperation mit dem Fraunhofer Institut für Werkstoffmechanik sollen die Untersuchungen am ESEM zur Visualisierung der kolloidalen Systeme durchgeführt werden.

7 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8 Unterschriften

Halle, im Januar 2006

Prof. Dr. A. Blume

Prof. Dr. Dr. h.c. R. Neubert

Teilprojekt SN 4

"Stimuliresponsive Hydrogele"

Projektleiter:

Alfred Blume
Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Bodo Dobner
Fachbereich Pharmazie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Karsten Mäder
Fachbereich Pharmazie der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Exzellenznetzwerk "Nanostrukturierte Materialien"

1.1 Antragsteller

Name: Blume, Alfred, Prof. Dr.
Dienststellung: Professor für Physikalische Chemie
Geburtsdatum: 27.02.1945
Nationalität: Deutsch
Institution: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Physikalische Chemie
Dienstadresse: Mühlpforte 1, 06108 Halle
Telefon: 0345 - 55 25811
Telefax: 0345 - 55 27157
E-Mail-Adresse: alfred.blume@chemie.uni-halle.de
Privatadresse: Reilstraße 89b
06114 Halle/Saale
Tel.: 0345 – 5220091

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Name: Dobner, Bodo, Prof. Dr.
Dienststellung: Professor für Pharmazeutische Chemie
Geburtsdatum: 06.08.1952
Nationalität: Deutsch
Institution: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Pharmazeutische Chemie
Dienstadresse: Wolfgang-Langenbeck-Str. 4, 06120 Halle
Telefon: 0345 - 55 25120
Telefax: 0345 - 55 27026
E-Mail-Adresse: dobner@pharmazie.uni-halle.de
Privatadresse: An der Rennbahn 5
04451 Panitzsch
Tel.: 034291 – 21153

Name: Mäder, Karsten, Prof. Dr.
Dienststellung: Professor für Pharmazeutische Chemie
Geburtsdatum: 02.03.1965
Nationalität: Deutsch
Institution: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Institut für Pharmazeutische Technologie und Biopharmazie
Dienstadresse: Wolfgang-Langenbeck-Str. 4, 06120 Halle
Telefon: 0345 - 55 25167
Telefax: 0345 - 55 27029
E-Mail-Adresse: karsten.maeder@pharmazie.uni-halle.de
Privatadresse: Hinrichsen-Str. 19
04105 Leipzig
Tel.: 0341-2178390

1.2 Thema

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

1.3 Kennwort

Stimuliresponsive Hydrogele

1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Physikalische Chemie, Kolloidchemie, Pharmazeutische Chemie, Pharmazeutische Technologie, Organische Chemie

1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

3Jahre

1.6 Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.6.2008

1.7 Datum der bisherigen Bewilligung

1.7.2005

1.8 Zusammenfassung

Bipolare Phospholipide mit einer langen Alkylkette (C₃₂) und zwei großen polaren Kopfgruppen bilden bei Kontakt mit Wasser auf Grund des hydrophoben Effektes 5-6 nm dicke Nano-Fibrillen, die zu einem neuartigen Hydrogel führen, dessen Gelverhalten temperaturabhängig ist. Besitzen die Kopfgruppen zusätzlich dissoziationsfähige Protonen, so entsteht ein stimuliresponsives Gel, das außerdem auf Änderungen des pH-Wertes mit verändertem Quellverhaltens reagiert. Ziel des geplanten Vorhabens ist es, die Einflußfaktoren Temperatur, pH-Wert und Ionenstärke auf das Quellverhalten des Bolaphospholipids Dotriacontan-1,1'-diyl-bis[2-(dimethylammonio)ethyl phosphate] (Me₂PE-C32-Me₂PE) zu untersuchen. Die Eigenschaften des durch Aggregatbildung entstehenden Hydrogels sollen durch physikalisch-chemische Methoden, wie Neutronen- und Lichtstreuung, Kalorimetrie, IR-, ESR-, NMR- und Fluoreszenzspektroskopie bzw. durch rheologische Messungen aufgeklärt werden.

Durch Synthese eines polymerisierbaren Bolalipids soll außerdem die Möglichkeit geschaffen werden, nach gezielter Einstellung des Hydrogels diesen Zustand durch Polymerisierung der Alkylketten einzufrieren und damit ein stabiles Gel zu erhalten, das nur noch durch Veränderung der Kopfgruppenladung verändert werden kann. Ein Bolalipid mit Phosphatidsäure-Kopfgruppen sollte sich aufgrund seiner deutlich kleineren Kopfgruppen als Niets zur Stabilisierung von Lipidvesikeln eignen. Die Synthese dieses Bolalipids bietet zudem die Möglichkeit an die Kopfgruppe ESR-Spin-Label, Fluoreszenzlabel, bzw. pharmazeutische Wirkstoffe anzuknüpfen.

Im Rahmen des Projektes sollen ferner neue nanoskalige Arzneistoffträgersysteme auf Basis lipophiler Sucroseester hergestellt und eingehend charakterisiert werden. Pilotuntersuchungen zeigen, dass Sucroseester vorteilhaft als Lipidträgersysteme verwendet werden können. Es ist möglich, durch die Auswahl bestimmter Herstellungsmethoden, die Viskosität der Systeme zu beeinflussen, sie damit zu stabilisieren und so die Freigabekinetik zu optimieren. Mit diesen neuen Systemen sollen bisherige Probleme von festen Lipidnanopartikeln (SLN) auf Triglyceridbasis überwunden und neue Lipidträgersysteme entwickelt werden.

Durch eine umfassende und adäquate physikochemische Charakterisierung soll der gegenwärtig unbefriedigende Kenntnisstand über die Struktur, Dynamik und Einflussfaktoren dieser komplexen Trägersysteme verbessert werden

2 Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Bolaamphiphile

Bolaamphiphile bestehen aus einer oder mehreren hydrophoben Ketten, an deren Enden zwei hydrophile Kopfgruppen sitzen.¹ Gewöhnlich bilden Bolaamphiphile in wässriger Lösung kugelförmige Vesikel,² doch auch röhrenförmige Vesikel,³ Scheiben,⁴ Fasern,⁵ verdrehte Bänder⁶ und helikale Strukturen⁷ wurden gefunden.⁸ Das zunehmende Interesse an diesen Verbindungen während der letzten 20 Jahre beruht auf ihrer Eigenschaft Monolayer-Membranen (MLM) zu bilden⁹ und somit Biomembranen zu simulieren.¹⁰

Bolaphospholipide sind eine Untergruppe der Bolaamphiphile, welche zwei polare Kopfgruppen mit mindestens einem Phosphat- oder Phosphatidyl-Rest sitzen. Sie dienen als Modellverbindungen für die chemisch komplizierteren Bolalipide von Archeabakterien, z.B. die Dibiphytanyl-diglycerol-tetraether,^{11,12} Aus *Irlbachia alata* und *Anthocleista djalonensis* konnte das Bolaphospholipid Docosan-1,1'-diyl-bis-[2-(trimethylammonio)ethylphosphat] ("Irlba-choline") isoliert werden. Hier verbindet eine C₂₂ Alkylkette zwei polare Phosphocholinguuppen.

"Irlbacholine" ist gegen verschiedene Pilze bei Hautpilzkrankungen wirksam.¹³ Da Bolalipide zur Stabilisierung von Membranen dienen können und die Isolierung aus biologischem Material schwierig ist, wurden verschiedene Synthesen und eine breite Palette von Modell-Bolalipiden entwickelt und physikalisch-chemisch charakterisiert.^{14,15,16,17} Wachsendes Interesse finden auch die gelbildenden Eigenschaften der Bolaamphiphile.¹⁸ Die Selbstorganisation einzelner Moleküle zu Fasern und schließlich zu einem verflochtenen Netzwerk wird dabei durch nichtkovalente Kräfte wie Wasserstoffbrücken und solvophobe Effekte unterstützt. Die erhaltenen Gele besitzen eindrucksvolle Eigenschaften, die für zahlreiche Anwendungen von Vorteil sein können.

Literatur

- [1] R. M. Fuoss, D. Edelson *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 269-273.
- [2] J. H. Fuhrhop, D. Fritsch *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 130-137; E. Soussan, A. Pasc-Banu, S. Consola, T. Labrot, E. Perez, M. Blanzat, R. Oda, C. Vidal, I. Rico-Lattes *Chem. Phys. Chem.* **2005**, *6*, 2492-2494; F. P. Hubbard, G. Santonicola, E. W. Kaler, N. L. Abbott *Langmuir* **2005**, *21*, 6131-6136.
- [3] J. H. Fuhrhop, D. Spiroski, C. Boettcher *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1600-1601; J. Sirieix, N. de Viguerie, M. Riviere, A. Lattes *Langmuir* **2000**, *16*, 9221-9224.
- [4] J. Guilbot, T. Benvegnu, N. Legros, D. Plusquellec, J.-C. Dedieu, A. Gulik *Langmuir* **2001**, *17*, 613-618.
- [5] S. Franceschi, N. de Viguerie, M. Riviere, A. Lattes *New J. Chem.* **1999**, *23*, 447-452; J. Song, Q. Cheng, S. Kopta, R. C. Stevens *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3205-3213.
- [6] L. A. Estroff, L. Leiserowitz, L. Addadi, S. Weiner, A. D. Hamilton *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 38-42.
- [7] N. Nakashima, S. Asakuma, J.-M. Kim, T. Kunitake *Chem. Lett.* **1984**, 1709-1712. J. Schneider, C. Messerschmidt, A. Schulz, M. Gnade, B. Schade, P. Luger, P. Bombicz, V. Hubert, J.-H. Fuhrhop *Langmuir* **2000**, *16*, 8575-8584; C. Zhan, P. Gao, M. Liu *Chem. Commun.* **2005**, 462-464.
- [8] J.-H. Fuhrhop, W. Helfrich *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1565-1582; T. Shimizu *Macromol. Rapid Commun.* **2002**, *23*, 311-331 und darin enthaltene Referenzen.
- [9] K. Meguroo, K. Ikeda, A. Otsuji, M. Yasuda, K. Esumi *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *118*, 372-378; K. C. Mackenzie, C. A. Bunton, D. F. Nicoli, G. Saelli *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5709-5713.
- [10] S. Yiv, K. Kale, M. Lang, R. Zana *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2651-2655; Kai, X.-L. Sun, K. M. Faucher, R. P. Apkarian, E. L. Chaikof, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2606-2615; T. Benvegnu, G. Réthoré, M. Brard, W. Richter, D. Plusquellec *Chem. Commun.* **2005**, 5536-5538; X.-L. Sun, N. Biswas, T. Kai, Z. Dai, R. A. Dluhy, E. L. Chaikof *Langmuir* **2006** in press.
- [11] G. D. Sprott, *J. of Bioenerg. and Biomembr.* **1992**, *24*, 555-566; M. Kates: The Biochemistry of Archaea, M. Kates, D. J. Kushner, A.T. Matheson (Eds.) Elsevier, Amsterdam, London, New York, Tokyo **1993**, 261-295; M. Nishihara, H. Morii, Y. Koga, *J. Biochem.* **1987**, *101*, 1007-1015.
- [12] M. De Rosa, A. Gambacorta, A. Gliozzi *Microbiol. Rev.* **1986**, *50*, 70-80.
- [13] D. E. Bierer, R. E. Gerber, S. D. Jolad, R. P. Ubillas, J. Randle, E. Nauka, J. Latour, J. M. Dener, D. M. Fort, J. E. Kuo, W. D. Inman, L. G. Dubenko, F. Ayala, A. Ozioko, C. Obialor, E. Elisabetsky, T. Carlson, T. V. Truong, R. C. Bruening, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 7022-7026; Q. Lu, R. P. Ubillas, Y. Zhou, L. G. Dubenko, J. M. Dener, J. Litvak, P.-W. Phuan, M. Flores, Z. J. Ye, R. E. Gerber, T. Truong, D. E. Bierer, *J. Nat. Prod.* **1999**, *62*, 824-828.
- [14] K. Yamauchi, Y. Sakamoto, A. Moriya, K. Yamada, T. Hosokawa, T. Higuchi, M. Kinoshita *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3188-3191; J.-M. Kim, D. H. Thompson *Langmuir*

- 1992**, 8, 637-644; F. M. Menger, X. Y. Chen, S. Brocchini, H. P. Hopkins, D. Hamilton *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6600-6608; S. Svenson, D. H. Thompson *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 7180-7182; A.P. Patwardhan, D. H. Thompson *Org. Lett.* **1999**, 1, 241-243; T. Kai, X.-L. Sun, K. M. Faucher, R. P. Apkarian, E. L. Chaikof, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 2606-2615.
- [15] C. Di Meglio, S. B. Rananavare, S. Svenson, D. H. Thompson *Langmuir* **2000**, 16, 128-133; I. Visscher, J. B. F. N. Engberts *Langmuir* **2000**, 16, 52-58; Z. Aihua, G. Qiang, X. Jun, Y. Chunwei *Chem. Phys. Lipids* **2003**, 123, 245-254; P. L.-G. Chong, R. H. J. Jarrell, K. A. Zukotynski, G. D. Sprott *Biochim. Biophys. Acta* **1998**, 1369, 259-266; P.L.-G. Chong, R. Ravindra, M. Khurana, V. English, R. Winter *Biophys. J.* **2005**, 89, 1841-1849.
- [16] J.-M. Kim, D. H. Thompson *Langmuir* **1992**, 8, 637-644; M. Ladika, T. E. Fisk, W. W. Wu, S. D. Jons *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12093-12094; F. M. Menger, X. Y. Chen *Tetrahedron* **1996**, 37, 323-326; W. Shinoda, K. Shinoda, Baba, T.; M. Mikami *Biophys. J.* **2005**, 89, 3195-3202.
- [17] N. Jayasuriya, S. Bosak, S. L. Regen *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5844-5850; T. M. Fyles, D. Loock, W. F. van Straaten-Nijenhuis, X. Zhou *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8866-8874; T. M. Fyles, D. Loock, X. Zhou *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 2997-3003; P. K. Eggers, T. M. Fyles, K. D. D. Mitchell, T. Sutherland *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 1050-1058.
- [18] R. Iwaura, K. Yoshida, M. Masuda, K. Yase, T. Shimizu *Chem. Mater.* **2002**, 14, 3047-3053; L. A. Estroff, L. Leiserowitz, L. Addadi, S. Weiner, A. D. Hamilton *Adv. Mater.* **2003**, 15, 38-42; Z. Yang, K. Xu, L. Wang, H. Gu, H. Wie, M. Zhang, B. Xu *Chem. Commun.* **2005**, 4414-4416; L. A. Estroff, A. D. Hamilton *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1201-1217 und darin enthaltene Referenzen.

Hydrogele

Neben dem etablierten Gebiet der Nanotechnologie, das sich auf leitende „harte“ und „weiche“ Materialien für Elektronikanwendungen konzentriert, steigt das Interesse an „weichen“ Nanomaterialien aus konventionellen Polymerstrukturen. Insbesondere erscheinen nanostrukturierte Hydrogele als vielversprechende Materialien für vielfältige Anwendungen in der Biotechnologie.¹ Hydrogele, die durch Selbstaggregation kleiner, organischer Moleküle in Wasser gebildet werden, unterscheiden sich grundlegend von polymeren Hydrogelen und den niedrigmolekularen (low-molecular-weight) Organogelen.² Die Selbstaggregation der Moleküle in Wasser erfolgt dabei durch nichtkovalente attraktive Wechselwirkungen. Die Vernetzungen beruhen ebenfalls auf nichtkovalenten Wechselwirkungen, wie hydrophobe Wechselwirkungen, Wasserstoffbrücken oder ionische Wechselwirkungen handelt. Diese sogenannten physikalisch vernetzten Hydrogele werden zur Verkapselung von Proteinen, Zellen und Wirkstoffen verwendet, die durch Auflösung der Hydrogelstruktur freigesetzt werden.³ Hydrogele kann man ferner in stimuliresponsive oder nichtresponsive Gele einteilen. Während nichtresponsive Gele bei Wasseradsorption lediglich aufquellen, reagieren stimuliresponsive Gele mit einem veränderten Quellverhalten auf kleine Änderungen in ihrer Umgebung. Die Bausteine letzterer können so synthetisiert werden, dass sie auf die Temperatur,⁴ den pH-Wert,⁵ die Ionenstärke⁶ sowie auf Licht,⁷ elektrische Felder⁸ und die Gegenwart von Biomolekülen⁹ reagieren.

Die Kenntnis der Struktur von Hydrogel-Aggregaten ist eine wesentliche Voraussetzung für das Verständnis des Umwandlungsverhaltens, des Materialtransportverhaltens und der kolloidalen Stabilität. Für die Strukturaufklärung eignen sich die Kryoelektronenmikroskopie¹⁰ als auch die Kleinwinkel-Neutronenstreuung.¹¹ NMR-, ESR und fluoreszenzspektroskopische Methoden werden zur Aufklärung der während der Gelierung ablaufenden dynamischen Prozesse verwendet, wie Ausbildung von H-Brücken, Änderungen in der Aggregatstruktur und die Detektion hydrophober Taschen.¹² Die makroskopischen Geleigenschaften lassen sich am besten durch rheologische Untersuchungen bestimmen, die Informationen über die Art, die Anzahl und die Stärke der Verknüpfungen liefern.¹³

Literatur

- [1] S. Nayak, L. A. Lyon *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7862-7886.
- [2] N. Mohmeyer, H.-W. Schmidt *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 863-872; T. Kitahara, M. Shirakawa, S.-I. Kawano, U. Beginn, N. Fujita, S. Shinkai *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14980-14981; A. Friggeri, C. van der Pol, K. J. C. van Bommel, A. Heeres, M. C. A. Stuart, B. L. Feringa, J. van Esch *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5353-5361.
- [3] W. R. Gombotz, S. Wee *Adv. Drug Delivery Rev.* **1998**, *31*, 267; M. P. Lutolf, G. P. Raeber, A. H. Zisch, N. Tirelli, J. A. Hubbell *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 888.
- [4] Y. Li, T. Tanaka *J. Phys. Chem.* **1990**, *92*, 1365; N. Sreenivasachary, J.-M. Lehn *P.N.A.S.* **2005**, *102*, 5938-5943.
- [5] C. D. Jones, L. A. Lyon *Macromolecules* **2000**, *33*, 8301; J. Moselhy, X. Y. Wu, R. Nicholov, K. Kodaria *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2000**, *11*, 123; S.-L. Zhou, S. Matsumoto, H.-D. Tian, H. Yamane, A. Ojida, S. Kiyonaka, I. Hamachi *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 1130-1136.
- [6] D. Duracher, F. Sauzedde, A. Elaissari, A. Perrin, C. Pichot *Colloid Polym. Sci.* **1998**, *276*, 219; H.-J. Kim, J.-H. Lee, M. Lee *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5960-5964.
- [7] S. R. Sershen, S. L. Westcott, N. J. Halas, J. L. West *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 4609; H. Sakai, Y. Orihara, H. Kodashima, A. Matsumura, T. Ohkubo, K. Tsuchiya, M. Abe *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13454-13455.
- [8] T. Tanaka, I. Nishio, S. T. Sun, S. Ueno-Nishio *Science* **1982**, *218*, 467.
- [9] T. Miyata, N. Asami, T. Uragami *Nature* **1999**, *399*, 766; K. Ogawa, A. Nakayama, E. Kokufuta *Langmuir* **2003**, *19*, 3178; J. Kim, S. Nayak, L. A. Lyon *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9588.
- [10] J. D. Hartgerink, E. Beniash, S. I. Stupp *Science* **2001**, *294*, 1684; P. Terech, A. Geyer, B. Struth, Y. Talmon *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 495; L. A. Estroff, L. Leiserowitz, L. Addadi, S. Weiner, A. D. Hamilton *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 38-42.
- [11] T. Imae, K. Funayama, M. P. Krafft, F. Giulieri, T. Tada; T. Matsumoto *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *212*, 330; H. Fukuda, A. Goto, T. Imae *Langmuir* **2002**, *18*, 7107.
- [12] J. H. Jung, S. Shinkai, T. Shimizu *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 2684; J. H. Fuhrhop, S. Svenson, C. Boettcher, E. Rossler, H. M. Vieth *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4307; U. Maitra, S. Mukhopadhyay, A. Sarkar, P. Rao, S. S. Indi *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2281.
- [13] K. Hanabusa, T. Hirata, D. Inoue, I. Kimura, H. Shirai *Colloid Surf. A* **2000**, *169*, 307; F. M. Menger, K. L. Caran *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 11679.

Sucroseester

Neben der Neuentwicklung von Arzneistoffen (AS) gewinnt die Entwicklung bzw. Optimierung der galenischen Form immer mehr an Bedeutung. Hauptziele der Realisierung bzw. Optimierung des pharmakologischen Potentials sind zum Beispiel:

- Erhöhung der Bioverfügbarkeit und Verringerung der Variabilität
- Ermöglichung der Applikation von sensitiven Substanzen
- Verminderung der Applikationsfrequenz durch kontrollierte Freisetzung
- Erhöhung der therapeutischen Effizienz und Verminderung toxischer Nebenwirkungen durch Drug Targeting

Nanoskalige (= kolloidale) Arzneiträger stehen dabei zunehmend im Mittelpunkt des Interesses. Neben „trägerfreien“ Arzneistoff-Nanosuspensionen wird weltweit an polymer- und lipidbasierten Systemen gearbeitet. Lipidsysteme bestehen meist aus physiologischen Lipiden (z.B. Triglyceride) und sind somit unbedenklich. Ursprünglich wurden für Lipidnanodispersionen nur Vorteile, aber keine Nachteile beschrieben (Einzelheiten in Review ¹). In detaillierten Studien an solchen Systemen wurden jedoch unerwartete Kristallmodifikation bei Lagerung, Partikelwachstum und Aggregation, sowie die schlagartige Arzneistofffreisetzung (burst release) beschrieben²⁻⁹.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Desweiteren wurde gezeigt, dass bei den nanoskaligen Trägersystemen auf Triglyceridbasis der Arzneistoff oftmals nicht inkorporiert, sondern nur assoziiert ist..

Für neue Systeme, wie den Nanostructured Lipid Carriers (NLC), wurde die Vereinigung der Vorteile von SLN und flüssigen Lipiden postuliert.¹⁰ So sollte der Arzneistoff im Öl eingeschlossen sein, und von einer festen Matrix zum Schutz und zur kontrollierten Freigabe umgeben sein. Eigene experimentelle Daten konnten diese postulierten Vorteile jedoch nicht unterstützen.⁴

Auf der Suche nach neuen Lipidmatrices, welche die oben genannten Nachteile nicht aufweisen, haben sich die Sucroseester als interessante Alternative ergeben.

Diese Substanzklasse ist bisher noch wenig charakterisiert. Sucroseester wurden bisher nur als pharmazeutischer Hilfsstoff in Mikroemulsionen¹¹ oder als Schmiermittel bei der Tablettierung¹² näher untersucht. Wesentliche Vorteile sind eine unkomplizierte Herstellung von Lipidmatrices und die Abdeckung eines sehr weiten Hydrophilic-Lipophilic-Balance- (HLB) Bereiches (1-16). Sie sind in Pharmaqualität auf dem Markt erhältlich. Somit kann man auf grundlegende Verträglichkeitsstudien zu Risiken bei Langzeitanwendung am Menschen bereits zurückgreifen.

Sucroseester bestehen aus natürlichen Bausteinen (Zucker und Fettsäuren) und sind bioabbaubar. Der ADI-Wert (Acceptable Daily Intake) liegt bei 30 mg/kg.¹³

Sucroseester sind als Lebensmittelzusatz E473 zugelassen und werden in der Lebensmittelindustrie in Konzentrationen bis zu 10% eingesetzt.¹⁴ In Kosmetikprodukten sind Sucroseester ebenfalls zu finden. Die Pharmazeutische Industrie setzt sie als Hilfsstoff in Tabletten und Hustensäften ein.

Anstelle des Glycerols bei den Triglyceriden bestehen die Sucroseester aus Saccharose, deren Hydroxylgruppen mit Fettsäuren verestert sind.

Der Grad der Substitution ist in der Synthese gut steuerbar. Er bestimmt den HLB-Wert. So besteht zum Beispiel das Produkt S1170F der Firma Mitsubishi Kagaku Foods Corporation¹⁴ zu

- 55% aus Monoestern,
- 25% aus Diestern,
- 20% aus Tri- und Mehrfachestern.

70% der Fettsäuren sind Stearinsäuren, der Rest sind Palmitinsäuren.

Durch das Fehlen von Eigenladungen sind Sucroseester milde Emulgatoren. Ein großer Vorteil ist, dass über den Substitutionsgrad ein weitaus grösserer HLB-Bereich (1–16) abgedeckt werden kann, als dies mit anderen nichtionogenen Emulgatoren möglich ist.

Literatur

- [1] Müller, R.H., Pharmazeutische Technologie, Moderne Arzneiformen, Wiss. Verlagsges. Stuttgart (1997)
- [2] Mehnert, W., Mäder, K., Solid Adv. Drug Del. Rev. 47(2-3), 165-196 (2001)
- [3] Mäder, K., Mehnert, W., Solid Lipid Nanoparticles — Concepts, Procedures, and Physicochemical Aspects. In: Lipospheres in Drug Targets and Delivery, Nastruzzi, C. (Ed.), CRC press, 1-22 (2005)
- [4] Jores, K., Lipid Nanodispersions as Drug Carrier Systems -a Physicochemical Characterization, Thesis, Martin-Luther-University Halle (2004)
- Jores, K., Mehnert, W., Drechsler, M., Bunjes, H., Johann, C., Mäder, K., J. Control. Rel. 95(2), 217-227 (2004)
- [5] Jores, K., Mehnert, W., Mäder, K., Pharm. Res. 20(8), 1274-1283 (2003)
- [6] Liedtke, S., Jores, K., Mehnert, W., Mäder, K., Proceedings of the International Symposium on Controlled Release of Bioactive Materials 27th, 1088-1089 (2000)
- [7] Unruh, T.; Bunjes, H., Westesen, K., Koch, M. H. J., Coll. Polym. Sci. 279(4), 398-403 (2001)
- [8] Westesen, K., Bunjes, H., Koch, M.H.J., J. Control. Rel. 48, 233-236 (1997)
- [9] Radtke, M., Müller, R. H., Europ. Pharm. Rev., submitted
- [10] Garti, N., Clement, V., Leser, M., Aserin, A., Fanun, M., J. Mol. Liq. 80, 253-296 (1999)
- [11] Rote Liste Win (TS) Ausgabe 2005/I Version 4.1 Editio Cantor Verlag

- [12] JECFA, Summary of Evaluations Performed by the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives, Sucrose Esters of Fatty Acids, Compendium Addendum 11/FNP 52 Add. 11/73 (2003), FAS 40-JECFA 49/79
- [13] Mitsubishi Kagaku Foods Corporation, Ryoto Sugar Ester Technical Information, (2003)

2.2 Eigene Vorarbeiten

Bolalipide

Synthetische Arbeiten

Die Vorarbeiten für das beantragte Projekt erfolgten im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 197 im TP 4. Inhalt dieses Teilprojektes waren Untersuchungen zur Synthese und Charakterisierung von Modelllipiden der Archaeobakterien.¹ Es wurden in diesem Zusammenhang sowohl einkettige bipolare Verbindungen sowie glycerolhaltige, komplexere Bolalipide mit Phosphat- und Polyolresten synthetisiert. Voraussetzung für die Darstellung der einkettigen wie auch der den natürlichen Tetraetherlipiden strukturell näherstehenden Verbindungen war die kupferkatalysierte Kupplung von Undec-10-enylmagnesiumbromid mit ω -geschützten Bromiden, die in Abhängigkeit von der Länge des Bromids in hohen Ausbeuten zu unterschiedlich geschützten bipolaren langen Alkylketten führte und die nach entsprechender unabhängiger Freisetzung der funktionellen Gruppen den Aufbau unsymmetrischer Bolalipide ermöglichte.^{2,3} Auf der Basis dieser Methode war ebenso die Darstellung von bipolaren Verbindungen mit gleichen polaren Endgruppen möglich (s. Abb. 1).⁴

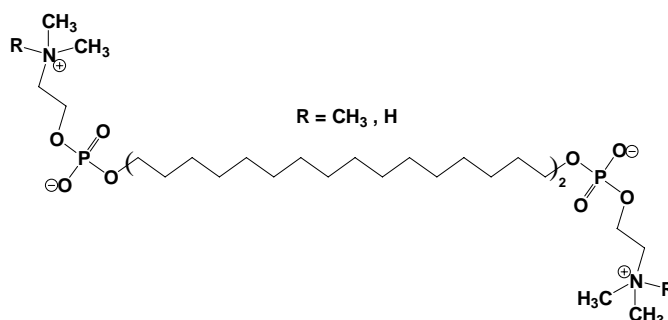


Abb.1: Chemische Struktur der Bolaamphiphile PC-C32-PC mit $R=CH_3$ und $Me_2PE-C32-Me_2PE$ mit $R=H$ (bei $pH=5$) bestehend aus zwei Kopfgruppen, die durch eine C_{32} Alkylkette verbunden sind.

Durch α -Alkylierung von ω -funktionalisierten Carbonsäuredianionen mit 1, ω -Dihalogenalkanen ist eine einfache Synthesemethode entwickelt worden, bei der nach Reduktion der Carbonsäurereste die Synthese von methylverzweigten bipolaren Verbindungen auf kurzem und ergiebigen Wege möglich wurde.⁴ Solche Verzweigungen in den Alkylketten stellen eine Störung dar und führen zu verändertem physiko-chemischen Verhalten.⁵⁻⁸

Die Synthese symmetrischer Bolalipide, speziell des Bis-Phosphocholins mit einer Kohlenstoffkette von 32 C-Atomen, konnte dann durch einen sehr ergiebigen und kurzen Zugang zum Dotriacontan-1,31-dien realisiert werden.⁹ Wiederum aufbauend auf der kupferkatalysierten Kupplung von Undec-10-enylmagnesiumbromid mit 1,10-Dibromdecan, jedoch im Molverhältnis 2:1, konnte das C_{32} -Dien in hohen Ausbeuten erhalten und durch eine zweifache Umfällung aus einem bestimmten Lösungsmittelgemisch rein erhalten werden. Durch Hydroborierung/Oxydation wurde das entsprechende Dotriacontan-1,32-diol ebenfalls in guten Ausbeuten erhalten und wiederum durch einfache Umkristallisation gereinigt.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Für die Phosphorylierung des extrem schwer löslichen Diols wurde ein neues Verfahren angewendet, bei dem die Phosphorylierung bei einem bestimmten Temperaturregime unter Verwendung von 2-Bromethylphosphorsäuredichlorid in guten Ausbeuten gelingt. Der erhaltene Dotriacontan-1,1'-diyl-bis(2-bromethylphosphorsäureester) wurde anschließend mit Trimethylamin zum Dotriacontan-1,1'-diyl-bis(2-trimethylammonioethylphosphat) umgesetzt. Auf diesem Wege war bei Verwendung von Dimethylamin auch das entsprechende Bis-(2-Dimethylammonioethylphosphat) ($\text{Me}_2\text{PE-C}_{32}\text{-PEMe}_2$) zugänglich. [10]

Die Reinigung der sehr polaren Bis-Phospholipide ist durch einfache Säulenchromatographie bei veränderten Polaritätsabstufungen und teilweise veränderten Laufmitteln möglich.

Literatur

- [1] B. Dobner, Bipolare Membranbildner und modifizierte Lipide in Mischsystemen. SFB 197, TP B4 **1999-2001**.
- [2] U.F. Heiser, B. Dobner, *Chem Commun.* **1996**, 2025-2026.
- [3] U.F. Heiser, B. Dobner, *J.C.S. Perkin Trans. I* **1997**, 809-815.
- [4] U.F. Heiser, R. Wolf, B. Dobner, *Chem. Phys. Lipids* **1997**, 90, 25-30.
- [5] P. Nuhn, G. Brezesinski, B. Dobner, G. Förster, M. Gutheil, D.-D. Dörfler, *Chem. Phys. Lipids* **1986**, 39, 221-236.
- [6] G. Brezesinski, B. Dobner, H.-D. Dörfler, M. Fischer, S. Haas, P. Nuhn, *Chem. Phys. Lipids* **1987**, 43, 257-264.
- [7] F. M. Menger, M.G. Wood, Jr., S. Richardson, Q. Zhou, A. R. Elrington, M.J. Sherrod *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6797-6803.
- [8] M. Menger, M.G. Wood, Jr., Q. Zhou, H.P. Hopkins, J. Fumero *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6804-6810.
- [9] K. Köhler, G. Förster, A. Hauser, B. Dobner, U.F. Heiser, F. Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, H. Stettin, A. Blume, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 245-247.
- [10] F. Ziethe, „Synthese und physikochemische Charakterisierung von Modellsubstanzen der Archaeobakterienlipide“, Dissertation, MLU Halle-Wittenberg, **2003**.

Physikalisch-chemische Untersuchungen

PC-C32-PC

Die Selbstaggregation von PC-C32-PC im Wasserüberschuß wurde mit mehreren Methoden untersucht, wie z.B. der Differential Scanning Kalorimetrie (DSC), Elektronenmikroskopie, Röntgenbeugung, Viskositätsmessungen und FT-IR-Spektroskopie.¹⁻³ In hoch verdünnter wässriger Lösung ($c < 0,5$ Gew%) wird ein hoch viskoses, fast transparentes Gel beobachtet. Bei Temperaturen über 50 °C oder durch mechanische Beanspruchung verschwindet der Gelcharakter und eine flüssige Lösung wird erhalten, deren Viskosität um 5 Größenordnungen abfällt. Temperaturabhängige Viskositätsmessungen ergaben eine Viskosität von etwa $5 \cdot 10^3$ Pa·s bei Raumtemperatur, die auf Werte unter $5 \cdot 10^{-4}$ Pa·s bei Temperaturen über 70 °C abfällt, d.h. auf Werte wie die Viskosität von reinem Wasser bei der gleichen Temperatur (siehe Abbildung 2).

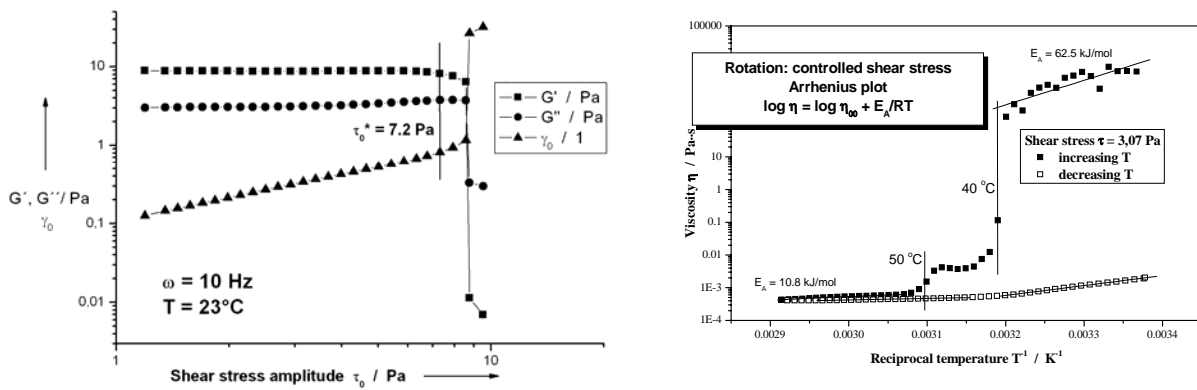


Abb.2: Charakterisierung des Fließverhaltens einer Suspension von 8.1 mg/ml PC-C32-PC Links: Rheologische Messung mit konstanter Schubspannung (kontrollierte Spannungsozillation). Die charakteristische Beziehung zwischen den Speicher- und Verlustmoduln $G' > G''$ kennzeichnen den linear viskoelastischen Bereich: Die Schubspannung amplitude wächst linear bis zur Fließgrenze ($\tau_0^* = 7.2 \text{ Pa}$). Rechts: Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei konstanter Schubspannung von 3.1 Pa.^{2,3}

Der Gelzustand bei Raumtemperatur kann durch die Existenz eines dichten dreidimensionalen Netzwerks von Fibrillen erklärt werden, das schon in hochverdünnten wässrigen Suspensionen (0,03 Gew%) sowohl mit Negativ-Kontrastierung als auch mit der Kryoelektronenmikroskopie nachgewiesen werden konnte. Die beobachteten Fibrillen haben eine Dicke von ungefähr 6-7 nm (siehe Abbildung 3). Die Fibrillen scheinen eine merkliche helikale Strukturierung zu haben (siehe Abbildung 4). Da PC-C32-PC nicht chiral ist, müssten genauso viel rechtshändige wie linkshändige Helices vorhanden sein. Tatsächlich scheinen in einigen kryoelektronenmikroskopischen Aufnahmen Fibrillen mit gegensätzlichen Händigkeiten vorhanden zu sein.^{2,3}

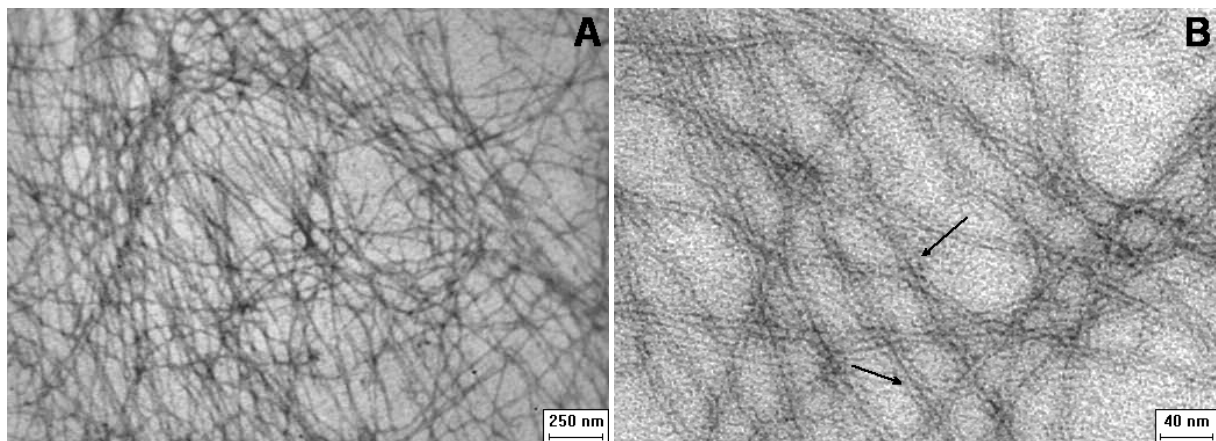


Abb.3: Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen einer mit Uranylacetat kontrastierten wässrigen Suspension von 0.3 mg/ml PC-C32-PC bei Raumtemperatur. Die positive Kontrastierung entsteht durch Bindung des Uranylkations and die Phosphatgruppen. Die Pfeile in B kennzeichnen die Zusammenlagerung der Fasern.³

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

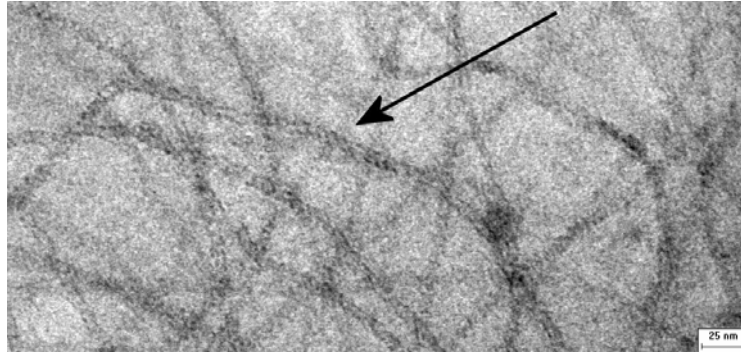


Abb.4: Kryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen einer wässrigen Suspension von 0.3 mg/ml PC-C32-PC bei Raumtemperatur. Der Pfeil kennzeichnet einen Faserabschnitt mit sich andeutender helikaler Struktur.^{2,3}

Bei hohen Temperaturen, bei denen ein Zusammenbruch des Gelcharakters erfolgt, zerfallen die Fasern in Mizellen. Diese Umwandlung lässt sich auch mit DSC verfolgen, da ein endothermer Peak auftritt. In Übereinstimmung damit wurden mittels FT-IR-Messungen Frequenzänderungen der CH_2 -Streckschwingungen der Ketten beobachtet, die auf eine stufenweise Zunahme von *gauche*-Konformeren hindeuten.³ Der Nachweis, dass bei hohen Temperaturen Mizellstrukturen vorliegen gelang auch mit Hilfe der Neutronenstreuung, wie man aus Abbildung 6 sieht.

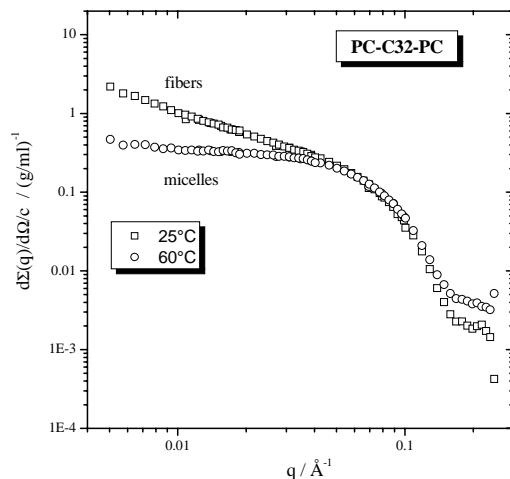


Abb. 5

Neutronenkleinwinkelstreuung an verdünnten Suspensionen von PC-C32-PC bei niedrigen Temperaturen, bei denen Fasern vorliegen und bei einer Temperatur oberhalb der Umwandlung, die mit DSC detektiert wird. Es bilden sich Mizellstrukturen.

$\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$

Das Phasenverhalten des symmetrischen Bolalipids Dotriacontan-1,1'-diyl-bis[2-(dimethylammonio)ethylphosphat] ($\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$) (Abbildung 1) wurde in wässriger Suspension bei verschiedenen pH-Werten mit Cryo-Elektronenmikroskopie, DSC, und FT-IR-Spektroskopie untersucht.⁴ Bei pH 5 besitzt die Substanz durch Ausbildung eines dichten Netzwerkes aus 3-4 nm dicken Fibrillen die für Hydrogele typischen Quelleigenschaften. Im Gegensatz zu PC-C32-PC, kann $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$ bei pH 5 intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Kopfgruppen ausbilden. Dies führt zu einer deutlich höheren Stabilität der Fibrillen bis mindestens 75°C . Oberhalb dieser Temperatur liegen Mizellen vor. Keine Geleigenschaften lassen sich dagegen bei pH 10 beobachten. Offensichtlich verhindern in diesem Fall die negativ geladenen Kopfgruppen eine Gelierung. Wir haben mit $\text{Me}_2\text{PE-C32-Me}_2\text{PE}$ folglich ein stimuliresponsives Hydrogel vorliegen, das sowohl auf Änderungen der Temperatur (siehe Abb. 6) als auch insbesondere des pH-Wertes (siehe Abb. 6) mit einer Änderung seiner Geleigenschaften reagiert. Inwieweit auch Änderungen in der Ionenstärke einen Einfluß ausüben können, soll im Rahmen dieses Projektes untersucht werden.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

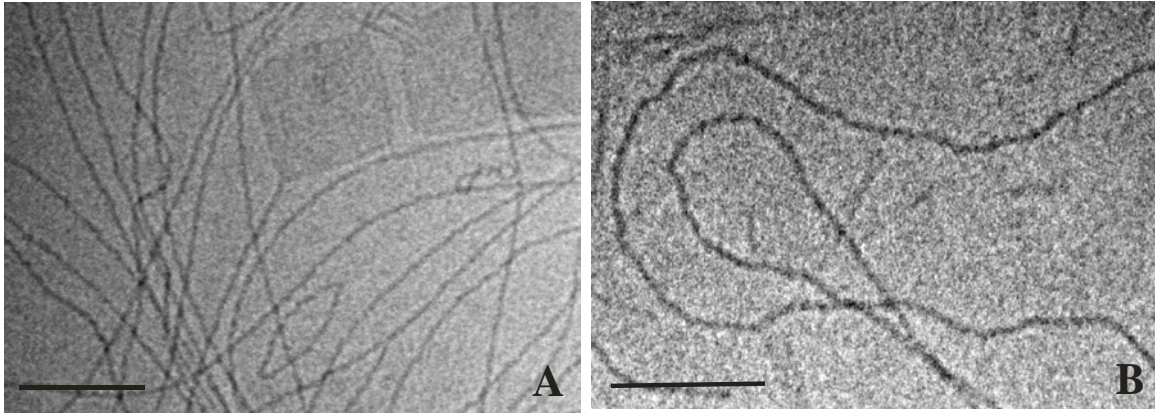


Abb.6: Kryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen einer wässrigen Suspension von 0.3 mg/ml Me₂PE-C32-Me₂PE (pH 5) bei Raumtemperatur (A) und abgekühlt von 75°C (B). Der Balken entspricht 100 nm.

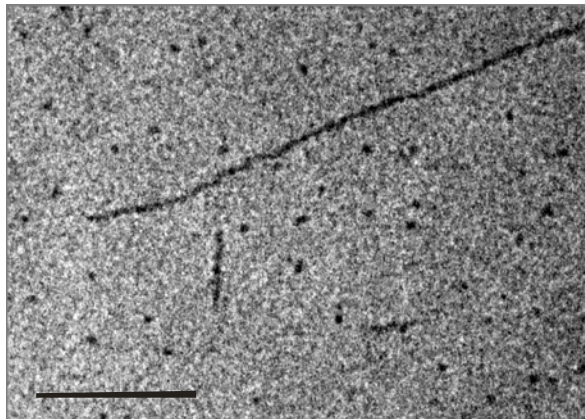


Abb.7: Kryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie-Aufnahmen einer wässrigen Suspension von 0.3 mg/ml Me₂PE-C32-Me₂PE (pH 10) abgekühlt von 75°C. Der Balken entspricht 100 nm.

Erste rheologische Untersuchungen zeigen, dass Me₂PE-C32-Me₂PE über einen weiteren Temperaturbereich als PC-C32-PC visko-elastisches Verhalten zeigt (siehe Abb. 7).

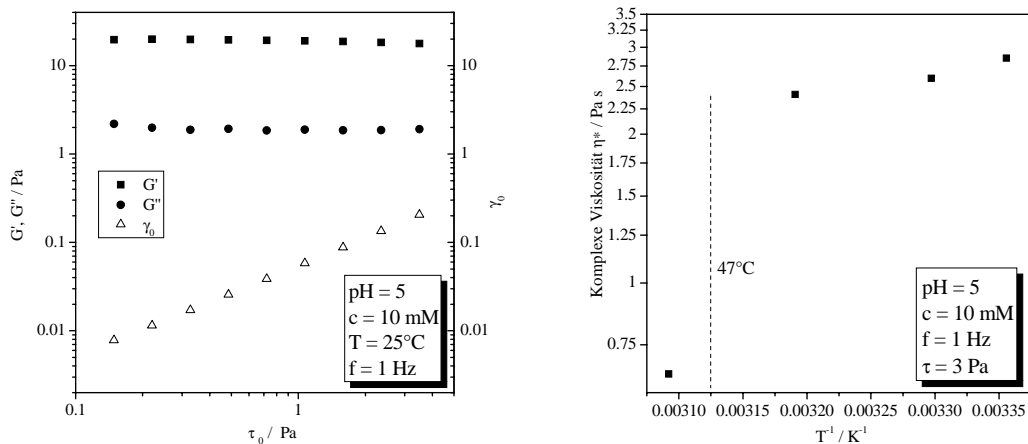


Abb.7: Charakterisierung des Fließverhaltens einer Suspension von 10 mM Me₂PE-C32-Me₂PE Links: Rheologische Messung mit konstanter Schubspannung (kontrollierte Spannungsozillation). Die charakteristische Beziehung zwischen den Speicher- und Verlust-Moduln $G' > G''$ kennzeichnen den linear viskoelastischen Bereich. Rechts:

Temperaturabhängigkeit der komplexen Viskosität bei konstanter Schubspannung von 3 Pa.

Literatur

- [1] K. Köhler, Selbstaggregation langkettiger symmetrischer Bolaamphiphile zur Bildung von Hydrogelen, Nanofibrillen und Nanopartikeln. Diplomarbeit. MLU Halle-Wittenberg, **2003**.
- [2] K. Köhler, G. Förster, A. Hauser, B. Dobner, U.F. Heiser, F. Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, H. Stettin, A. Blume, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 245-247.
- [3] K. Köhler, G. Förster, A. Hauser, B. Dobner, U. F. Heiser, F. Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, H. Stettin and A. Blume, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 16804-16813.
- [4] K. Köhler, A. Meister, G. Förster, B. Dobner, S. Drescher, F. Ziethe, W. Richter, F. Steiniger, M. Drechsler, G. Hause, A. Blume, *Conformational Soft Matter* **2006**, *2*, 77-86.
- [5] K. Köhler, A. Meister, B. Dobner, S. Drescher, F. Ziethe, A. Blume, *Langmuir*, **2006**, im Druck.

Sucroseester

In den letzten Monaten haben wir Systeme auf Basis lipophiler Sucroseester hergestellt und teilweise charakterisiert.

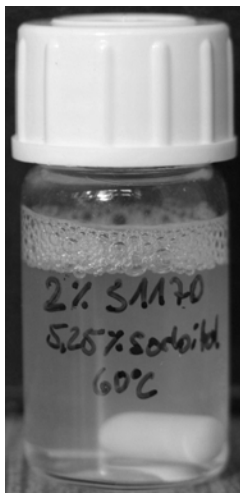


Abb.1
wässrige
nanoskalige
Dispersion
mit 2%
Sucrose-
esteranteil

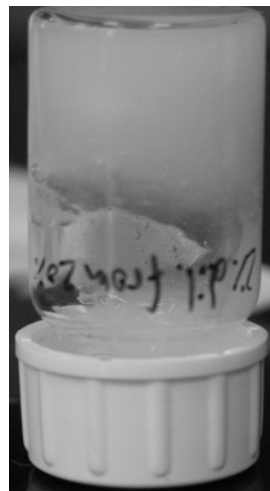


Abb.2
Hydrogel mit
ebenfalls 2%
Sucroseester-
anteil aber
veränderter
Herstellungs-
weise

Zusammenfassend kann man feststellen:

- Es ist eine einfache Herstellung nanoskaliger physiologisch verträglicher wässriger Dispersionen möglich (siehe Abb.1). Hierzu werden keine organischen Lösungsmittel benötigt.
- Die Reihenfolge der Herstellungsschritte hat einen grossen Einfluss auf das System. Zwei Rezepturen mit identischen Komponenten können sich somit wesentlich in ihrer Makroviskosität unterscheiden (vgl. Abb.1 und 2).
- Erste rheologische Untersuchungen weisen einen Unterschied der komplexen Viskosität von nahezu drei Grössenordnungen auf.

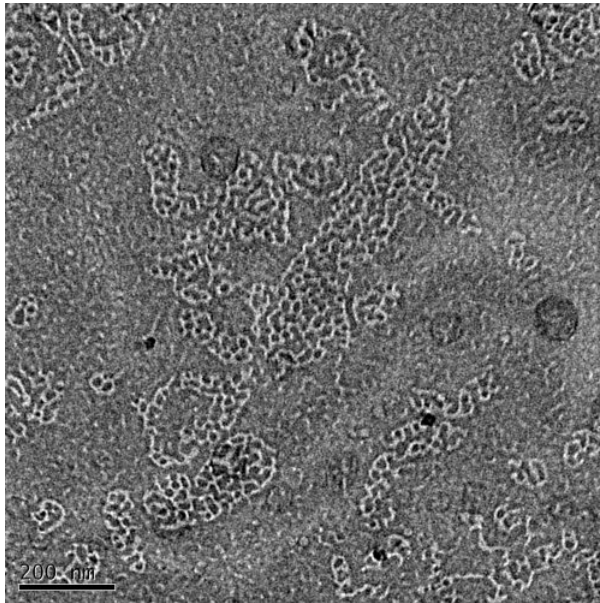


Abb. 3 Cryo-TEM-Aufnahme:
2% S1170 in isotoner
Lösung

- Cryo-Transmissions-Elektronen-Mikroskop- (TEM) Aufnahmen zeigen deutlich die Ausbildung höherer Strukturen, obgleich das dargestellte System niedrigviskos ist (vgl. Abb.3).

Photonenkorrelations-Spektroskopie- (PCS) Messungen, in denen Partikelgrößen zwischen 100 und 300 nm und hohen Polydispersitätsindizes gefunden wurden, werden dadurch bestätigt. Die Abstände innerhalb dieser „Wespennest-Struktur“ sind sehr regelmässig. Die Aufnahmen sind von Dr. Drechsler (Uni Bayreuth) gemacht worden.

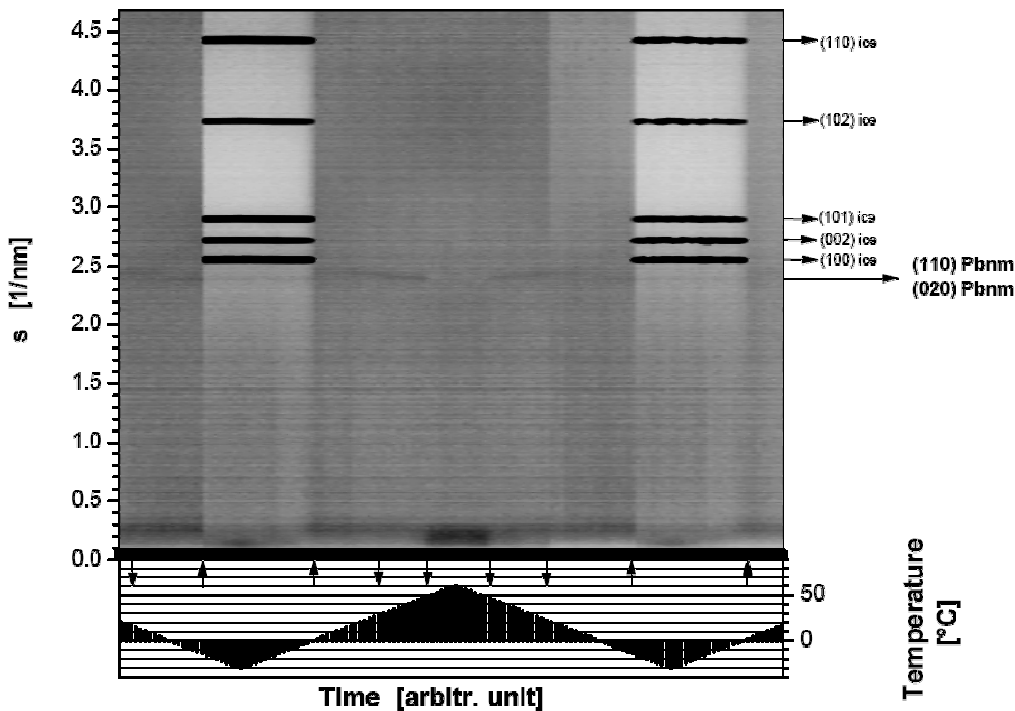


Abb. 4 Röntgendiffraktogramm von einem Sucroseestergel 2%

- Erstaunlicherweise ist bisher wenig zur Anordnung der Lipidketten in den Sucroseestern bekannt. Ergebnisse von Röntgenmessungen zeigen Peakmaxima, wie sie für Lipide in der α -Modifikation typisch sind (vgl. Abb.4). Dies lässt die Vermutung zu, dass durch Verwendung von Saccharose anstelle des Glycerols die Anordnung der Fettsäureketten im Molekül verändert wird. Im Vergleich zur β -Modifikation sind in der α -Modifikation im Kristallgitter mehr Freiräume vorhanden in die Fremdmoleküle, wie Arzneistoffe, eingelagert werden können. Damit kann eine höhere Inkorporationsrate erreicht werden.
- Die aus dem Diffraktogramm erhaltenen Abstände stimmen sehr gut mit den Ergebnissen von den TEM-Aufnahmen und simulierten Lipidbilayern aus Sucrosemonoestern überein.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

- Erste Elektronen Spin Resonanz (ESR) -Untersuchungen zeigen, dass die Inkorporationsrate wesentlich höher ist (15,6 fach), als bei Systemen auf Triglyceridbasis (vgl. Abb.5 und Ref. 4).

System	Lipidanteil in %	Inkorporationsrate in %	Faktor
SLN	10	30	1
Sucroseester	2	94	15,6

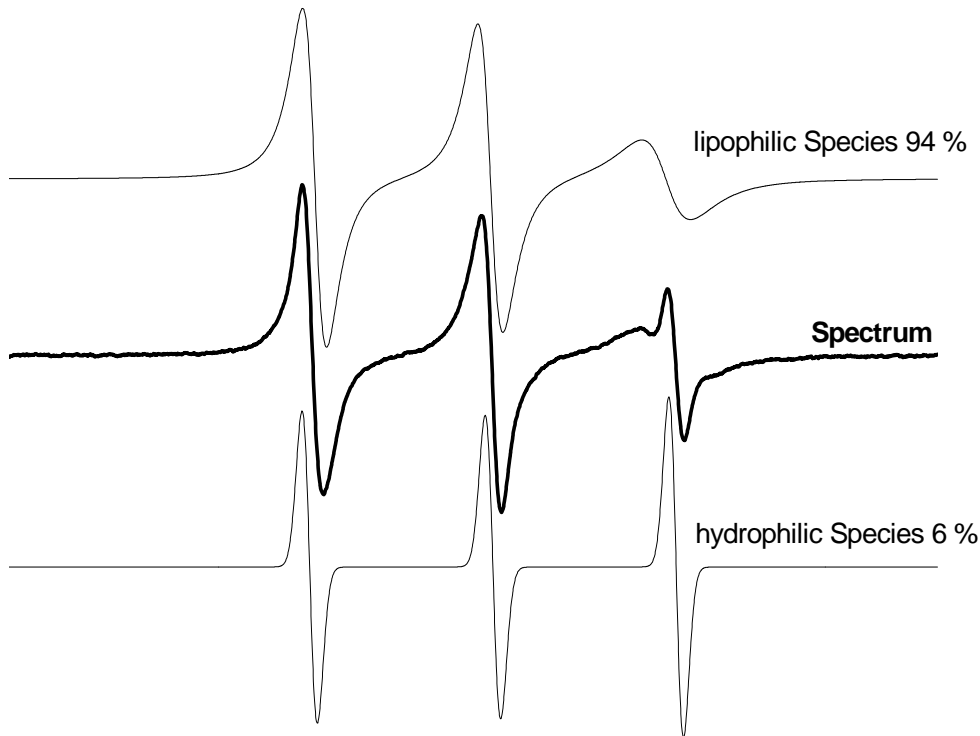


Abb. 5: ESR-Spektrum (Mitte) eines Tempolbenzoat beladenen Nanohydrogels mit 2% Sucroseester-Anteil (Oben: Gefittete lipophile Komponente, welchen einen Anteil von 94% der Signalintensität darstellt; unten: gefittete hydrophile Komponente, welchen einen Anteil von 6 % der Signalintensität darstellt).

- Weitere Pilotexperimente mit Sucroseestern zeigten, dass eine kontrollierte Freisetzung möglich ist. In Elektronen-Spin-Resonanz-Imaging-Versuchen waren sie kubischen Systemen auf Glycerolmonooleat-Basis sogar überlegen.

Lipidsysteme auf Sucroseesterbasis stellen eine hochinteressante Alternative zu Lipidträgersystemen auf Glyceridbasis dar. Aufgrund der bisher erhaltenen positiven Resultate erscheint es sinnvoll sie zu untersuchen.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Bolalipide

Die Ziele dieses Projektes sind zu unterteilen in einen Syntheseteil und in die physikalisch-chemischen Untersuchungen der Aggregatstrukturen der Bolalipide und der Charakterisierung des rheologischen Verhaltens der Hydrogele.

Die Synthesen folgender Bolalipide sind geplant:

- polymerisierbare Bolaphospholipide mit Diacetylengruppierungen zur Erzeugung von stabilen Hydrogelen mit voreingestellten Eigenschaften.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

- Synthese von Bolalipid-Spinlabel mit Spin-Labeln in der Kopfgruppe zur Untersuchung der dynamischen Eigenschaften der Faseraggregate.
- Synthese des Bolalipids mit zwei Phosphatgruppen, an die weitere funktionelle Reste geknüpft werden können, und die zur Kopplung von Arzneistoffen geeignet ist.

Als Ziele der physikalisch-chemischen Untersuchungen sind zu nennen:

- Charakterisierung der Hydrogele durch spektroskopische und thermodynamische Methoden: FTIR, DSC.
- Charakterisierung der rheologischen Eigenschaften der Hydrogele.
- Untersuchungen zur gezielten Steuerbarkeit der Geleigenschaften durch Variation verschiedener Einflussfaktoren (u.a. Temperatur, pH, Ionen).
- Charakterisierung des nanostrukturierten Bolalipidnetzwerkes durch Struktur- und morphologische Untersuchungen: Cryo-TEM, SANS.
- Untersuchung dynamischer Vorgänge in den Hydrogelen durch spektroskopische Messungen: ESR, NMR, FCS.
- Untersuchung über die Verwendbarkeit der Hydrogele als Drug Delivery Systeme

Sucroseester

Ziel dieses Projektes ist es durch detaillierte Untersuchungen das Potential dieser Substanzklasse und die Empfindlichkeit gegenüber äusseren Einflüssen, wie Temperatur und pH-Wert aufzuzeigen. Bei der Herstellung wird versucht ein geeignetes Verfahren zu entwickeln, mit dem es gelingt Arzneistoffe in ein Trägersystem aus lipophilen Sucroseestern zuverlässig zu inkorporieren. Eine Optimierung der Wirkstoffinkorporation durch den Einsatz von verschiedenen Sucroseesterqualitäten und deren Mischungen wird angestrebt.

Durch eine umfassende und adäquate Charakterisierung soll der gegenwärtig unbefriedigende Kenntnisstand über die Struktur, Dynamik und Einflussfaktoren dieser komplexen Trägersysteme überwunden werden.

Tests sollen über die Wirkstofffreigabe und die durch Digestion entstandenen veränderten Phasen Aufschluss geben. Auch auf diesem Gebiet der Trägersysteme liegen bisher nur wenige Kenntnisse vor. Dabei ist gerade das Verständnis der Freisetzungsmechanismen von elementarer Bedeutung. Bereits die Abspaltung einer Fettsäure am Sucrosepolyester kann dessen physikochemische Eigenschaften so drastisch verändern, dass sich dadurch das gesamte Trägersystem anders verhält (Mizellbildung, Inkorporation und Freigabe).¹ Mit den so gewonnenen Erkenntnissen können die Systeme gezielt an die Anforderungen angepasst werden und die Effizienz und Arzneimittelsicherheit deutlich erhöht werden.

Die in den Vorversuchen erhaltenen Ergebnisse stimmen uns zuversichtlich, mit neuen nanoskaligen Arzneiträgersystemen auf Basis lipophiler Sucroseester höhere Inkorporationsraten zu erreichen.

3.2 Arbeitsprogramm

Bolalipide

Synthesen

Im Arbeitsprogramm sollen zunächst polymerisierbare Bolaphospholipide mit Diacetylengruppierungen zur Erzeugung von stabilen Hydrogelen mit voreingestellten Eigenschaften hergestellt werden. Parallel dazu laufen die Synthesen von Bolalipid-Spinlabel mit Spin-Labeln und mit Fluoreszenzlabeln in der Kopfgruppe zur Untersuchung der dynamischen

Eigenschaften der Faseraggregate. Die Synthese des Bolalipids mit zwei Phosphatgruppen, an die weitere funktionelle Reste geknüpft werden können, und die zur Kopplung von Arzneistoffen geeignet ist, wird ebenso in Angriff genommen.

DSC- und FT-IR Untersuchungen

Mittels DSC- und FT-IR-Untersuchungen werden die Umwandlungscharakteristiken der Bolaphospholipide untersucht werden. In den bisherigen Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass die Faserstruktur und die Hydrogeleigenschaften stark von der chemischen Struktur, d.h. der Kopfgruppe und der Kettenlänge abhängen. DSC- und FT-IR-Untersuchungen ermöglichen die Bestimmung der Übergangstemperaturen von Faser zu Nanopartikel und die dabei stattfindenden konformationellen Änderungen der Ketten.

Rheologische Untersuchungen

Die bisher erhaltenen Daten deuten auf ein komplexes rheologisches Verhalten der Hydrogele hin. Zum besseren Verständnis dieses Verhaltens sind weitere Untersuchungen nötig. Außerdem soll über die Bestimmung rheologischer Parameter, die Abhängigkeit der Geleigenschaften von verschiedenen Einflussfaktoren untersucht werden. Es sollen dazu Hydrogele verschiedener Bolalipide in Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur, pH-Wert und unterschiedlicher Zusätze rheologisch charakterisiert werden.

Untersuchungen zur gezielten Steuerbarkeit der Geleigenschaften durch Variation verschiedener Einflussfaktoren (stimuliresponsive Hydrogele)

Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag bislang auf der Charakterisierung der Geleigenschaften. Dabei zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren. So wiesen alle Bolalipidhydrogele deutlich temperaturabhängiges Verhalten auf. Aufgrund der Substitution einer CH₃-Gruppe gegen ein Proton waren Hydrogele des Me₂PE-C32-Me₂PE zudem auch ausgesprochen pH-sensitiv. Dies eröffnet die Möglichkeit der gezielten Steuerbarkeit und Kontrolle der Geleigenschaften und damit ihrer Verwendbarkeit als moderne Drug Delivery Systeme.

Anhand rheologischer, thermodynamischer und spektroskopischer Parameter soll deshalb der Einfluss verschiedenster Faktoren genau untersucht werden. So soll beispielsweise die pH-Abhängigkeit über den gesamten pH-Bereich dokumentiert werden. Neben der Temperaturabhängigkeit soll auch der Einfluss von hoher Druckbelastung (isostatischer Hochdruck) sowie verschiedener Ionen und anderer organischer oder anorganischer Substanzen studiert werden. Ferner könnte über die Kombination verschiedener Bolalipide eine weitere Optimierung der Geleigenschaften gelingen. Außerdem sollen Stabilitätstests zeigen, ob Alterungserscheinungen die Geleigenschaften bei der Lagerung verändern.

Charakterisierung des nanostrukturierten Bolalipidnetzwerkes durch weitere Struktur- und morphologische Untersuchungen

Durch Kryo-Transmissions-Elektronenmikroskopie (Cryo-TEM) und dynamischer Lichtstreuung konnten bereits Informationen über die Struktur der Nanofibrillen gewonnen werden. Um diese Informationen zu vervollständigen, sollen in Kooperation mit Dr. V. Garamus (GKSS-Forschungszentrum, Geesthacht) Neutronenstreuexperimente im Kleinwinkelbereich durchgeführt werden (small-angle-neutron-scattering, SANS). Dazu müssen die Proben nicht wie bei der Cryo-TEM eingefroren werden, sondern können während der Messung auch auf hohe Temperaturen problemlos eingestellt werden. Aus den Streukurven können vielfältige Informationen über Größe und Gestalt der vorhandenen Aggregatstrukturen gewonnen werden.

Charakterisierung dynamischer Eigenschaften der Hydrogele mittels NMR-, ESR- und Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie

Das dreidimensionale Netzwerk aus Nanofibrillen ist keineswegs als starres Gerüst zu verstehen. Im Gegenteil unterliegt es einem ständigen Umbau. Auch die Wassermoleküle sind keineswegs vollständig immobilisiert, sondern scheinen sich relativ frei innerhalb dieses Netzwerkes zu bewegen. Zur Untersuchung dieser Prozesse sollen ESR-, NMR- und Fluoreszenzkorrelationsspektroskopische Messungen durchgeführt werden.

Für die ESR-Messungen sollen paramagnetische Modellsubstanzen mit unterschiedlichen Strukturen und Eigenschaften in die Hydrogele inkorporiert werden. So können unter anderem Aussagen über die Mikroviskosität und über die Maschenweite des Netzwerkes in den Hydrogelen getroffen werden. Durch verschiedene Experimente sollen zudem Diffusionsprozesse zur Freisetzung von Modellwirkstoffen aus dem Gel untersucht werden. Ziel ist es auch, Vorgänge innerhalb der Nanofibrillen zu detektieren. Dafür stehen Spinsonden mit langen aliphatischen Ketten zur Verfügung, die in die Nanofibrillen eingebaut werden können. Eine direkte paramagnetische Markierung der Nanofibrillen soll durch die Synthese von Bolalipid-Spinlabeln gelingen. Sie können dynamische Prozesse detektierbar machen und eignen sich auch besonders dazu, Strukturveränderungen innerhalb des nanostrukturierten Gerüsts in Abhängigkeit verschiedener Einflussfaktoren zu untersuchen.

Analog zum Einsatz von Spinsonden ist auch die Verwendung von Fluoreszenzsonden geplant. Durch den Einsatz der Fluoreszenzkorrelationsspektroskopie sollen auch hier dynamische Prozesse innerhalb der Nanofibrillen sichtbar gemacht werden.

Mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie sollen dagegen die Eigenschaften der makroskopisch immobilisierten Wassermoleküle untersucht werden. Bislang ist nicht bekannt, wie stark das Wasser in Wechselwirkung mit den Bolalipidfasern tritt und wie sich dies auf die Beweglichkeit der Wassermoleküle auswirkt. Deshalb sollen Messungen in Abhängigkeit von Lipidkonzentration, Temperatur und pH sowohl zur Bestimmung der Relaxationszeiten T1 und T2, als auch zur Bestimmung der Diffusionskonstanten D von Wasser durchgeführt werden.

Verwendung vernetzbarer Bolalipide

Die bislang synthetisierten Bolalipide bilden in Wasser ein definiertes Netz aus Nanofibrillen und bewirken so eine Gelierung. Durch Einbau polymerisierbarer Gruppen in die hydrophobe Kette soll versucht werden, dieses Netz zu fixieren. Diese Fixierung wird deutliche Änderungen der Geleigenschaften zur Folge haben. So ist beispielsweise unter Erhalt der Nanofibrillen eine Verfestigung der Hydrogele zu erwarten, die für die Anwendung als Arzneistoffträger eine wichtige Rolle spielen kann. Ziel dieser Arbeit soll es deshalb sein, die entstehenden Systeme unter Verwendung des etablierten Methodenspektrums zu charakterisieren.

Sucroseester

Das **Arbeitsprogramm** enthält drei Aufgabengebiete:

1. Herstellung
2. Physikochemische Charakterisierung
3. Untersuchungen zu Freigabe- und Abbaumechanismen

Bei der **Herstellung** von arzneistofffreien und arzneistoffhaltigen Rezepturen sollen verschiedene Verfahren und veränderte Abfolgen in den Herstellungsschritten untersucht werden. Weiterhin wird eine Optimierung durch den Einsatz von verschiedenen Sucroseesterqualitäten und deren Mischungen angestrebt.

Eine umfassende **physikochemische Charakterisierung** bildet einen eigenständigen Arbeitsschwerpunkt.

Untersuchungen zu Freigabe- und Abbauprozessen stellen den dritten Abschnitt dar. Hier sind neben Freisetzungsforschungen enzymatische Abbautests geplant.

Der **Zeitplan** gliedert sich wie folgt:

- Die ersten Wochen sind für grobes Screening mit Systemen ohne Wirkstoff vorgesehen.
- Ab dem 2. Monat werden arzneistoffhaltige Systeme hergestellt.
- Die Herstellung und Optimierung sollen nach ca. 6 Monaten abgeschlossen sein.
- Die Charakterisierung erstreckt sich zeitlich über das gesamte Projekt.
- Ab dem 3. Monat wird mit der Freisetzung der Arzneistoffe und dem enzymatischen Abbau der einzelnen Komponenten des Trägersystems begonnen.
- Erhaltenen Daten werden im Anschluß an die Versuche ausgewertet, um somit weitere Versuchsreihen, oder eventuelle Abänderungen derer, zu planen.

•

Herstellung

Herstellungsverfahren

Das Dispergieren von Sucroseestern in wässriger Lösung ist zum einen ohne großen apparativen Aufwand und Energieeintrag möglich, zum anderen wird ohne organische Lösungsmittel gearbeitet, um Toxizitäten zu vermeiden.

Abfolge der Herstellungsschritte

Rezepturen mit identischen Komponenten können durch unterschiedliche Herstellungsweise sich wesentlich in ihren Eigenschaften (z.B. Viskosität) unterscheiden (vgl. Abb.1 und 2).

Welchen Einfluss dieses Phänomen auf das gesamte System (Struktur, Stabilität) und damit auf die Eignung als Arzneiträgersystem (Inkorporation von Wirkstoffen) hat, soll detailliert untersucht werden.

Weiterentwicklung der Rezepturen

Es sollen verschiedene Systeme von Sucroseestern in wässriger isotoner Lösung untersucht werden, die sich hinsichtlich Anteil und Qualität der Sucroseester, sowie Gemischen daraus, unterscheiden.

Der Aufklärung der hierbei gebildeten Phasen gilt besonderes Interesse, denn obwohl es einige Arbeiten über Quaternäre Gemische gibt¹⁻⁵, sind offenbar über das Phasenverhalten von Sucroseestern in wässriger Lösung kaum gesicherten Erkenntnisse vorhanden.^{6,7} Ausgewählte Rezepturen werden so weiterentwickelt, dass eine zuverlässige und tatsächliche Arzneistoffinkorporation sichergestellt werden kann, d.h. eine Inkorporation im Inneren des Trägersystems und nicht eine Anlagerung an der Oberfläche oder in oberflächennahen Bereichen.

Lagerungsbedingungen

Zur Gewährleistung der optimalen Stabilität von den Zubereitungen werden verschiedene Lagerungsbedingungen (Raumtemperatur oder Kühlschrank) untersucht.

Physikochemische Charakterisierung

Die Arzneistofffreisetzung ist von der Verteilung (Lokalisation) des Arzneistoffs in der Sucroseestermatrix, vom Ordnungszustand derer und den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Sucroseestermatrix abhängig. Eine umfassende Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Sucroseestermatrix, vor allem die Abhängigkeit von Temperatur und pH-Wert, ist deshalb für die Aufklärung der Freisetzungsmechanismen und deren gezielte Optimierung von großer Bedeutung.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Die bisher gewonnenen Erkenntnisse sind nicht ausreichend. Es ist festzustellen, dass es sich bei den Sucroseester-Nanogelen um komplexe Systeme handelt, deren adäquate Charakterisierung eine Herausforderung darstellt. Die Komplexität ergibt sich aus der Zusammensetzung der lipophilen Matrix (Sucroseester mit verschiedenen Substitutionsgraden d.h. mit unterschiedlicher Einschlusskapazität und Beweglichkeit) und den damit verbundenen Veränderungen physikalischer Eigenschaften (z.B. Löslichkeiten). Diese Komplexität erfordert es, mehrere Charakterisierungsmethoden anzuwenden.

Ziel der Untersuchungen ist es, Änderungen des Systems und der Arzneistofflokalisierung in Abhängigkeit von

- der Abfolge der Arbeitsschritte (Aufschmelzen des Lipids),
- äusseren Einflüssen (pH-Wert, Ionenstärke),
- sowie den Lagerungsbedingungen (Raumtemperatur oder Kühlschrank) zu bestimmen.

Bestimmung der makroskopischen Form

- Die Lichtmikroskopie wird eingesetzt, um das makroskopische Erscheinungsbild der Probe zu beurteilen, eventuelle Hinweise auf flüssigkristalline Strukturen zu erhalten, und um Aggregatbildungen oder Verunreinigungen nachzuweisen.

Innere Strukturen

- Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC) wird genutzt um Lipidmodifikationen, Aggregatzustände und deren Änderungen zu detektieren.
- Mit dem Verfahren der Röntgenbeugung kann die Lipidmatrix detailliert charakterisiert werden. So werden Informationen hinsichtlich Formation von z.B. lamellaren Strukturen, Bilayern und der Lipidmodifikation zu erhalten.
- Nuclear-Magnetic-Resonance- ($^1\text{H-NMR}$), Raman- und Infrarot-Spektroskopie liefern weitere Informationen über innere Strukturen.
- An ausgewählten Proben werden weiterhin elektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt, um die Ergebnisse der oben genannten Methoden zu unterstützen, aber auch um Aussagen über die genaue Gestalt der höher geordneten Strukturen zu erhalten. Sie werden als Dienstleistung von Dr. Hause durchgeführt.

Fließverhalten

- Untersuchungen mit dem Rotations- und Oszillationsviskosimeter geben Auskunft über die Elastizität, Viskosität, Fließverhalten und somit über innere Strukturen der Trägersysteme. Der Einfluss der Temperatur kann hier besonders gut detektiert werden.

Arzneistofflokalisierung, -Beweglichkeit und -Freisetzung

- Der Einsatz diverser optischer und fluorimetrischer Methoden (UV-VIS-Spektroskopie, Fluoreszenz-Korrelations-Spektroskopie) für die Freisetzung nach Arzneibuchvorschrift gestatten unter anderem Aussagen über das Ausmaß und die Geschwindigkeit der Freisetzung des Arzneistoffes.
- Als weitere, bisher wenig genutzte Methode wird die Elektronen-Spin-Resonanz-Spektroskopie eingesetzt. Hierbei werden entweder Spinsonden als Modellarzneistoffe eingesetzt oder Arzneistoffe kovalent spinmarkiert. Die Spektren liefern Informationen über die unmittelbare Umgebung in der sich die Sonde befindet (z.B. Viskosität, Polarität und pH-Wert). Es ist weiterhin möglich, aus dem Spektrum isotrope Bewegungen von anisotropen Bewegungszuständen, welche z.B. durch Netzstrukturen bei Gelen entstehen, zu unterscheiden. Aus den ESR-Spektren lässt sich somit nichtinvasiv und quantitativ die Verteilung der Sondenmoleküle zwischen der inneren Lipidphase, den Grenzschichten und der äusseren wässrigen Phase bestimmen. Die ESR-Spektroskopie soll dazu genutzt werden, den Einfluß der Rezeptur, der Herstellungs- und Lagerbedingungen auf die Lokalisation von Arzneistoffen zu charakterisieren. Weiterhin soll durch den Einsatz reduzierender Verbindungen geklärt werden, wie schnell Arzneistoffmoleküle zwischen der lipophilen und

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

hydrophilen Phase des Nanogels austauschen, d.h. wie schnell die in der lipophilen Phase lokalisierten Moleküle aus der wässrigen Umgebung angegriffen werden können. Reduzierte Spinsonden sind ESR-inaktiv. Die Bestimmung der Dynamik des Austauschprozesses ist wesentlich für die Optimierung der Sucroseestergele hinsichtlich ihrer Freigabe- und Stabilisierungseigenschaften.

- Desweiteren wird die Fluoreszenzspektroskopie genutzt. Die Fluoreszenzsignale von Nilrot und anderen Stoffen sind zum Beispiel sensitiv für die Polarität der Umgebung, andere Sonden reagieren auf Veränderungen der Azidität und Viskosität.

Wirkstofffreigabe und Abbauprozesse

Die Charakterisierung der Freigabe- und Abbauprozesse baut auf den Ergebnissen des Arbeitsschwerpunktes Charakterisierung auf.

Ziel dieses Arbeitsschwerpunktes ist es, schrittweise die Mechanismen von Freigabe- und Abbauprozessen aufzuklären, um diese gezielt modifizieren zu können.

Freigabeuntersuchungen ohne Enzymzusatz mittels ESR-Spektroskopie sollen erste Ergebnisse liefern. Anschliessend wird der enzymatische Abbau mit dem Pankreatin-Test untersucht.

Modellarzneistoffe

Um das tatsächliche Potential der Sucroseester aufzuzeigen, sollen verschiedene Arzneistoffe in die Gele inkorporiert werden.

Durch hochtechnisierte Screening-Verfahren gelingt es der Pharmazeutischen Industrie neue, spezifische, hochwirksame Arzneistoffe zu entwickeln. Die meisten dieser Substanzen fallen jedoch aufgrund ihrer schlechten Wasserlöslichkeit und Bioverfügbarkeit im Biopharmaceutical Classification System (BCS) in die Klassen II und IV.

Es sollen moderne, schwerlösliche Arzneistoffe z.B. lipophile cis-Platin-Verbindungen (diese zeigen keine cis-Pt Resistenz; Kooperation mit PD Dr. Paschke vom Biozentrum)⁸ in die Systeme eingearbeitet werden, um damit deren Löslichkeit zu erhöhen. Die Sucroseester könnten hier Vorteile gegenüber den bekannten Lipidträgermatrices besitzen, da sie hohe Einkapselungsraten und polymorphe Übergänge aufweisen.

Da es nur wenig langlebige und ESR-aktive Arzneistoffe gibt, werden entweder ausgewählte Arzneistoffe kovalent markiert, oder sogenannte Spinsonden als Modell-Arzneistoffe eingesetzt.

Als weiterer Stoff wird Nilrot als Marker eingesetzt, dessen Fluoreszenzmaximum sich in Abhängigkeit der Polarität der Umgebung verschiebt.

Das Ziel ist es, durch tatsächliche Inkorporation Arzneistoffe vor den extremen Bedingungen des Gastro-Intestinal-Traktes zu schützen und in unveränderter Form sicher an den Resorptionsort zu bringen und dort eine kontrollierte Freisetzung zu erreichen.

ESR-Studien zur Wirkstofffreigabe

Hierbei werden entweder Spinsonden als Modellarzneistoffe eingesetzt oder Arzneistoffe kovalent spinmarkiert. Die Spektren liefern Informationen über die unmittelbare Umgebung, in der sich die Sonde befindet (z.B. Viskosität, Polarität und pH-Wert). Es ist weiterhin möglich, aus dem Spektrum isotrope Bewegungen von anisotropen Bewegungszuständen, welche z.B. durch Herauslösen aus der Matrix entstehen, zu unterscheiden.

Aus den ESR-Spektren lässt sich somit quantitativ die Verteilung der Sondenmoleküle zwischen der inneren Lipidphase, den Grenzschichten und der äußeren wässrigen Phase bestimmen.

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Abbauprozesse

Mit dem Pankreatin-Test wird der enzymatische Abbau der jeweiligen Substanzen detailliert erforscht. Diese etablierte Methode erlaubt es, bei körperähnlichen Bedingungen einzelne Abbauschritte sowohl der Einzelkomponenten als auch des gesamten Systems zu untersuchen. Eine genaue Charakterisierung der Abbauprodukte ist von besonderer Bedeutung, um Voraussagen über das Verhalten des Lipidträgersystems im Körper zu treffen, und damit beispielsweise auf nicht erwünschte Veränderungen des Freisetzungsprofils bereits bei der Formulierung reagieren zu können.

Literatur

- [1] Porter, C.J.H., Charman, W.N., Adv. Drug Del. Rev. 50, 127-147 (2001)
- [2] Olsson, U., Nakamura, K., Kunieda, H., Strey, R., Langmuir 12, 3045-3054 (1996)
- [3] Mollee, H.M., Steenvoorden, D.P.T., De Vringer, T., Crommelin, D.J.A., J.of Pharm. Sciences 90(5), 588-598 (2001)
- [4] Bolzinger-Thevenin, M.A., Grossiord, J.L., Poelman, M.C., Langmuir 15, 2307-2315 (1999)
- [5] Guerrero, A., Partal, P., Gallegos, C., J. Rheol. 42(6), 1375-1388 (1998)
- [6] Rentel, C.-O., Bouwstra, J.A., Naisbett, B., Junginger, H.E., Int. J. Pharm. 186, 161 – 167 (1999)
- [7] Youan, B-B., Hussian, A., Nguyen, N.T., AAPS PharmSci 5 (2), Article 22 (2003)
- [8] Paschke, R., Paetz, C., Kalbitz, J., Luckner, M., Mueller, T., Schmoll, H.J., Mueller, H., Sorkau, E., Inorg. Biochem. 94(4), 335-342 (2003)

3.3 Untersuchungen am Menschen

Untersuchungen am Menschen sind nicht geplant.

3.4 Tierversuche

Tierversuche sind nicht geplant.

3.5 Gentechnologische Experimente

Gentechnologische Experimente sind nicht geplant.

4. Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

0.5 BAT IIa O für 2 Jahre

Vorgesehene Mitarbeiter:

M. Bastrup

4.2 Wissenschaftliche Geräte

entfällt

4.3 Verbrauchsmaterial

Verbrauchsmittel

5.000 €/Jahr

Summe 4.3 5.000 €/Jahr

4.4 Reisen

Besuch von Konferenzen ECIS, Kolloidtagung

2000 €/Jahr

Summe 4.4 2000 €/Jahr

4.5 Sonstige Kosten

keine

5. Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe (nur Projektbeteiligte)

Arbeitsgruppe Blume/Dobner

Dr. Günter Förster:	wissenschaftlicher Mitarbeiter (Röntgenmessg.)
Dr. Anton Hauser:	wissenschaftlicher Mitarbeiter (AFM)
Dr. Andreas Kerth:	wissenschaftlicher Mitarbeiter (IRRAS)
Dr. Annette Meister:	wissenschaftliche Mitarbeiterin (DSC, FT-IR, SANS)
Martin Bastrop	Doktorand, vorgesehen für beantragte Stelle
Andreas Lonitz:	Elektronikingenieur
Ingrid Schaller:	Chemotechnikerin
Herr Ingo C. Schulze	wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand)
Frau Doreen Otto	Diplomandin
Dipl.-Pharm. Simon Drescher	wissenschaftlicher Mitarbeiter (Doktorand)

Arbeitsgruppe Mäder

Ullrich, S., Doktorand

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

Dr. Vasil Garamus:	GKSS Research Centre, Max-Planck Str., 21502 Geesthacht
Hause, G., Dr. Dr.,	MLU Halle-Wittenberg, Bio-Zentrum, Weinbergweg 22, 06120 Halle (Saale), Tel.: 0345-5521600
Paschke, Dr. habil.,	MLU Halle-Wittenberg, Bio-Zentrum, Weinbergweg 22, 06120 Halle (Saale), Tel.: 0345-5521630
Prof. Dr. M. Antonietti	MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Golm

5.3 Kooperation mit ausländischen Partnern

Dr. Kohlbrecher Paul-Scherrer-Institut Villingen, Schweiz

5.4 Apparative Ausstattung

AG Blume

- Röntgengenerator mit STOIE ortsempfindlichem Dektor (UltraWAXS Messplatz)
- Infrarot Spektrometer IFS 66V (Bruker) mit VCD-Zusatz
- Equinox 55 IR-Spektrometer mit IRRAS-Reflexionseinheit XA 511 (Bruker)
- Infrarot Spektrometer IFS 66 (Bruker) mit Raman-Modul
- VP-DSC-Gerät (MicroCal)
- MC2-DSC-Gerät (MicroCal)
- Perkin-Elmer Pyris DSC-Gerät
- VP-ITC-Gerät (MicroCal)
- MCS Titrationskalorimeter (MicroCal)
- OMEGA-Titrationskalorimeter (MicroCal)
- Dynamische Lichtstreuung ALV-NIBS-HPPS (ALV)

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

- Bohlin Rheometer
- Fluoromax 2 Fluoreszenzspektrometer (Jobin-Yvon)
- Silicon Graphics Workstations, 1 O2 und 2 Octane
- Atomic Force Microscopes (Topometrix Explorer, Nanoscope IIIa)
- Stopped-Flow-Apparatur Hi-Tech Scientific SF 51
- Langmuir Filmwaagen Riegler & Kirstein

AG Mäder

- ESR-Spektrometer mit 2D-Tomographie-Einheit, L-Band (Magnettech, Berlin)
- Multifrequenz-ESR-Spektrometer mit 3D-Tomographie-Einheit, X- und L-Band (Magnettech, Berlin)
- ESR-Spektrometer Miniscope MS 200, X-Band (Magnettech, Berlin)
- Benchtop-NMR-Spektrometer Maran DRX 2 (Oxford Instruments, UK)
- Differential Scanning Calorimetry: DSC 200 (Netzsch, Selb)
- Thermogravimetrie: TG 209 (Netzsch, Selb)
- Rotationsviskosimeter Rheostress RS 100 (Haake, Medingen)
- ESR-Spektrometer mit 2D-Tomographie-Einheit, L-Band (Magnettech, Berlin)
- Multifrequenz-ESR-Spektrometer mit 3D-Tomographie-Einheit, X- und L-Band (Magnettech, Berlin)
- ESR-Spektrometer Miniscope MS 200, X-Band (Magnettech, Berlin)
- Benchtop-NMR-Spektrometer Maran DRX 2 (Oxford Instruments, UK)
- Differential Scanning Calorimetry: DSC 200 (Netzsch, Selb)
- Thermogravimetrie: TG 209 (Netzsch, Selb)
- Rotationsviskosimeter Rheostress RS 100 (Haake, Medingen)

6 Einbettung in die Struktur des Clusters

Das Projekt bettet sich ein in die Thematik des Projektbereichs "Selforganized Nanostructures" (SN) des Exzellenznetzwerk "Nanostrukturierte Materialien. Innerhalb dieses Projektbereichs ist bereits eine intensive Kooperationen mit der Arbeitsgruppe Tschierske (SN 2) über die Selbstorganisation facialer amphiphiler Moleküle und ihre Struktur bekommen worden. In Zukunft sollen hier Untersuchungen zum Einbau dieser Moleküle in Modellmembranen durchgeführt werden. Ferner besteht eine enge Kooperation mit der Arbeitsgruppe Kreßler über die Wechselwirkung von amphiphilen Blockcopolymeren mit Monolayern und Membranen (SN 5). In Kooperation mit dem Projekt der Arbeitsgruppen von Saalwächter und Thurn-Albrecht (SN 6) wird die Festkörper-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Hydrogele eingesetzt. Das Projekt steht ebenso in Zusammenhang mit dem Vorhaben SN 3 über Mikroemulsionen als potentielle Drug-Delivery Systeme. Kooperationen mit der Arbeitsgruppe Seifert über dynamische Phänomene in mizellaren Systemen (SN 1) sind geplant. Diese Fragestellung ist auch für Mikroemulsionen von Bedeutung. Enge Beziehungen bestehen auch zum Graduiertenkolleg 894 und den hier laufenden Projekten.

Außerhalb der Projektgruppe "Selforganized Nanostructures" bestehen Kooperationen mit Herrn Prof. Dr. Hübner (NT 3) mit dem Fluoreszenzuntersuchungen zur Diffusion in Hydrogelen durchgeführt werden. Weiter Kooperationen beziehen sich auf Festkörper-NMR-Untersuchungen zur inneren Struktur und Dynamik in Bolalipid-Hydrogelen. Mit Herrn Dr. D. Enke (NT 1) werden ESR-Untersuchungen von Spin-Labeln in porösen Gläsern durchgeführt.

7 Erklärungen

Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. unverzüglich benachrichtigen.

8 Unterschriften

Halle, im Januar 2006

(Prof. Dr. Alfred Blume)

(Prof. Dr. Karsten Mäder)

(Prof. Dr. Bodo Dobner)

Teilprojekt SN 5

„Strukturbildung und Dynamik hydrophob modifizierter Hydroxyethylstärke in Wasser und an Grenzflächen“

Projektleiter:

Jörg Kressler

Fachbereich Chemie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
&

Karsten Mäder

Fachbereich Pharmazie der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Prof. Dr. Jörg Kressler
Fachbereich Chemie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Hoher Weg 7
06099 Halle/Saale
Tel.: (0345) 55 25 980
Fax: (0345) 55 27 017
E-Mail: joerg.kressler@chemie.uni-halle.de

Prof. Dr. Karsten Mäder
Fachbereich Pharmazie, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Wolfgang-Langenbeck-Str. 4
06099 Halle/Saale
Tel.: (0345) 55 25 167
Fax: (0345) 55 27 029
E-Mail: karsten.maeder@pharmazie.uni-halle.de

1.2 Thema

Strukturbildung und Dynamik hydrophob modifizierter Hydroxyethylstärke in Wasser und an Grenzflächen

1.3. Kennwort

Modifizierte Hydroxyethylstärke

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Polymerchemie, Physikalische Chemie, Pharmazie

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

4 Jahre

1.6. Antragszeitraum

24 Monate

1.7. Gewünschter Beginn der Förderung

01. Juli 2006

1.8. Zusammenfassung

Durch teilweise Veresterung von Hydroxyethylstärke (HES) mit verschiedenen Fettsäuren werden amphiphile Makromoleküle erzeugt, die verschiedene Aggregate in wässriger Lösung im Nanometerbereich oberhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC) bilden können. Das Aggregationsverhalten wird mit einer Reihe von Methoden (Dynamische Lichtstreuung, Field Flow Fractionation, Fluoreszenz, Isotherme Titrationskalorimetrie) bestimmt, und die Wechselwirkung mit Grenzflächen, speziell mit Lipid-Monoschichten, werden durch Infrarot- Reflektions-Absorptions-Spektroskopie und Röntgenreflexionsmessungen auf dem Langmuir-Trog im Detail untersucht.

Die Stabilität und Austauschdynamik der Partikel aus hydrophob modifizierter und gelabelter HES in Wasser wird mit Elektronen Spin Resonanz (ESR) Spektroskopie bestimmt. Es sollen Erkenntnisse über den Einsatz der Polymere für biomedizinische und pharmazeutische Zwecke gewonnen werden.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

Stand der Forschung

Polysaccharide sind einzigartige Bestandteile aller lebender Organismen. Sie werden hauptsächlich als Energiespeicher (z.B. Stärke, Glykogen) oder als Strukturmaterial (z.B. Zellulose in Zellwänden) benötigt. Polysaccharide sind bioabbaubare Polymere, die vielfältigen Einzug in die Materialwissenschaften gefunden haben und deren Modifizierung sich häufig an biologischen Systemen anlehnt.

Eine Herangehensweise ist die Hydrophob-Modifizierung von wasserlöslichen Polysacchariden mit Fettsäuren. Diese Untersuchungen gibt es zu einer Reihe von Polysacchariden wie Stärke¹, Dextran², Pollulan^{3,4}, Xylan⁵, Pectin⁶ und Chitosan⁷. Emulsan ist ein Beispiel für ein natürlich hergestelltes Lipopolysaccharid mit hervorragenden Oberflächeneigenschaften, das als Emulgator verwendet werden kann⁸ (siehe Abbildung 1).

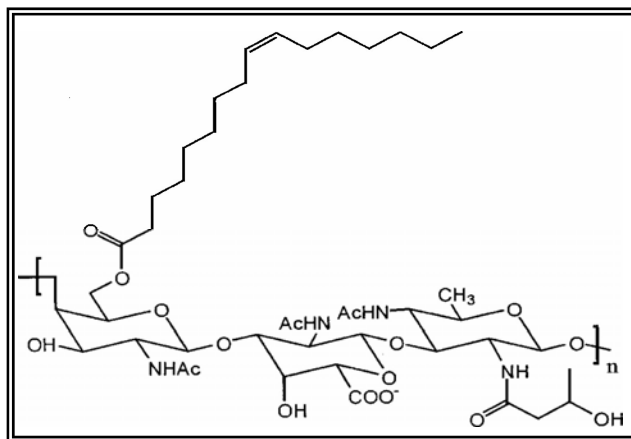


Abb. 1 Struktur von Emulsan

Das Aggregationsverhalten der modifizierten Polysaccharide kann sehr unterschiedlich sein. Zum Beispiel berichten Liebert et al.⁹ über die Bildung von Nanopartikeln aus Dextran, das mit Propionsäure und Pyroglutaminsäure hochfunktionalisiert war. Mizellare Strukturen wurden mit hydrophob modifiziertem Chitosan¹⁰, Dextran und Hydroxypropylzellulose¹¹ beobachtet, während Pollulan-Derivate Nanohydrogele¹² formten. Bei höheren Konzentrationen werden meist assoziierte Hydrogel Netzwerke gebildet^{10,13}. Die Bildung von Polymervesikeln aus acyliertem Chitosan wurde durch Uchegbu et al.¹⁴ berichtet, wobei die Vesikelgröße hauptsächlich durch die Molmasse und weniger durch den Substitutionsgrad eingestellt werden konnte¹⁵. Ungeachtet aller Anstrengungen existiert bisher kein geschlossenes Modell über die Natur der molekularen Assoziation. Dies führt zu Defiziten im Verständnis der supramolekularen Organisation als Funktion der chemischen Struktur. Dieses wäre aber für ein Maßschneidern der Nanostrukturen unabdingbar.

Zusätzlich zum Selbstaggregationsverhalten führt der amphiphile Charakter der hydrophob modifizierten Polysaccharide zu interessanten Ober- und Grenzflächeneigenschaften. So haben z.B. Rouzes et al.¹⁶ gezeigt, dass mit Fettsäuren verestertes Dextran die Stabilität von Polylactid-Nanopartikeln vergrößert und dass die Proteinadsorption verringert wird, ohne dass ein Effekt auf die Freisetzung verkapselter Arzneimittel auftrat. Sihorkar und Vyas¹⁷ haben einen Übersichtsartikel zur Verankerung modifizierter Polysaccharide auf der Oberfläche von Liposomen verfasst. Diese Strategie kann genutzt werden, um die Stabilität von Liposomen gegenüber mechanischer und biochemischer Beanspruchung zu verbessern. Neuerdings ist es auch möglich, Makromoleküle mit hydrophobem Anker und Targeting-Einheiten zu versehen, die eine Arzneistofffreisetzung in bestimmten Organen erlauben¹⁷.

Bisher ist wenig zur Kettenmobilität und zu Austauschprozessen bekannt, die in hydrophob modifizierten Polysacchariden in wässriger Umgebung stattfinden. ESR wurde eingesetzt, um die Kettenmobilität von Polystyrol-Nanopartikeln zu untersuchen, die mit Dextran modifiziert wurden¹⁸. Allerdings ist festzustellen, dass der Einfluss der Molmasse und des Substitutionsgrades

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

auf die Kettenmobilität an der Oberfläche von Nanostrukturen, die durch modifizierte Polysaccharide geformt werden, unzureichend untersucht wurde.

Für das vorgeschlagene Projekt soll Hydroxyethylstärke (HES) als modifiziertes Polysaccharid eingesetzt werden. Stärke ist auf Grund des leichten Zugangs von erneuerbaren Quellen (Kartoffeln, Getreide) eines der wichtigsten Polysaccharide für vielfältige industrielle Anwendungen und für die menschliche Ernährung. Die Eigenschaften von Stärke lassen sich für Produkte mit hohem Wertzuwachs ändern¹⁹. HES ist ein gutes Beispiel für solch ein Produkt und ein potentieller Kandidat für die Herstellung von bioabbaubaren, amphiphilen Polysacchariden auf Grund von:

1. Es ist wasserlöslich (im Gegensatz zu Stärke, die nur quillt).
2. Es ist bioabbaubar (Bei den heute meist gebräuchlichen Nanopartikeln, die PEG enthalten (nicht bioabbaubar), kann die potentielle Toxizität durchaus ein Problem darstellen²⁰.)
3. Es ist in der Pharmazie akzeptiert (es wird weltweit als Blutplasmaexpander eingesetzt (z.B.: Expafusin[®], HAES rheopond[®], Venofundin[®], VitaHES[®] und Infukoll[®] HES in Deutschland und Hespan[®] in den USA).
4. Es ist kommerziell mit unterschiedlichen Molmassen und unterschiedlichen Substitutionsgraden verfügbar (beide Eigenschaften beeinflussen die *in vivo* Kinetik²¹).
5. Es kann einfach modifiziert werden (auf Grund der Vielzahl von OH-Gruppen).

Fettsäuren wurden zur Hydrophob-Modifizierung ausgesucht, da sie generell als sicher und nicht toxisch eingeschätzt werden. Erste Experimente (im zurück liegenden Jahr) haben gezeigt, dass HES mit verschiedenen Substitutionsgraden mit Fettsäuren verestert werden kann. Nanokapseln im Größenbereich von 100 bis 200 nm konnten problemlos hergestellt werden. Die modifizierte HES ist ein aussichtsreicher Kandidat, die enge Palette von parenteral nutzbaren Polymeren als Arzneiträgersystem zu erweitern²². Folgende Trägersysteme sollen untersucht werden:

- (1) nanostrukturierte HES Implantate zur kontrollierten Freisetzung von Proteinen (als Alternative zu PEG-PLA)
- (2) Nanopartikel,
- (3) Nanokapseln
- (4) Nanovesikel (Polysomen)
- (5) Mizellare Systeme

Die Herstellbarkeit und Stabilität solcher Systeme wird wesentlich durch den Substituenten, den Substitutionsgrad sowie die Prozessführung determiniert. Die Hydrophilie der modifizierten HES ist stufenlos über den Substitutionsgrad einstellbar.

Eigene Vorarbeiten

Die Arbeitsgruppe Kressler hat vielfältige Erfahrungen bei der Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren durch anionische Polymerisation oder ATRP.^{23,24,25} Dabei kann der wasserlösliche Teil der Makromoleküle aus Polyelektrolyten wie z.B. Methacrylsäure oder neutralen Monomereinheiten wie z.B. Ethylenoxid oder aus Acetalen nach Ringöffnung

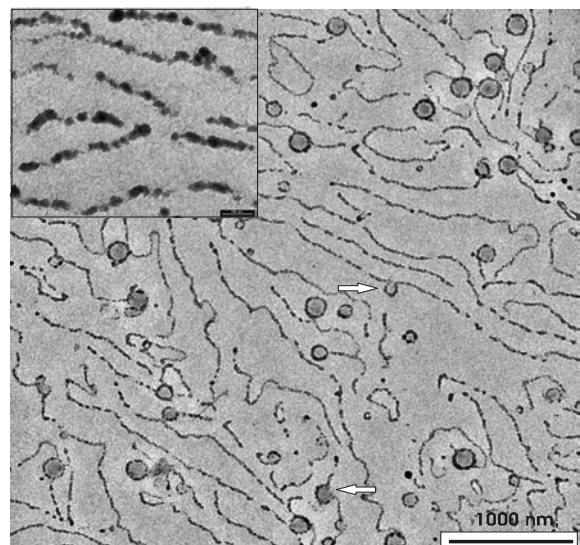


Abb. 2 TEM-Bilder von Triblock-Copolymer Aggregaten, entstanden aus einer 3.5 g/L Ausgangskonzentration. Im Inset ist das kettenartige Netzwerk vergrößert dargestellt.²⁴

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

bestehen. Die hydrophoben Blöcke enthalten in der Regel Methacrylate mit längeren n-Alkylketten oder deren perfluorierte Analoga. Weiterhin ist bekannt, dass ABA Triblocksysteme zur Bildung von 3D Hydrogelen tendieren (Abbildung 2) in Konzentrationsbereichen in denen AB Diblockcopolymeren noch Einzelmizellen formen.²⁶ Außerdem können die mizellaren Strukturen genutzt werden, um kolloidales Gold oder pharmazeutische Wirkstoffe zu verkapseln (siehe Abbildung 3).²⁷

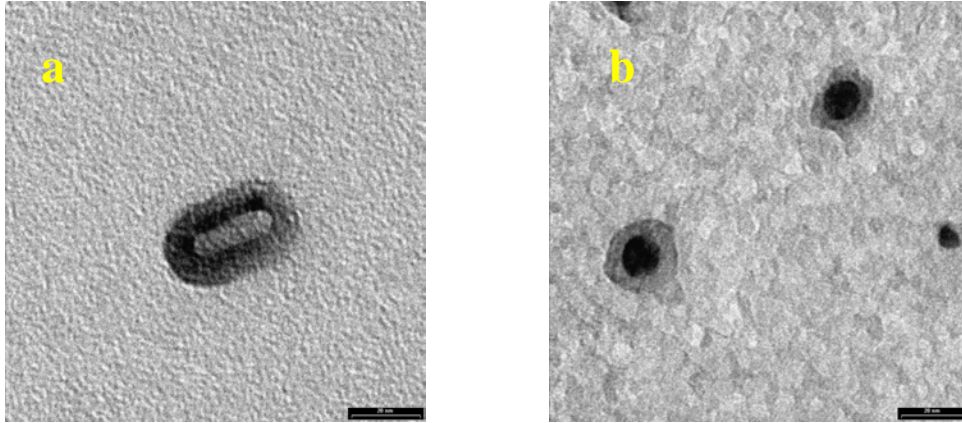


Abb. 3 TEM-Bilder von a) einer Blockcopolymermizelle PEO-PFMA und b) Polymer umhülltem Goldkolloid. Der eingefügte Maßstab beträgt 20 nm.²⁷

Die Arbeitsgruppe Mäder hat vielfältige Erfahrungen mit der Herstellung und Charakterisierung von Arzneistoffträgern im Nanometerbereich für biomedizinische Anwendungen^{28,29} und Kooperationen mit international führenden Gruppen auf diesem Gebiet³⁰. Obwohl die Nanotechnologie ein vielversprechendes Werkzeug für die kontrollierte Freisetzung von Arzneimitteln ist, werden auch fundamentale Fortschritte für das Targeting erwartet. Dies gilt nicht nur für einzelne Zellen, sondern auch für Zellorganellen, um somit toxische Nebenwirkungen entscheidend zu reduzieren. Das molekulare Verständnis der *in vivo* Prozesse für Nano-Träger von Arzneistoffen ist immer noch rudimentär. Deshalb ist es eines der Hauptinteressen der Arbeitsgruppe, die Mikroumgebung und die Stabilität der Nano-Träger zu untersuchen. Für diese Zwecke wird hauptsächlich die Elektronen Spin Resonanz (ESR) Spektroskopie für die sensitive und nichtinvasive Messung der Mikro-pH-Werte³¹, der Mikroviskosität³² und der Mikropolarität³³ eingesetzt (siehe Abbildung). Weiterhin setzt die Gruppe Spin-labeling Techniken ein, um die Wechselwirkungen von Proteinen mit polymeren Systemen zu untersuchen und um gelabelte Polymere *in vivo* zu verfolgen³⁴.

Weiterhin betreibt die Gruppe vielfältige Untersuchungen mit Hilfe der Field Flow Fractionation (FFF) gekoppelt mit einem Vielwinkel-Lichtstreuungsdetektor. Der Hauptvorteil der FFF besteht in dem großen Detektionsgebiet, das von separaten Makromolekülen bis zu kolloidalen Materialien im Bereich von 10 kDa (einige Nanometer) bis zu einigen Mikrometern reicht^{35,36}. FFF wird eingesetzt, um z.B. den Abbau von PLGA Nanopartikeln zu untersuchen.

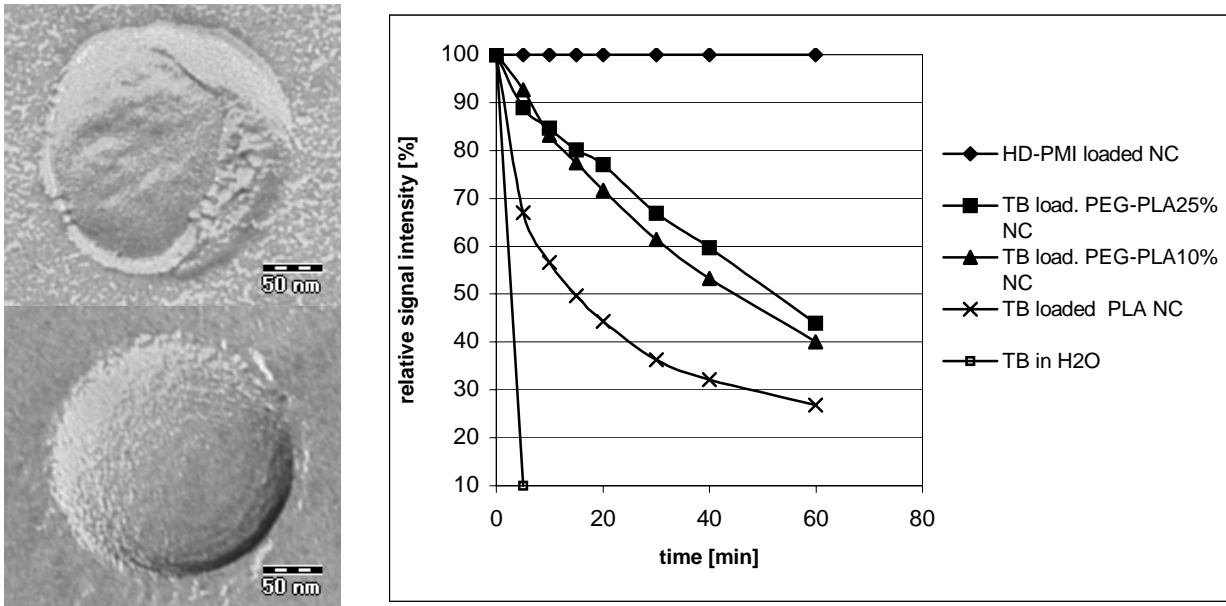


Abb. 4. Gefrierbruch TEM Aufnahme von PLA Nanokapseln (oben links) und PEG-PLA Nanokapseln (unten links). Die Abtragung (rechts) zeigt die Fähigkeit der Nanokapseln die Spinsonde Tempolbenzoat in der Ölphase gegen Reduktion durch Ascorbinsäure (Verlust an ESR Signal) zu schützen.²⁸

In dem hier beantragten Projekt sollen amphiphile Polymere durch die Umsetzung von Hydroxyethylstärke (HES) mit verschiedenen Fettsäuren hergestellt werden. Das Aggregationsverhalten in wässrigen Lösungen wird durch den Umsetzungsgrad der OH-Gruppen und die Kettenlänge der Fettsäure bestimmt und mit dynamischer Lichtstreuung (DLS, Kressler), Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS³⁷, Kressler) und Field Flow Fractionation (FFF³⁸, Mäder) bestimmt. In die gebildeten Polymernizellen können dann kolloidale Metalle, Keramiken, pharmazeutische Wirkstoffe etc. eingelagert werden. Die Polymere können außerdem mit einem Spinlabel versehen werden (Veretherung über Br-enthaltende Radikalspezies, Kressler). Damit kann die Dynamik in den Polymernizellen mittels ESR bestimmt werden (Mäder)^{28,39,40,41}. Diese wird z.B. durch den pH-Wert beeinflusst, der sich während der Esterspaltung bei längeren Verweilzeiten in Wasser ändern kann. Weiterhin soll die Wechselwirkung der amphiphilen Polymerspezies mit fremden Oberflächen spezifiziert werden. Besonders wichtig ist hierbei die Wechselwirkung mit Lipid-Monolayern, da diese als Modell für eine halbe Zellmembran gelten können. Die Stärke der Wechselwirkung kann mit Hilfe von Messungen des Oberflächendruckes und mit der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) quantitativ erfasst werden.⁴² In dieser Arbeit sollen die Wechselwirkungen als Funktion der Funktionalisierung der HES und als Funktion der Kettenlänge der eingesetzten Fettsäure bestimmt werden. Als ergänzende Methode sollen Röntgenreflexionsmessungen genutzt werden. Außerdem soll die Strukturbildung der amphiphilen Blockcopolymeren an den Langmuirfilmen mittels AFM untersucht werden, nachdem diese auf einen Siliziumwafer transferiert worden sind.

Erste Experimente zur HES Modifizierung und Nanopartikel-Herstellung

HES wurde bereits mit Laurinsäure verestert, entweder enzymatisch nach der Methode von Klohr et al.⁴³, oder durch die bekannte DCC/DMAP Methode. Durch Raman- und ¹H NMR Spektroskopie, war es möglich, den Umsatzgrad quantitative zu bestimmen. (Siehe Abbildung und Tabelle)

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

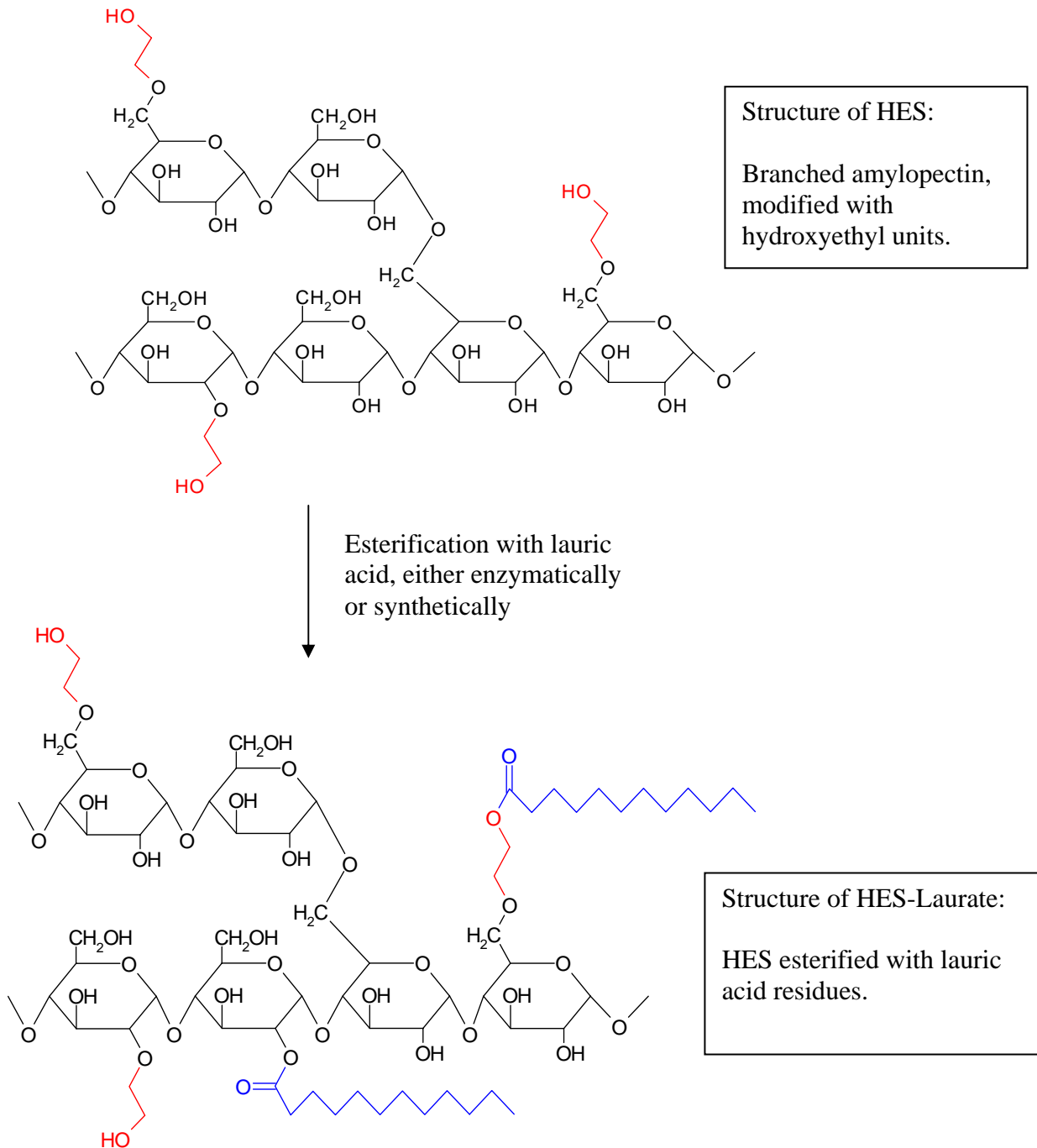


Abb. 5 Chemische Modifizierung von HES mit Laurinsäure

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Tabelle: Molare Substitution von HES-Laurat als Funktion des reagierenden Vinyllaurates (bei enzymatischer Veresterung).

Probe	Menge des reagierten Vinyllaurates (ml)	Molare Substitution* (%)
HESL-17	1	17,75
HESL-37	3	37,22
HESL-44	5	44,73
HESL-52	6,75	52,45

* Molare Substitution in % ist die Anzahl von Fettsäureeinheiten pro 100 Anhydroglucose Einheiten.

Mit den modifizierten HES Proben wurden Nanopartikel und Nanokapseln durch Hochdruckhomogenisation hergestellt. Unterschiedliche Öle wie Miglyol, Rizinusöl und Olivenöl wurden bei der Herstellung von Nanokapseln eingesetzt (siehe Tabelle). Die Nanokapseln und die Nanopartikel hatten einen durchschnittlichen Durchmesser von 100 bis 200 nm. Im allgemeinen hatten die Nanokapseln einen größeren Durchmesser als die Nanopartikel wegen des Ölkerns (siehe TEM Bilder).

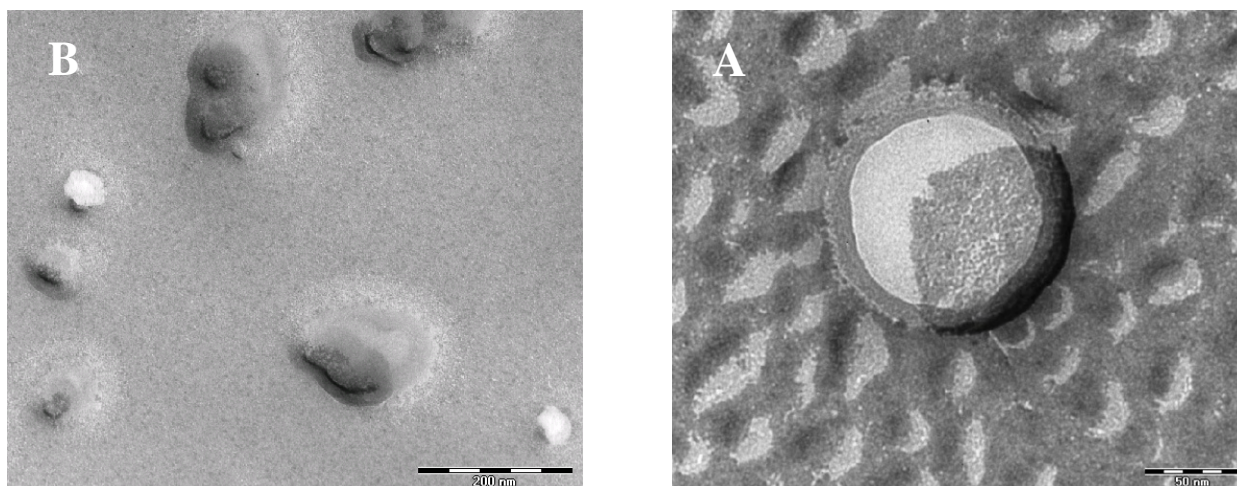


Abb. 6 Gefrierbruch TEM A) Nanokapseln aus HESL-37-NCM in denen eine Schale von ungefähr 10 nm beobachtet werden kann und Ölkern (Maßstab ist 50 nm), und B) Nanopartikel aus HESL-37-NS zeigen eine unregelmäßige Form (Maßstab ist 200 nm).

Die schrittweise Fällung von HESL-17 und HESL-37 aus Lösung durch schrittweise Zugabe von Fällungsmittel führt zur Bildung von Vesikeln. Uchegbu et al.¹⁴ haben ein ähnliches Verhalten für hydrophob-modifiziertes Chitosanglykol berichtet. Sie berichteten auch über die Möglichkeit die Vesikelgröße durch die Molmassen und den Substitutionsgrad zu steuern¹⁵.

Modifizierte HES wurde erfolgreich mit Spinlabel versehen (3-Carboxy Proxyl (PCA)) (siehe Abbildung). Mit diesem System wurden Nanokapseln und Nanopartikel hergestellt und die Dynamik der Mikroumgebung vermessen.

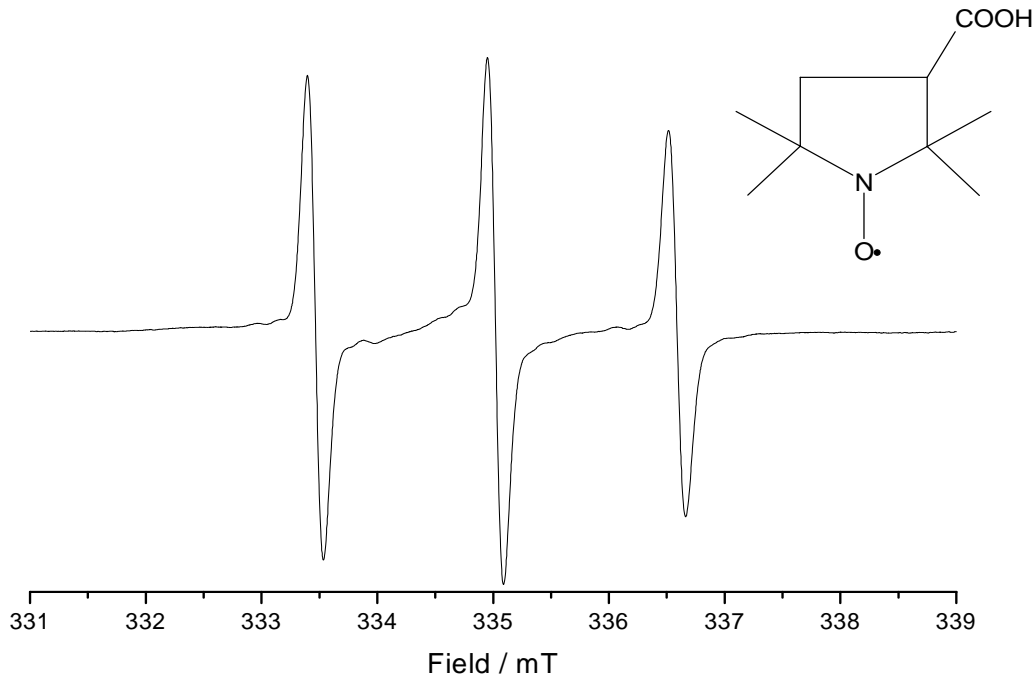


Abb. 7 Struktur von 3-Carboxy Proxyl (PCA) und das ESR Spektrum einer wässrigen Dispersion von gelabeltem HESL-37.

3. Ziele und Arbeitsplan

3.1 Ziele

Erstes Ziel ist die Umsetzung von HES mit Laurinsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure. Hierbei werden die Umsatzgrade variiert, um die Lösungseigenschaften in Wasser als Funktion der umgesetzten OH-Gruppen und der Kettenlänge der eingesetzten Fettsäuren zu bestimmen. Die Chemie der Veresterungsreaktion wurde im zurückliegenden Projektjahr optimiert. Die Analytik der Polymerzusammensetzung erfolgt mittels NMR- und Raman-Spektroskopie. Das makroskopische Lösungsverhalten wird lichtmikroskopisch bestimmt. Für wasserlösliche Systeme wird die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) mit Hilfe der Messung der Oberflächenspannung, mit Fluoreszenzmethoden und mit isothermer Titrationskalorimetrie bestimmt. Die Größe der Nanopartikel und deren Aggregate werden mit dynamischer Lichtstreuung, mit Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS) und mit Field Flow Fractionation (FFF) quantitativ bestimmt. Die FFF mit Lichtstredetektor ermöglicht die Bestimmung der Aggregationszahl, d.h. die Anzahl der Polymereinketten in den Mizellen. Eine direkte Beobachtung der Nanopartikel soll mit Hilfe der Gefrierbruch-Transmissionselektronenmikroskopie erfolgen. Wie im Abschnitt 2.2 beschrieben, wird HES mit Spinlabel (PCA) versehen, um die Dynamik der Polymerketten in den Nanopartikeln zu untersuchen.

Diese Methode wird außerdem benutzt, um die Mikropolarität und die Dynamik der Austauschprozesse zwischen Kern und Umgebung der Nanopartikel zu messen. Letztendlich sollen die Wechselwirkungen zwischen Phospholipid (1,2-Diphytanoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin) (DPhPC) und der modifizierten HES Proben untersucht werden. Dazu wird die Infrarot-Reflektions- Absorptions-Spektroskopie (IRRAS) eingesetzt nachdem DPhPC auf dem Langmuir-Trog als Monlayer vorliegt und die modifizierten HES Proben in die Subphase injiziert wurden. Es

werden die p/A Isothermen vom Phospholipid vermessen und die relevanten IR Banden bei verschiedenen Oberflächendrücken beobachtet. Dies soll Aufschluss über potentielle Zellmembran/Polymer Wechselwirkungen liefern. Zusätzlich sind Röntgenreflexionsmessungen am Synchrotron durchzuführen. Diese Messungen sollen quantitative Informationen zum Adsorptionsverhalten und Penetrationsverhalten der hydrophob modifizierten HES an DPhPC liefern. Dazu sind separate Anträge zu stellen. Letztendlich sollen die Informationen genutzt werden um Drug Release Systeme für die Pharmazie zu optimieren und potentielle Polymere für Zellmembran-Polymer Wechselwirkungen zu synthetisieren.

3.2 Arbeitsprogramm

3.2.1 Herstellung und Charakterisierung der modifizierten HES

HES wird mit verschiedenen Fettsäuren (z.B. Stearinsäure, Palmitinsäure, Hydroxystearinsäure und Laurinsäure) verestert, (normalerweise weniger als 20 % der verfügbaren freien OH-Gruppen der HES). Der Veresterungsgrad wird mit ^1H NMR und Raman-Spektroskopie bestimmt. Die Molmassen werden mit SEC und MALDI-ToF bestimmt.

3.2.2. Das Aggregationsverhalten der modifizierten HES in Wasser

Nach der Synthese der hydrophob modifizierten HES wird die makroskopische Löslichkeit mit mikroskopischen Techniken untersucht. Für die wasserlöslichen Systeme wird die kritische Mizellbildungskonzentration (cmc) bestimmt (Oberflächenspannungsmessungen, Fluoreszenz, isotherme Titrationskalorimetrie). Die Größe, die Größenverteilung und das Aggregationsverhalten der Nanopartikel wird mit dynamischer Lichtstreuung, SAXS und Field Flow Fractionation bestimmt. Es werden Nanostrukturen im Bereich von 10 bis 200 nm angestrebt.

3.2.3 ESR Messungen an den Nanopartikeln

Für ESR Messungen wird ein Spinlabel kovalent an die hydrophob modifizierte HES gebunden. Damit werden Mikro-pH-Wert, Mikroviskosität und Mikropolarität vermessen. Dies liefert z.B. wichtige Aussagen zum Abbauverhalten (d.h. Kinetik der Spaltung der Esterbindung in der modifizierten HES). Ein langfristiges Ziel ist das ESR Imaging in *in vivo* Experimenten.

3.2.4 Wechselwirkungen der modifizierten HES mit Phospholipiden

Ein wesentlicher Schwerpunkt ist die Untersuchung der Wechselwirkungen von Phospholipiden (1,2-Diphytanoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholin) (DPhPC) mit der modifizierten HES. Dazu wird auf dem Langmuir-Trog eine Monolayer von DPhPC mit unterschiedlichen Oberflächendrücken erzeugt. Die Stärke der Wechselwirkungen wird mit IRRAS quantifiziert und mit Hilfe der Röntgenreflexion auf dem Langmuir-Trog soll untersucht werden, ob die Polymere nur adsorbieren oder ob sie in die Monolayer eindringen. Dazu soll auch AFM eingesetzt werden, an Filmen die aus dem Langmuir-Trog auf Siliziumoberflächen transferiert wurden.

3.2.5 Pharmazeutische Relevanz und biologische Aktivität

Alle oben beschriebenen Messungen geben Aufschluss über die Möglichkeit hydrophob modifizierte HES als Drug Release System einzusetzen. Es werden Experimente durchgeführt, um hydrophobe Arzneimittel (wie z.B. Cyclosporin) zu verkapseln und die Freisetzungskinetik wird *in vitro* mit pharmazeutischen Standardmethoden gemessen. Sollten starke Wechselwirkungen

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

zwischen DPhPC und der modifizierten HES beobachtet werden (d.h. das Polymer wird bei Oberflächendrücken $> 30 \text{ mN m}^{-1}$ nicht aus der Monolayer herausgedrückt) besteht die Möglichkeit, dass das Polymer toxisch ist. In diesem Zusammenhang könnte es trotzdem für einen Chemosensitizing Effect sinnvoll in der Chemotherapie eingesetzt werden.

Zeitplan

2006		2007		2008	
Veresterung der HES mit Palmitin-, Laurin- und Stearinsäure		Gezielte Variation des Umsatzgrades		Optimierung der Synthesebedingungen	
Molekulare Charakterisierung mittels SEC, NMR, IR, Raman		Physikalische Charakterisierung, Morphologie		Wechselwirkung mit Lipiden, IRRAS, π/A -Isotherme	
Lösungseigenschaften, CMC, DLS, SAXS, FFF, Oberflächenspannung		Transferieren auf Si-Wafer, AFM		Untersuchungen für Drug-Release Systeme und pharmazeutische Anwendungen	
Spin-Labeling der modifizierten HES		ESR-Messungen zur Polymerdynamik		Nanopolarität und Dynamik von Austauschprozessen	

Erläuterung der Farbkodierung:

Synthese:	
Charakterisierung:	
Strukturbildung in Wasser	
Dynamik	

Literatur

- 1 J. Wootthikanokkhan, S. Santikunakorn, *J. App. Pol. Sci.*, 2005, 96, 2154.
- 2 M. Suzuki, T. Mikami, T. Matsumoto, S. Suzuki, *Carbohydrate Res.* 1977, 53(2), 223.
- 3 W. Henni, M. Deyme, M. Stchakovsky, D. LeCerf, L. Picton, W. Rosilio, *J. Coll. Interface Sci.*, 2005, 281, 316.
- 4 C. Duval-Terrie, J. Huguette, G. Muller, *Coll. Surf. A* 2003, 220, 105.
- 5 K. Mazeau, C. Moine, P. Krausz, V. Gloaquen, *Carbohydrate Res.* 2005, 340, 2752.
- 6 M. Miralles-Houzelle, P. Hubert, E. Dellacherie, *Langmuir*, 2001, 17, 1384.
- 7 X. Chen, C. Lee, H. Park, *J. Agric. Food Chem.*, 2003, 51, 3135.
- 8 J. Zhang, S. Lee, R. Gross, *J. Chem. Techn. Biotech.*, 1999, 74, 759.
- 9 T. Liebert, s. Hornig, S. Hesse, T. Heinze, *J. Am. Chem. Soc.* , 2005, 127, 10484.
- 10 C. Esquenet, P. Terech, F. Boue, E. Buhler, *Langmuir*, 2004, 20, 3583.
- 11 M. Francis, M. Cristea, Y. Yang, F. Winnik, *Pharm. Res.*, 2005, 22, 209.
- 12 I. Lee, K. Akiyoshi, *Biomaterials*, 2004, 25, 2911.
- 13 K. Kuroda, K. Fujimoto, J. Sunamoto, K. Akiyoshi, *Langmuir* 2002, 18, 3780.
- 14 I. Uchegbu, A. Schätzlein, L. Tetley, A. Gray, J. Sludden, S. Siddique, E. Mosha, *J. Pharm. Pharmacol.* 1998, 50, 453
- 15 W. Wang, A. McConaghy, L. Tetley, I. Uchegbu, *Langmuir*, 2001, 17, 631.
- 16 C. Rouzes, M. Leonard, A. Durand, E. Dellacherie, *Coll. Surf. B Biointerfaces*, 2003, 32, 125.
- 17 V. Sihorkar, S.P. Vyas, *J. Pharm. Pharmaceut. Sci.*, 4, 138, 2001.
- 18 C. Fournier, M. Leonard, E. Dellacherie, M. Chikhi, H. Hommel, A. Legrand, *J. Coll. Interface Sci.*, 1998, 198, 27.
- 19 R. Tharanathan, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 2005, 45, 371.
- 20 S. Moghimi, J. Szebeni, *Prog. Lipid Res.* 2003, 42, 463.
- 21 C. Jungheinrich, T. Neff, *Clin. Pharmacokinet.* 2005, 44, 681.
- e22 A. Besheer, J. Kressler, K. Mäder, In *Polymeric Nanostructures and Their Applications* (Ed. H. S. Nalwa), American Scientific Publishers, in press (2006)
- e23 K. Busse, J. Kressler, D. van Eck, S. Höring *Macromolecules*, 35,178-184, 2002
- e24 H. Hussain, H. Budde, S. Höring, K. Busse, J. Kressler *Macromol. Chem. Phys.*, 203, 2103-2112, 2002
- e25 M. Baumert, J. Zimmermann, J. Scherble, R. Mülhaupt, J. Kressler *Macromolecules*, 32(8), 2503-2510, 1999
- e26 H. Hussain, K. Busse, J. Kressler *Macromol. Chem. Phys.*, 204, 936-946, 2003
- e27 K. Busse, J. Kressler, D. van Eck, S. Höring *Macromolecules*, 35,178-184, 2002
- e28 A. Rübe, K. Mäder, *J. Biomed. Nanotech.* 2005, 1, 208-213.
- e29 A. Rübe, G. Hause, K. Mäder, J. Kohlbrecher, *J. Controlled Rel*, 2005, 107, 244-252.
- e30 C. Lemarchand, R. Gref, S. Lesieur , H. Hommel, B. Vacher, M. Besnard, A. Besheer, K. Mäder, P. Couvreur:
Journal of Controlled Rel 2005, 108, 97-111.
- e31 A. Brunner, K. Mäder, A. Göpferich, *Pharm. Res.*, 1999, 16, 847.
- e32 A. Besheer, K. M. Wood, N. A. Peppas, K. Mäder, *J. Controlled Rel.*, accepted.
- e33 K. Jores, W. Mehnert, K. Mäder, *Pharm. Res.* 2003, 20, 1274.
- e34 A. Besheer, K. Mäder, S. Kaiser, J. Kressler, C. Weis, E. Odermatt, in preparation.
- 35 J.C. Giddings, *Science* 1993, 260, 1456
- 36 M. Hansen, T. Klein, Feldflussfraktionierung –Das bestgehütete Geheimnis in der Bioanalytik, *GIT Labor-Fachz.* 2001, 5, 596ff
- e37 J. Scherble, B. Stark, B. Stühn, J. Kressler, H. Budde, S. Höring, D. W. Schubert, P. Simon, M. Stamm *Macromolecules*, 32(6), 1859-1864, 1999
- e38 K. Jores, W. Mehnert, M. Drechsler, H. Bunjes, C. Johann, K. Mäder *Journal of Controlled Release*, 95 (2), 217-227, 2004

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

- e39 D.J. Lurie, K. Mäder *Advanced Drug Delivery Reviews* (2005) 57, 1171-1190.
e40 K. Jores, W. Mehnert, K. Mäder. *Pharmaceutical Research* 20 (8), 1274-1283, 2003
e41 K. Mäder, B. Bittner, Y. Li, W. Wohlauf, T. Kissel. *Pharmaceutical Research* 15, 787-793, 1998
e42 H. Hussain, A. Kerth, A. Blume, J. Kressler *J. Phys. Chem. B*, 108, 9962-9969, 2004
43 US patent 6,489,468

4. Beantragte Mittel

Personalbedarf

1 Doktorandenstelle

Wissenschaftliche Geräte

Nichts

Verbrauchsmittel

Verbrauchsmittel (Chemikalien, Schutzgas, Zubehör AFM und TEM): 5000 €pro Jahr

Reisen

(eine nationale Tagung, eine internationale Tagung): 2000 €pro Jahr

5. Voraussetzung für die Durchführung des Vorhabens

Zusammensetzung der Arbeitsgruppen

Prof. Dr. Jörg Kressler, Arbeitsgruppenleiter
Dr. Henning Kausche, Wiss. Mitarbeiter, Finanzierung durch Land
Dr. Zofia Funke, Wiss. Mitarbeiter, Finanzierung durch Land
Dr. Karsten Busse, Habilitand, Finanzierung durch Land
M.Sc. Ahmed Besheer, Doktorand auf dem Projekt
Elvira Starke, Laborantin, Finanzierung durch Land
Claudia Hochbach, Sekretärin
Diplomanden, Doktoranden

Prof. Dr. Karsten Mäder, Arbeitsgruppenleiter
Dr. Hendrik Metz, Wiss. Mitarbeiter, Finanzierung durch Land
Monika Büchner, Technische Mitarbeiterin, Finanzierung durch Land
Kerstin Schwarz, Technischer Mitarbeiter, Finanzierung durch Land
Sigrid Todte, Technische Mitarbeiterin, Finanzierung durch Land
Juliane Pfafferodt, Sekretärin
Diplomanden und Doktoranden

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb der Exzellenzclusters

Prof. T. Ougizawa, Tokyo Institute of Technology, Japan, Mikroskopische Techniken

Prof. F.E. Karasz, UMASS at Amherst, USA, Synthesen

Prof. N. A. Peppas, University of Texas at Austin, USA, Controlled Release

Arbeiten im Ausland und Kooperation mit ausländischen Partnern

Siehe 5.2

Apparative Ausstattung

Syntheselaboratorium, Hochdruckhomogenisator, Langmuir-Trog, SEC, FFT, SAXS, WAXS, TEM, ESEM, ESR, DSC, TGA, IRRAS (in Kooperation mit Arbeitsgruppe Blume)

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

Diese Arbeiten haben eine Reihe von Wechselwirkungen mit anderen Arbeitsgruppen innerhalb des Exzellenzclusters Nanostrukturierte Materialien. Kooperationen bei der Analytik der nanostrukturierten Systeme werden mit der Arbeitsgruppe Thurn-Albrecht angestrebt (SAXS, Röntgenreflexion). Es ist denkbar, dass die amphiphilen Polymere (auch beladen mit kolloidalen Goldpartikeln) in geordnete Aluminiumoxid Hohlräume eingelagert werden (Steinhart). Weiterhin sollen kolloidale Oxide durch die Polymersysteme stabilisiert werden (Merzweiler). Bei der Synthese von nanostrukturierten Gläsern kann die hydrophob modifizierte Stärke anstelle von PEG eingesetzt werden (Enke). Die ESR Techniken sollen durch Fluoreszenzmethoden und isotherme Titrationskalorimetrie (Blume) bzw. NMR Spektroskopie (Saalwächter) ergänzt werden. Die IRRAS Messungen werden ebenfalls in Kooperation mit der Arbeitsgruppe Blume durchgeführt. Somit gibt es starke Kooperationsbeziehungen zu den Fachbereichen Chemie, Physik und Pharmazie, dem Max Planck-Institut für Mikrostrukturphysik und dem existierenden Sonderforschungsbereich SFB 418.

7. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

Die Unterschriften entfallen zunächst für die elektronisch eingereichten Anträge.

Halle, den 01. März 2005

Teilprojekt SN6

„Kettendynamik und Ordnung bei der Kristallisation in nanostrukturieren Blockcopolymeren “

Projektleiter:

Kay Saalwächter,
Thomas Thurn-Albrecht

Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Prof. Dr. Kay Saalwächter
FG Hochfrequenzspektroskopie
Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Friedemann-Bach-Platz 6
06108 Halle/Saale
Tel: (0345) 55 25 598
Fax: (0345) 55 27 161
E-Mail: kay.saalwaechter@physik.uni-halle.de

Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht
FG Polymerphysik
Fachbereich Physik, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg
Hoher Weg 8
06120 Halle/Saale
Tel: (0345) 55 25 340
Fax: (0345) 55 27 351
E-Mail: thurn-albrecht@physik.uni-halle.de

1.2. Thema

Kettendynamik und Ordnung bei der Kristallisation in nanostrukturierten Blockcopolymeren

1.3. Kennwort

Kristallisationen in Blockcopolymeren

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Experimentalphysik, NMR-Spektroskopie und Polymerphysik

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

4 Jahre

1.6. Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.6.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

Entfällt. Es handelt sich um einen Neuantrag.

1.8. Zusammenfassung

Das Projekt SN6 behandelt das grundlegende Verständnis der molekularen Vorgänge bei der Kristallisation von Polymeren, die im Kontrast zur etablierten Vorstellung als Einzelkettenprozeß in jüngster Zeit zunehmend als kooperatives Phänomen diskutiert wird. Aufbauend auf aktuellen methodischen Entwicklungen im Bereich Festkörper-NMR und ersten Ergebnissen in Homopolymersystemen soll in diesem Projekt das Kristallisationsverhalten in selbstorganisierten nanostrukturierten, hier lamellaren Blockcopolymeren mit jeweils einem kristallisierbaren Block untersucht werden und mit Messungen an entsprechenden Homopolymeren verglichen werden. Neben den üblichen polymerphysikalischen Charakterisierungsmethoden (SAXS, WAXS, DSC) werden dazu vor allem Festkörper-NMR-spektroskopische Verfahren eingesetzt, die Informationen über die Kristallinität, die Kristallisationskinetik, die Morphologie (Kristallitdicke) sowie insbesondere die molekulare Dynamik in den Kristalliten, den amorphen Bereichen und im Interface liefern. Gegenstand der Untersuchungen ist Poly(ethylenoxid), PEO, dessen Kristallisation im Bulk und im confinement lamellarer Strukturen von *A-b*-PEO und *A-b*-PEO-*b*-A Di- und Triblocks verglichen werden soll. Besondere Bedeutung kommt dabei der Natur des zweiten Polymerblocks A zu, an dessen Dynamik die Reorganisationsfähigkeit der PEO-Ketten während der Kristallisation gekoppelt ist. Je nachdem ob A bei der Kristallisationstemperatur von PEO glasig erstarrt oder mobil vorliegt, werden Unterschiede in der Kristallisations- (bzw. Keimbildungs-) Kinetik, der Morphologie und der Dynamik innerhalb der kristallinen und amorphen Bereiche im PEO erwartet, die systematisch erarbeitet werden sollen.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

Stand der Forschung

Polymerkristallisation

Die Polymerkristallisation ist ein komplexer Prozeß, der sich grundlegend vom entsprechenden Vorgang für kleine Moleküle oder Ionen unterscheidet: Der Kettencharakter und die topologischen Verhakungen der Ketten führen unausweichlich zu einer unvollständig kristallisierten lamellaren Anordnung mit z.B. sphärolitischer Überstruktur, die nicht dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand entspricht und damit metastabil ist. Noch immer fehlen allgemein akzeptierte Modelle, mit denen sich z.B. die Thermodynamik, die Kinetik oder die sich bildende Struktur für eine gegebenes Polymer vorhersagen oder auch nur einheitlich beschreiben ließen. Die Theorie von Hoffmann und Lauritzen¹ bzw. die mit ihr etablierten Modellvorstellungen zum Ablauf der Polymerkristallisation galten lange Zeit als unumstößliches Paradigma. Insbesondere die Vorstellung der sukzessiven Anlagerung von Einzelketten an eine Wachstumsfront, sei es in Form der Sekundärnukleierung,¹ sei es als entropiegesteuerter Prozeß,² wurde lange Zeit nicht in Zweifel gezogen.

Mit dem Aufkommen neuer experimenteller Befunde und alternativer Erklärungsansätze ist das Feld in den letzten 10 Jahren wieder in Bewegung geraten. So ist z.B. der wohlbekannte Gedächtniseffekt, demzufolge eine Polymerschmelze in bestimmten Temperaturbereichen schneller kristallisiert als nach vorheriger stärker Erhitzung,³ kaum mit einem lokalen Wachstumsmodell vereinbar. Dem kommt insofern Bedeutung zu, als aktuelle Arbeiten zeigen, daß dafür den topologischen Eigenschaften und der spezifischen Dynamik der Schmelze als Ganzes (über die entanglement-Dichte) eine entscheidende Bedeutung zukommt.⁴ Olmsted und Mitarbeiter wiesen darauf hin,⁵ daß zumindest im Frühstadium der Kristallbildung kooperative Phänomene eine Rolle spielen könnten. In diesem Fall wurde eine Art spinodaler Entmischungsprozess vorgeschlagen, bei dem vor der Bildung der eigentlichen Kristallite eine Vorordnung über größere Bereiche nachweisbar sein sollte. Strobl postulierte für das eigentliche Lamellenwachstum einen Mehrstufenprozeß,⁶ bei dem sich eine zunächst gebildete vorgeordnete Mesophase erst zu einem späteren Zeitpunkt zum Kristall verdichten sollte. Insbesondere diese Arbeit hat eine rege Diskussion entfacht,⁷ die der Erarbeitung neuer experimenteller Befunde und deren vorurteilsfreien Interpretation die größte Bedeutung beimisst.⁸ Wir möchten mit diesem Projekt einen Beitrag leisten, der den Einfluß der *Dynamik* der Ketten in der Schmelze systematisch beleuchten soll.

1 J. I. Lauritzen Jr., J. D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **64**, 73 (1961); J. I. Lauritzen Jr., J. D. Hoffman, *J. Res. Natl. Bur. Stand. A* **65**, 297 (1961); J. D. Hoffman, G. T. Davis, J. I. Lauritzen Jr. in *Treatise on Solid State Chemistry*, edited by N. B. Hannay (Plenum, New York, 1976). Vol. **3**, Chapt. 7.

2 D. M. Sadler, G. H. Gilmer, *Polymer* **25**, 1401 (1983).

3 G. C. Alfonso, A. Ziabicki, *Colloid Polym. Sci.* **273**, 317 (1995).

4 S. Rastoki, D. R. Lippits, G. W. M. Peters, R. Graf, Y. F. Yao, H. W. Spiess, *Nature Materials* **4**, 635 (2005).

5 P. D. Olmsted, W. C. K. Poon, T. C. B. McLeish, N. J. Terrill, A. J. Ryan, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 373 (1998).

6 G. Strobl, *Eur. Phys. J. E.* **3**, 165 (2000).

7 B. Lotz, *Eur. Phys. J. E.* **3**, 185 (2000), S. Z. D. Cheng, C. Y. Li, L. Zhu, *Eur. Phys. J. E.* **3**, 195 (2000), M. Muthukumar, *Eur. Phys. J. E.* **3**, 199 (2000).

8 G. Reiter, J.-U. Sommer (Eds.), *Polymer Crystallization* (Springer, Berlin, 2003).

Kristallisation in Blockcopolymeren

Die Dynamik und der Ordnungszustand von Polymerketten läßt sich über die Einschränkung der Beweglichkeit der Kettenenden empfindlich beeinflussen. Dies kann in besonders gut kontrollierbarer Weise über die Überstrukturbildung in Blockcopolymeren mit nicht-kompatiblen Komponenten geschehen, wo sich in ähnlicher, z.B. lamellarer Geometrie durch Vergleich von A-b-B und A-b-B-b-A-Copolymeren und dem B Homopolymer der Einfluß der Beweglichkeitseinschränkung für ein oder beide Enden studieren läßt.^{9,10}

Kristallisation in Blockcopolymeren mit einem kristallisierbaren Block ist ein auf breiter Front bearbeitetes Gebiet. Über DSC-Untersuchungen der PEO-Kristallisation in mischbaren (PMMA) und phasenseparierten (PtBMA) Blockcopolymeren berichteten Donth und Mitarbeiter,¹⁰ die für den zweiten Fall einen signifikanten Einfluß der Blockstruktur nachwiesen. Neue Arbeiten konzentrieren sich auf morphologische Aspekte, z.B. Veränderungen der Überstruktur¹¹ oder die Kristallitorientierung¹² Die globale Kristallisationskinetik ist u.a. von der Mikrodomänenstruktur abhängig,¹³ was primär mit der steigenden Bedeutung von rein homogener Keimbildung erklärt wird, die in nicht verknüpften niederdimensionalen Volumina kleiner Ausdehnung dominiert.¹⁴ Dalnoki-Veress konnte in diesem Zusammenhang zeigen,¹⁵ daß die homogene Nukleationskinetik von Homopolymeren in quasi-makroskopischen Tröpfchen im µm-Bereich denselben Gesetzmäßigkeiten folgt wie im sphärischen nano-confinement von Blockcopolymeren.¹⁶

In einer weiteren aktuellen Arbeit wurden hexagonal-zylindrische Blends von PS-*b*-PEO mit hochmolekularem PS bzw. PS-Oligomeren verglichen, die sich lediglich in der Glasübergangstemperatur des PS-Blocks unterscheiden.¹⁷ Zentrale Ergebnisse waren, daß im „soft confinement“, also wenn die Kristallisationstemperatur oberhalb des T_g der Matrixphase liegt, die Kristallisation schneller und zu höheren Endkristallinitäten verläuft. Ausgehend von diesen Beobachtungen planen wir mit diesem Antrag systematische Untersuchungen, für die wir insbesondere durch die Verwendung der NMR-Spektroskopie detailliertere Einblicke in die Dynamik der Komponenten und damit indirekt in die unterschiedliche Morphologie erwarten. Ein Hauptaugenmerk soll dabei auf der Detektion von Unterschieden zwischen Kettenfaltungen (adjacent reentry) und offeneren Schleifenstrukturen auf der Kristallitoberfläche liegen.

Eigene Vorarbeiten

Kristallisation in Blockcopolymeren

Das Kristallisationsverhalten von Blockcopolymeren ist Gegenstand aktueller Arbeiten in der FG Polymerphysik in Halle. Als Beispiel sei hier die oben zitierte Arbeit zur homogenen Keimbildung

9 T. Dollase, R. Graf, A. Heuer, H. W. Spiess, *Macromolecules* **34**, 298 (2001).

10 R. Unger, H. Reuter, S. Höring, E. Donth, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **29**, 1 (1990); R. Unger, E. Donth, *Acta Polym.* **42**, 431 (1991).

11 Y.-L. Loo, R. A. Register, A. J. Ryan, *Macromolecules* **35**, 2365 (2002).

12 L. Zhu, S. Z. D. Cheng, B. H. Calhoun, Q. Ge, R. P. Quirk, E. L. Thomas, B. S. Hsiao, F. Yeh, B. Lotz, *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 5957 (2000); L. Zhu, B. H. Calhoun, Q. Ge, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, E. L. Thomas, B. S. Hsiao, F. Yeh, L. Z. Liu, B. Lotz, *Macromolecules* **34**, 1244 (2001).

13 H.-L. Chen, S.-C. Hsiao, T.-L. Lin, K. Yamauchi, H. Hasegawa, T. Hashimoto, *Macromolecules* **34**, 671 (2001).

14 Y.-L. Loo, R. A. Register, A. J. Ryan, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4120 (2000)

15 M. V. Massa, K. Dalnoki-Veress, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 255509 (2004).

16 A. Röttele, T. Thurn-Albrecht, J.-U. Sommer, G. Reiter, *Macromolecules* **36**, 1257 (2003).

17 L. Zhu, B. R. Mimnaugh, Q. Ge, R. P. Quirk, S. Z. D. Cheng, E. L. Thomas, B. Lotz, B. S. Hsiao, F. Yeh, L. Z. Liu, *Polymer* **42**, 9121 (2001).

in nanometer-großen sphärischen PEO-Domänen eines $\text{PB}_{\text{hydr.}}-b\text{-PEO}$ -Diblocks genannt,¹⁶ in der eine Kombination von DSC, SAXS und AFM zur Charakterisierung von Struktur und Kinetik verwendet wurde. In einem aktuellen Beitrag konnte weiterhin gezeigt werden, daß sich die im nano-confinement bildenden Kristallite in ähnlicher Weise wie im Homopolymer im Magnetfeld orientieren lassen.¹⁸ Die in diesen Arbeiten verwendeten Methoden können unmittelbar für die im Rahmen dieses Projekts zu charakterisierenden Systeme eingesetzt werden.

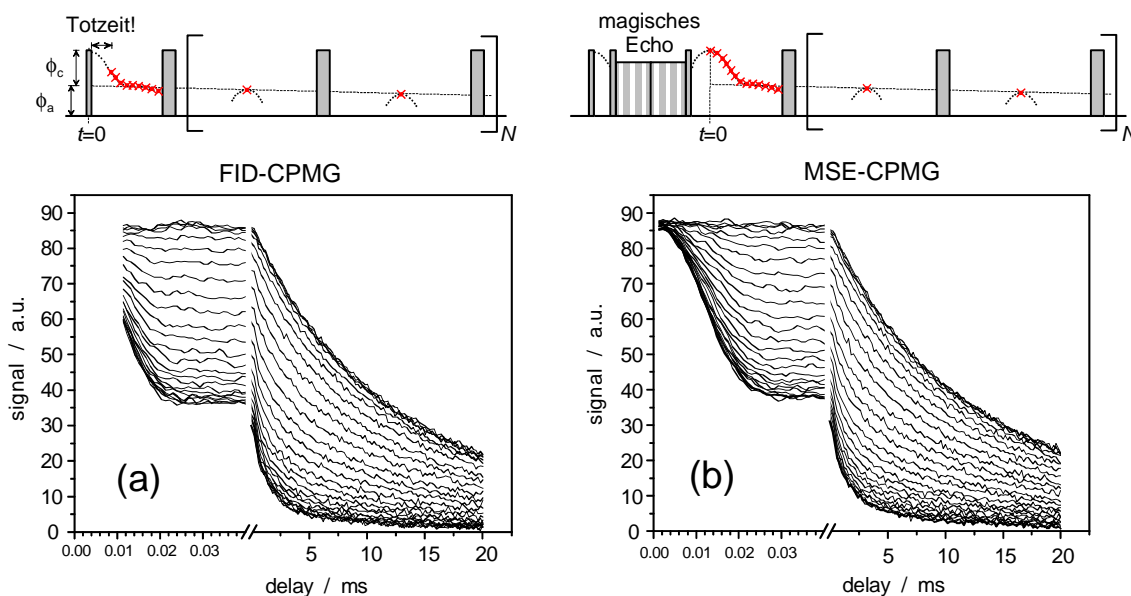


Abb. 1: Kristallisationskinetik von Poly(ϵ -caprolacton) bei 40°C, verfolgt in Abständen von 340 s mit einem Bruker minispec. (a) Freier Induktionszerfälle und (b) durch ein magisches Echo korrigierte Induktionszerfälle, jeweils mit einer nachträglichen CPMG-Pulsfolge zur reproduzierbaren Analyse der amorphen Dynamik refokussiert. Im Fall (b) kann von einer annähernd vollständigen Wiederherstellung des schnell abfallenden, zeitlich zunehmenden Kristallitsignals ausgegangen werden.

NMR in kristallinen und kristallisierenden Polymeren

In der FG Hochfrequenzspektroskopie stehen Festkörper-NMR-Untersuchungen an Polymeren und anderen materialwissenschaftlich relevanten Systemen (supramolekulare Materialien, Flüssigkristalle) im Vordergrund. Die Gruppe verfügt über umfangreiches methodisches know-how im Bereich der Charakterisierung von Struktur¹⁹ und langsamer Dynamik²⁰ kristalliner und glasiger Substanzen sowie der Untersuchung weicher Materie, insbesondere von Polymernetzwerken²¹ und Kompositmaterialien.²² Im Rahmen eines DFG-Projektes (SA 982/1-1,2) wurden seit Ende 2002 NMR-Methoden zur kinetischen Verfolgung der Polymerkristallisation und der gleichzeitigen Charakterisierung der molekularen Beweglichkeit entwickelt. Der methodische Fortschritt bezieht sich vor allem auf ein „magic-sandwich echo“ zur Umgehung des Totzeitproblems, dessen

E18 T. Grigorova, S. Pispas, N. Hadjichristidis, T. Thurn-Albrecht, *Macromolecules* **38**, 7430 (2005).

E19 I. Schnell, K. Saalwächter, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 10938 (2003).

E20 I. Fischbach, H. W. Spiess, K. Saalwächter, G. R. Goward, *J. Phys. Chem. B* **108**, 18500 (2004).

E21 K. Saalwächter, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 14684 (2003); K. Saalwächter, B. Herrero, M. A. López-Manchado, *Macromolecules* **38**, 9650 (2005)

E22 K. Saalwächter, M. Krause, W. Gronski, *Chem. Mater.* **16**, 4071-4079 (2004).

Wirkung in Abb. 1 demonstriert ist. Die Methode kann zudem auf einem kostengünstigen Tiefeld-NMR (Bruker minspec) implementiert werden.

Im Rahmen dieses Projektes wurden Fragestellungen im Bereich der Kristallisationskinetik von Homopolymeren (vor allem Gedächtniseffekt in sPP) und bimodaler PDMS-Molekulargewichtsblends bearbeitet.²³ Eine Reihe von Publikationen, zum Teil in Zusammenarbeit mit G. Strobl (Freiburg) und M. Gottlieb (Beer Sheva, Israel), ist eingereicht²⁴ bzw. in Vorbereitung. Das hier beantragte Projekt profitiert methodisch von diesen Arbeiten, ist aber thematisch deutlich abgegrenzt, da Blockcopolymere und Kristallisation im nano-confinement nicht Gegenstand der Arbeiten im DFG-Projekt sind und auch nicht geplant oder beantragt waren.

3. Ziele und Arbeitsplan

Ziele

NMR-Methodik und Strategie: Generell ist die publizierte Literatur zu NMR-Untersuchungen des Kristallisationsprozesses von semikristallinen Polymeren relativ übersichtlich. Aufgrund der hohen Isotopenhäufigkeit und der damit verbunden, für Echtzeitanwendungen geeigneten kurzen Experimentzeiten werden zu diesem Zweck vor allem Protonenexperimente verwendet. Zwar existieren einige Arbeiten zur Kristallisationskinetik, jedoch sind diese wenig systematisch und entweder rein methodisch²⁵ oder sind nur für spezielle Systeme durchgeführt worden.²⁶ Unseres Wissens nach wird lediglich in einer früheren Arbeit explizit auf den Einfluß einer heterogenen Domänenstruktur hingewiesen.²⁷

Der im Rahmen unserer Vorarbeiten entwickelte verbesserte experimentelle Ansatz^{23,24} macht auf einfache Weise quantitative Information über die zeitlich veränderliche Kristallinität und die Dynamik in der amorphen Phase zugänglich (s. Abb. 1). Das weitere Potential der NMR-Echtzeitverfolgung wurde kürzlich in einer Arbeit von Leisen et al. demonstriert,²⁸ die erstmals gezeigt hat, daß sich mit Spindiffusionsmethoden²⁹ die Entwicklung der Lamellendicke während des Kristallisationsprozesses verfolgen läßt. Eine Kombination dieser Technik mit dem von uns entwickelten Ansatz zur quantitativen Verfolgung der Relaxationsfunktion wird im beantragten Projekt zum Einsatz kommen (der Beitrag des A-Blocks muß dabei jeweils subtrahiert werden). Folgende Parameter können dann zeitaufgelöst verfolgt werden:

- Kristallinität, Avrami-Exponent
- Anteile von bewegungsbehinderter amorpher Phase („rigid amorphous phase“, RAF) und freier Schmelze
- Dynamik der RAF und der freien Schmelze (in Form mittlerer Relaxationszeiten)
- Kristallitdicke

Der größere Teil der publizierten Anwendungen der Festkörper-NMR auf semikristalline Polymere beschäftigt sich mit der Charakterisierung fertig kristallisierter Proben im Hinblick auf

E23 A. Maus, *Oder Phenomena in Polymer Crystallization* (Dissertation, Universität Freiburg, 2005).

E24 C. Hertlein, K. Saalwächter, G. Strobl, *Polymer*, eingereicht.

25 P. E. Kristiansen, E. W. Hansen, B. Pedersen, *J. Phys. Chem. B* **103**, 3552 (1999); P. E.

Kristiansen, E. W. Hansen, B. Pedersen, *Polymer* **42**, 1969 (2001).

26 B. J. Bridges, A. Charlesby, R. Folland, *Proc. R. Soc. Lond. A* **367**, 343 (1979); G. Feio, J. P. Cohen-Addad, *J. Pol. Sci. B Pol. Phys.* **26**, 389 (1988); R. H. Ebengou and J. P. Cohen-Addad, *Polymer* **35**, 2662 (1994).

27 D. Dadayli, R. K. Harris, A. M. Kenwright, B. J. Say, M. M. Sünnetcioglu, *Polymer* **35**, 4083 (1994).

28 J. Leisen, H. W. Beckham, M. A. Sharaf, *Macromolecules* **37**, 8028 (2004).

29 K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Multidimensional Solid-State NMR and Polymers* (Academic Press, London, 1994).

ihre Kristallinität und die Dynamik in den kristallinen und amorphen Bereichen.^{29,30} Die Durchführung bzw. Interpretation dieser Untersuchungen im Hinblick auf die Abhängigkeit solcher wichtigen und mit kaum einer anderen Methode zugänglichen Resultate von den Kristallisationsbedingungen wurde unseres Wissens nach selten oder gar nicht versucht, birgt aber großes Potential. Lotz bezeichnete dies treffend als „forensischen, *post-mortem*“ Ansatz:⁷ „Indeed, an autopsy can help elucidate how the crime was committed (but not why: the motives are the domain of thermodynamics).“

Diese Strategie ist ein wichtiger Gegenstand dieses Antrags. Insbesondere die langsame Kettendynamik innerhalb der Kristallite („Helixsprünge“),²⁹ die in stereoregulären Polymeren mit dem mechanisch detektierten α -Prozess assoziiert ist, ist empfindlich von der topologischen Einschränkung der Ketten im anstehenden amorphen Bereich bzw. im Interface abhängig.³¹ Entsprechend ist geplant, in den jeweils unter verschiedenen Bedingungen fertig kristallisierten Proben die Dynamik der Helixsprünge zu untersuchen. Da dieser Prozeß in PEO bei Raumtemperatur im kHz-Bereich liegt, müssen die Proben in den Bereich leichter und eindeutiger detektierbarer langsamer Dynamik abgekühlt werden.²⁹ Dies hat den Vorteil, daß dann der A-Block in allen Proben dann glasig erstarrt ist, mithin die unter soft und hard confinement kristallisierten Proben vergleichbar werden. Als Methode kommt dabei die ¹³C-MAS-Austauschspektroskopie (CODEX) zum Einsatz,³² die vom Antragsteller bereits häufiger eingesetzt und methodisch weiterentwickelt wurden.^{20,33} Die Separation der amorphen von den kristallinen Signalen erfolgt über konventionelle Relaxationsfilter ($T_{1\rho}$ im Falle von PEO).

Zudem soll eine Charakterisierung der amorph-kristallinen Zwischenschicht über ¹³C-detektierte ¹H-Spindiffusionsmethoden²⁹ versucht werden. Dazu muß zunächst die Magnetisierung der Kristallite, z.B. über eine kurze Doppelquantensequenz selektiert werden. Nach Spindiffusion in die Zwischenschicht wird die Polarisation dann auf ¹³C übertragen. Während die 3 Signale der verzerrten 7_2 -Helix im PEO im Bereich von 73 bis 75.5 ppm liegen,³⁴ sind die Signale der Zwischenschicht aufgrund der höheren konformativen Variabilität verbreitert – ein Vergleich unterschiedlicher Proben sollte folglich Rückschlüsse auf die Konformationstatistik und damit auf die Bevorzugung von benachbartem Wiedereintritt vs. weiterer Schlaufenstrukturen erlauben.

Wie oben erwähnt wird die Dynamik der mobilen amorphen Komponenten über die online-Kristallisationsmessung bereits erfaßt. Nachgeschaltete Protonen-Multiquantenmessungen²¹ erlauben dann schließlich eine weitergehende Interpretation des Relaxationsverhaltens, d.h. die Zeitskala der Kettendynamik kann vom geometrischen Effekt dipolarer Restkopplungen, die aus der Bewegungseinschränkung der Ketten im nm-Bereich resultieren, getrennt werden. Diese Meßgrößen sind somit von der Morphologie, genauer von der Anordnung der Kristallite untereinander und relativ zur Domänengrenze abhängig. Die Analyse der Verteilung von Restkopplungen ist ebenfalls möglich,²¹ womit strukturelle Heterogenitäten zugänglich werden.

Ergänzende Messungen mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und Kalorimetrie: Die NMR-Experimente liefern wie oben erwähnt sowohl Informationen über molekulare Dynamik als auch indirekt Strukturinformationen. Beide Aspekte sollen an ausgewählten Systemen durch Experimente mit unabhängigen Methoden ergänzt bzw. überprüft werden. Dabei soll als strukturaufklärende Methode die Röntgenkleinwinkelstreuung zum Einsatz kommen, die auch in Blockcopolymeren Information über die Größen der kristallinen und amorphen Bereiche und damit auch der

30 V. J. McBrierty and K. J. Packer, *Nuclear Magnetic Resonance in Solid Polymers* (Cambridge University Press, Cambridge 1993).

31 K. Schmidt-Rohr, H. W. Spiess, *Macromolecules* **24**, 5288 (1991).

32 E. R. deAzevedo, W.-G. Hu, T. J. Bonagamba, K. Schmidt-Rohr, *J. Chem. Phys.* **112**, 2000, 8988-9001.

E33 K. Saalwächter, I. Fischbach, *J. Magn. Reson.* **157**, 17 (2002),

34 F. C. Schilling, A. E. Tonelli, A. L. Cholli, *J. Pol. Sci. B. Pol. Phys.* **30**, 91 (1992)

Kristallinität liefert.¹⁸ Die Röntgenkleinwinkelstreuung erlaubt auch eine in-situ Bestimmung dieser Größen während der Kristallisation und des Schmelzens. Während zur Thermodynamik des Kristallisierens und Schmelzens von Homopolymeren und statistischen Copolymeren ins Detail gehende Untersuchungen vorliegen,^{35,36} gibt es deutlich weniger dementsprechende Untersuchungen an Blockcopolymeren. Die Kalorimetrie in Form der DSC (Differential Scanning Calorimetry) erlaubt die Messung von Schmelz- und Kristallisationswärmen, sowie Wärmekapazitäten. Mit Hilfe dieser Messgrößen können sowohl Kristallinitäten als auch der Anteil an RAF (Rigid Amorphous Fraction) bestimmt werden. Die entsprechenden Resultate können somit ebenfalls für einen Vergleich mit den NMR-Ergebnissen herangezogen werden.

Systeme: Die in diesem Antrag vorgeschlagenen Arbeiten knüpfen unmittelbar an die Beobachtungen von Cheng und Mitarbeitern an,¹⁷ die den Einfluß der Beweglichkeit der Matrixphase auf die Kristallisation in Blockcopolymeren mit zylindrischer PEO-Domäne mit Streumethoden und DSC untersucht haben. Dazu kommt nun erstmals die Festkörper-NMR zum Einsatz, die wie oben gezeigt alternative und detaillierte Einblicke in Struktur und Dynamik eines polymeren Mehrphasensystems erlaubt. Gegenstand unserer Untersuchungen sind lamellare Systeme A-*b*-PEO(-*b*-A), in denen aufgrund der 2D Lamellenstruktur die heterogene Keimbildung dominiert und gegebenenfalls durch Zugabe von Nukleierungsmitteln gesteuert werden kann.

PEO ist für solche Untersuchungen ideal geeignet, da es zwischen Raumtemperatur und 50°C ($\approx T_m$) kristallisiert werden kann, somit die Realisierung eines A-Blocks mit entsprechend höherem oder niedrigerem T_g problemlos möglich ist. Eng verteiltes PEO im Molekulargewichtsbereich 5-20 kg/mol mit einer oder zwei -OH-Funktionalitäten ist kommerziell erhältlich und kann mit modernen Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation (ATRP) leicht mit gängigen Monomeren zum Di- oder Triblock verlängert werden. Als A-Block mit variablem Bulk- T_g sollen PS (109°C), PPMA (37°C) und PMA (9°C) verwendet werden. Alle diese Polymere sind im festen Zustand amorph und weisen keine ^{13}C -Resonanzen im für PEO interessanten Bereich von 65-90 ppm auf. Neben der Variation der Matrix und der Verwendung von Di- und Triblocken kann die mittlere Beweglichkeit des PEO auch durch Zugabe von PEO-Homopolymer gesteuert werden.¹⁰ SAXS und DSC werden zur Charakterisierung von Struktur bzw. thermischem Verhalten der Proben eingesetzt.

Mittels DSC und online- ^1H -NMR werden dann die für das isotherme Kristallisationsverhalten relevanten Parameter untersucht und verglichen:

- (i) Kristallisations-Halbwertszeit bzw. Avrami-Exponent n
- (ii) DSC- und NMR-Kristallinität
- (iii) zeitliche Entwicklung der Verhältnisse der Subphasen, deren Beweglichkeit und der Lamellendicke

Nach Beendigung der Kristallisation erfolgt dann die offline-Charakterisierung bei einer Temperatur, bei der in allen Proben der A-Block glasig erstarrt vorliegt:

- (iv) Kinetik der Kettendiffusion in den Kristalliten (^{13}C -MAS-Austauschspektroskopie: Helixsprünge)
- (v) lokale Perfektion der kristallinen Packung aus der Schärfe der ^{13}C -Signale
- (vi) konformative Variabilität in der amorph-kristallinen Zwischenschicht (^{13}C -detektierte bzw. -editierte ^1H Spindiffusion)
- (vii) Morphologie und Dynamik in den amorphen Bereichen (detaillierte ^1H -Multiquanten-NMR)

35 G. Hauser, J. Schmidtke, and G. Strobl, *Macromolecules* **31**, 6250 (1998)

36 T. Y. Cho, B. Heck, G. Strobl, *Colloid Polym. Sci.* **282**, 825 (2004)

Selbstorganisierte Nanostrukturen (SN)

Mit Hilfe dieser Daten können dann (u.a.) folgende Fragen behandelt werden (Numerierung entsprechend), und durch systematischen Vergleich der untersuchten Systeme im Hinblick auf den mikroskopischen Ablauf des Kristallisationsprozesses interpretiert werden:

- (i) Welche Form der Beweglichkeitsänderung (Matrix- T_g oder Zumischen von linearem PEO) beeinflusst die Kinetik am nachhaltigsten? Gibt es systematische Abweichungen von $n=2$, welches für 2D-Wachstum erwartet würde?
- (ii) Lassen Unterschiede in NMR- (=Massen-) und DSC-Kristallinität Rückschlüsse auf eine unterschiedliche energetische Stabilität der Kristalle zu? (die DSC-Kristallinität wird mit Hilfe der Bulk-Schmelzenthalpie bestimmt)
- (iii) Verläuft die Bildung von kristalliner und inter-Phase streng parallel, oder gibt es Fälle, in denen z.B. die kristalline Phase erst verzögert, auf Kosten einer intermediären, RAF-artigen bzw. teilgeordneten Phase gebildet wird? Wann treten Unterschiede in der Beweglichkeit der mobilen amorphen Phase auf, die auf morphologische Unterschiede hindeuten?
- (iv) Variieren die Proben in ihrer Kristallitdynamik, und sind diese Variationen mit den Beobachtungen aus (iii) gekoppelt? Sind Rückschlüsse auf die Schlaufenstruktur auf den Kristallitoberflächen möglich?
- (v) Korreliert die konformative Perfektion mit Beobachtungen aus (ii)?
- (vi) Gibt es, in Kombination mit den Beobachtungen aus (iii) und (iv), Hinweise auf Unterschiede in der Schlaufenstruktur?
- (vii) Lassen sich die Beobachtungen aus (iii) konsistent strukturell, also im Sinne einer geometrischen Einschränkung der amorphen Ketten zwischen den kristallinen Domänen (bzw. auch dem A-Block) interpretieren? Werden die im A-Block verankerten Ketten bei Kristallisation teilweise überstreckt (zusätzlicher Entropieverlust), und hängt dies von der Beweglichkeit des A-Blocks bei Kristallisation ab?

Selbstverständlich ist der aus dem Präparationskonzept ableitbare Parameterraum viel zu groß, um im Rahmen dieses Projektes erschöpfend abgearbeitet zu werden. Wie üblich wird die Systematisierung daher auf Basis der ersten Resultate an den anfänglich ausgewählten Systemen im Laufe des Projekts verfeinert werden. Insgesamt handelt es sich hier um ein ambitioniertes Arbeitsprogramm, daß nach der erstmaligen zweijährigen Förderdauer noch nicht abgeschlossen sein und somit unter anderer Finanzierung weitergeführt werden wird.

Arbeitsplan

Herstellung und Charakterisierung von A-b-PEO(-b-A) Copolymeren – 1.-4. Monat und fortlaufend

Die Synthese der Blockcopolymere wurde von der FG Heterogene Polymermaterialien (Prof. J. Kreßler) zugesagt und kann dort im Routinebetrieb durch Laboranten oder wissenschaftliche Hilfskräfte erfolgen. PEO ist mit entsprechender einfacher oder doppelter OH-Endfunktionalität kommerziell erhältlich (Aldrich) und kann mittels ATRP in Di- oder Triblockcopolymere überführt werden. In einer ersten Probenserie wird ein PEO-Block von ca. 20 kg/mol mit ähnlichen Volumenbrüchen PS, PPMA und PMA gefropft. Eine weitere Serie mit 10 kg/mol PEO als Diblock wird mit dem äquivalenten Volumen an linearem PEO gequollen, um intrinsisch mobilere aber gleich dicke Lamellen zu erhalten. Die thermische und strukturelle Charakterisierung erfolgt an den Geräten der FG Polymerphysik und unter Unterstützung des dortigen technischen Personals.

Sind erste systematische Zusammenhänge identifiziert, wird die Präparation auf die Variation der PEO-Blocklänge und die Quellung des A-Blocks mit Oligomeren zur feineren Variation des T_g ausgedehnt.

NMR-Methoden: Einarbeitung und Implementation – 1.-4. Monat

Das Anlernen einer Doktorandin/eines Doktoranden an den Geräten der FG HF-Spektroskopie erfordert erfahrungsgemäß einige Monate. Dies geschieht unter Einbeziehung eines Postdoktoranden (Dr. M. Mauri), der voraussichtlich ab dem Frühjahr 2006 auf dem DFG-Projekt des Antragstellers über Kristallisation von Homopolymeren arbeiten und dieses abschließen wird. Er wird das beantragte Projekt methodisch mitbetreuen, was insbesondere die Implementation der Pulssequenzen betrifft, die bisher nur auf den Instrumenten, die der Saalwächter-Gruppe in Freiburg zur Verfügung standen (Bruker Avance 500 und minispec mq 20). Im Rahmen seiner Tätigkeit soll das verbesserte online-Spindiffusionsexperiment erstmals angewandt werden.

NMR-Untersuchungen an PEO Homo- und Blockcopolymeren – 4.-24. Monat

Die ersten Experimente werden die Echtzeitverfolgung der Kristallisationskinetik mit der bereits etablierten MSE-Methode sowie der Vergleich mit den entsprechenden DSC-Kinetiken beinhalten. Erfahrungsgemäß dauert es einige Zeit, bis die Präparation der Probenbehälter (Luftblasen etc.) soweit optimiert ist, daß die Meßergebnisse reproduzierbar sind. Daran anschließend erfolgt die Verfolgung der Kristallitdicke mit dem Spindiffusionsexperiment. Schließlich erfolgt auf Basis der ersten Beobachtungen an ausgewählten Proben die zeitaufwendigere ¹³C-basierte Analyse von langsamer Kettendiffusion im Kristall (CODEX), die Interphasencharakterisierung sowie ¹H-Multiquantenexperimente, bei denen der limitierende Faktor die komplexere mathematische Auswertung darstellt.

Röntgenkleinwinkelstreuexperimente und DSC-Untersuchungen an PEO Homo- und Blockcopolymeren – 4.-24. Monat

Parallel zu den oben erwähnten NMR-Untersuchungen sollen ergänzende Experimente mit Hilfe der Röntgenkleinwinkelstreuung und der DSC durchgeführt werden. Dabei sollen allerdings die NMR-Experimente im Mittelpunkt des hier beantragen Projektes stehen. Die für die Kleinwinkelstreuung notwendigen Apparaturen und Auswertemethoden werden im Rahmen parallel laufender Diplom- und Masterarbeiten entwickelt und zur Verfügung gestellt.

4. Beantragte Mittel

Personalbedarf (Universität Halle)

- 1 Doktorandenstelle BAT-O IIa/2
- wissenschaftliche Hilfskraft (Synthese, Durchführung von DSC- und Streuexperimenten): 2500 €pro Jahr

Verbrauchsmittel (Universität Halle)

Verbrauchsmittel (Probenmaterialien, Flüssiggas zur Experimentkühlung, Chemikalien, Ersatzteile für Probenköpfe und HF-Elektronik): 5000 €pro Jahr

Reisen

Reisemittel (2 nationale Tagungen, eine internationale Tagung): 2000 €pro Jahr

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

Zusammensetzung der Arbeitsgruppen

FG Hochfrequenzspektroskopie

unbefristet:

Prof. Dr. Kay Saalwächter, Projektleiter und Antragsteller

Dr. Günter Hempel, Wiss. Angestellter, NMR-Spektroskopie

Ing. Pierre Seiboth, Techn. Angestellter, Wartung der Spektrometer

befristet:

Dr. Thomas Bräuniger, Habilitand

Dr. Marina Krumova, Postdoktorandin

Dr. Ovidiu Pascui, Postdoktorand

Anca Serbescu, Doktorandin

Giorgio Modesti, Doktorand

Shakeel Shahid, Doktorand

FG Polymerphysik

unbefristet:

Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht,

Dr. Klaus Schröter, wissenschaftlicher Mitarbeiter, Finanzierung durch Land

Katrin Herfurt, Laborantin

befristet:

PD Dr. M. Beiner, Oberassistent

Dr. Elke Hempel, wissenschaftliche Mitarbeiterin

T. Henze, Diplomand

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern außerhalb des Exzellenzclusters

(hier nur thematisch eng verwandte Themen)

- PD Dr. D. Reichert (FG Biophysik, Universität Halle): Dynamische NMR
- Prof. G. Strobl (Physikalisches Institut, Universität Freiburg): NMR-Untersuchung der Kristallisation von Polyolefinen, Vergleich mit Streumethoden und Dilatometrie
- Prof. M. Gottlieb (Ben-Gurion-University of the Negev, Beer Sheva, Israel): NMR-Untersuchungen zum Einfluß von Entanglements auf die Kristallisation von PDMS-Schmelzen
- Prof. R. Mülhaupt (Institut für Makromolekulare Chemie, Universität Freiburg): Anwendung der Tieffeld-NMR zur Charakterisierung von kommerziellen PS-PB Blockcopolymeren (im Rahmen des high-output polymer screening-Projektes mit der BASF)

Auslandsbezug

Siehe 5.2 – Die Kooperation mit M. Gottlieb wird fortgeführt und ergänzt sich methodisch mit dem beantragten Projekt.

Apparative Ausstattung

FG Hochfrequenzspektroskopie: 3 Festkörper-NMR-Spektrometer (400, 400, 200 MHz), verschiedenste Probenköpfe für statische und MAS-Spektroskopie, Bruker minispec mq20, Fluoreszenzkorrelationsmikroskop

FG Polymerphysik: Apparaturen zur Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung, Differentialkalorimeter (DSC 7, Pyris von Perkin Elmer)

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

Es handelt sich um ein gemeinsames Projekt zweier Arbeitsgruppen aus dem Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität, in dem deren komplementäre Expertisen (NMR-Spektroskopie bzw. Polymerphysik) gebündelt werden. Beide Arbeitsgruppen sind zusätzlich mit Projekten im Sonderforschungsbereich 418 und in der „International Max Planck Research School for Science and Technology of Nanostructures“ vertreten, in die die mit diesem Projekt verbundene Doktorandenstelle integriert werden soll. Eine enge Zusammenarbeit besteht mit der Gruppe Heterogene Polymermaterialien (Prof. J. Kreßler, SN5), die das für dieses Projekt synthetische know-how zur Verfügung stellen wird. Thematische Bezüge bestehen ebenfalls zum Projekten NT4 (Steinhart, Thurn-Albrecht) und NT2 (Steinhart, Beiner), in denen ebenfalls Kristallisationsvorgänge unter Confinement-Bedingungen untersucht werden.

Die in der FG Hochfrequenzspektroskopie gepflegten NMR-Methoden, personell unterstützt durch Dr. G. Hempel, Dr. T. Bräuninger und PD Dr. D. Reichert, stehen zudem für mögliche Servicekollaborationen innerhalb des Exzellenzclusters zur Verfügung. Die molekulare Ordnung und Dynamik in selbstorganisierten Tensidsystemen, Flüssigkristallen und Kolloiden ist eine Domäne der Festkörper-NMR und wird für die Projekte SN1-5 (Seifert, Blume, Tschierske, Kreßler) von Interesse sein. In diesem Zusammenhang sei insbesondere die Diffusionsausstattung mit gepulsten Feldgradienten erwähnt, die bis ca. Mitte 2006 über HBFEG beschafft wird. Insbesondere in partikulären Mehrkomponentensystemen ergänzt die NMR-Messung der Diffusion, die letztlich die Partikelgröße liefert, entsprechende Streuuntersuchungen durch ihre chemische Selektivität. Hochauflösende ¹³C-CP-MAS- und ¹H-Relaxations-Messungen können das Spektrum der Charakterisierungsmethoden der im Teilbereich NC untersuchten polymeren Nanocomposite sowie der polymorphen Arzneistoffe (NT3, Beiner) ergänzen. Das Methodenspektrum der NMR-Spektroskopie and Quadrupolkernen, das Herr Dr. Bräuninger vertritt, steht für Fragen der lokalen Struktur und Oberflächenfunktionalisierung von anorganischen Materialien (ON1, ON5, NT4) zur Verfügung.

Thematischer Überlapp und gemeinsames fachliches Interesse besteht zwischen dem Teilprojekt NT3 (Hübner/Steinhart) und der FG HF-Spektroskopie, da auch letztere im Rahmen des SFB 418 Transportmessungen mit fluoreszenzmarkierten Polymeren, allerdings in Netzwerken und nicht in nanostrukturierten Festkörpern, mit Hilfe der Fluoreszenzkorrelation durchführt.

7. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

Prof. Dr. Kay Saalwächter

Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht

Halle, im Januar 2006

Nanocomposite (NC)

Forschungsschwerpunkt: „Nanocomposite“ (NC)

Teilprojekte:

NC 1 Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanocompositen

NC 2 Modifizierung von Polyethylenblends durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Aufklärung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen

NC 3 Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere

Projektleiter:

W. Grellmann, K. Reincke

G. Michler, R. Godehardt

H.-J. Radusch, R. Androsch

Teilprojekt NC 1

„Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische
und bruchmechanische Eigenschaften
von polymeren Nanocompositen“

Projektleiter:

Wolfgang Grellmann
Katrin Reincke

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich
Ingenieurwissenschaften, Institut für Werkstoffwissenschaft
und Institut für Polymerwerkstoffe e.V.

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1 Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt
zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1 Antragsteller

Name: Wolfgang Grellmann, Prof. Dr. rer. nat. habil.
Dienststellung: Leiter Professur „Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung“, Abteilungsleiter,
apl. Professor für „Technische Bruchmechanik der Kunststoffe und Werk-
stoffverbunde“, Lehrgebiet „Werkstofftechnik“ und Lehrauftrag „Werkstoff-
prüfung“, „Kunststoffprüfung“, „Technische Bruchmechanik“ und „Kunst-
stoffdiagnostik/Schadensfallanalyse“
Geburtsdatum: 22.07.1949
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich
Ingenieurwissenschaften, Institut für Werkstoffwissenschaft und Institut für
Polymerwerkstoffe e. V.
Dienstadresse: 06099 Halle
Telefon: 03461 46 2777 und 0171/8330490
Telefax: 03461 46 2592
E-Mail: wolfgang.grellmann@iw.uni-halle.de
Privatadresse: Agavenweg 7, 06132 Halle/Saale, Tel. 0345 7759669

Nanocomposite (NC)

Name: Katrin Reincke, Dr.-Ing.
Dienststellung: wissenschaftlicher Mitarbeiter
Geburtsdatum: 25.05.1970
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich
Ingenieurwissenschaften, Institut für Werkstoffwissenschaft
Dienstadresse 06099 Halle
Telefon: 03461 46 2774
Telefax: 03461 46 2592
E-Mail: katrin.reincke@iw.uni-halle.de
Privatadresse: Uferstraße 11, 06237 Leuna, Tel. 03461 811837

1.2 Thema

Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanocompositen

1.3 Kennwort

Bruchmechanik – Nanocomposite

1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Technische Bruchmechanik, Kunststoffprüfung, Kunststoffdiagnostik, Schadensfallanalyse, Werkstoffoptimierung, Nanostrukturierte Materialien, Hybride Methoden

1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6 Antragszeitraum

1.7.2006 bis 30.6.2008

1.7 Datum der bisherigen Bewilligung

01.07.2005

1.8 Zusammenfassung

Die Aufstellung strukturell begründbarer Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen nanostrukturierter Materialien erfordert die Erfassung von quantitativen und qualitativen Strukturgrößen sowie von Materialkenngrößen, die, wie z.B. bruchmechanische Kennwerte, möglichst sensitiv auf Änderungen der erfassten Strukturgrößen reagieren. Hinsichtlich der Strukturausbildung in schichtsilikatverstärkten Nanocompositen spielen Einflussgrößen wie z.B. Verarbeitungsbedingungen oder eingesetzte Modifikatoren eine entscheidende Rolle. Unter diesem Aspekt sollen systematische mechanische, bruchmechanische und morphologische Untersuchungen an Nanocompositen mit thermoplastischer (PP) und elastomerer Matrix (EDPM) sowie nanoskaligen Füllstoffen (Schichtsilikate, gefällte Kieselsäure) durchgeführt werden. Wichtige Ziele des Projektes sind unter

anderem die Charakterisierung des Einflusses des Exfolierungsgrades von schichtartigen Füllstoffen auf die Eigenschaften der resultierenden Nanocomposite, die Optimierung von Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit derartiger Materialien sowie die quantitative Beschreibung der ablaufenden Mikrodeformationsmechanismen. Die Anwendung von hybriden Methoden der Kunststoffdiagnostik erlaubt weiterhin Aussagen zur Rissausbreitungskinetik in Abhängigkeit von der Mikro- und Nanostruktur.

2 Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1 Stand der Forschung

Die Verwendung von anorganischen Füllstoffen für die Verstärkung von Thermoplasten und Elastomeren sind in der industriellen Praxis etabliert. Bei Thermoplasten werden häufig Glasfasern zur Erhöhung der Steifigkeit und Festigkeit eingesetzt, während dies für Elastomere durch die Zugabe von Partikelfüllstoffen wie Ruß oder gefällte Kieselsäure (Silika) erreicht wird. Die starke Anisotropie z.B. bei kurzglasfaserverstärkten Thermoplasten könnte beispielsweise durch die Zugabe von Partikelfüllstoffen vermieden werden, wobei jedoch eine Verschlechterung der Verarbeitbarkeit bei höheren Gewichtsanteilen anorganischer Füllstoffe wie z.B. Kieselsäure (SiO_2) oder Kalziumkarbonat (CaCO_3) auftreten kann und auch das Gewicht des Endproduktes deutlich größer als bei Verwendung des reinen Polymers ist. Daraus resultiert die Forderung nach einer niedrigen Füllstoffkonzentration bei gleichzeitiger Verbesserung des mechanischen Eigenschaftsniveaus. Hier bietet sich die Anwendung von nanodispersen Schichtsilikaten zur Verstärkung von Polymeren an, die in der Literatur für verschiedenste thermoplastische Kunststoffe beschrieben wurde [1–12]. Auch die Anwendung sogenannter synthetischer Tonerden (Layered Double Hydroxides = LDH), die eine den natürlichen Tonerden wie Montmorillonit ähnliche Struktur aufweisen, wird in der

-
- [1] Hu, Y., Wang, S., Ling, Z., Zhuang, Y, Chen, Z., Fan, W.: *Macromol. Mater. Eng.* (2003) 288, 272–276
 - [2] Uribe-Arocha, P., Mehler, C., Puskas, J. E., Altstädt, V.: *Polymer* 44 (2003) 2441–2446
 - [3] Wang, K., Liang, S., Du, R., Zhang, Q., Fu, Q.: *Polymer* 45 (2004) 7953–7960
 - [4] Peeterbroeck, S., Alexandre, M., Jerome, R., Dubois, P.: *Polym. Degrad. Stab.* 90 (2005) 288–294
 - [5] Chen, L., Wong, S.-C., Pisharath, S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 3298–3305
 - [6] Koo, C. M., Kim, S. O., Chung, I. J.: *Macromolecules* 36 (2003) 2748–2757
 - [7] Cao, X., Lee, L. J., Widya, T., Macosko, C.: *Polymer* 46 (2005) 775–783
 - [8] Lee, J.-H., Jung, D., Hong, C.-E., Rhee, K. Y.: *Compos. Sci. Techn.* 65 (2005) 1996–2002
 - [9] Hwang, W.-G., Wie, K.-H., Wu, C.-M.: *Polymer* 45 (2004) 5729–5737
 - [10] Chang, J.-H., An Y. U., Kim, S. J., Im, S.: *Polymer* 44 (2003) 5655–5661
 - [11] Arroyo, M., Lopez-Manchado, M. A., Herrero, B.: *Polymer* 44 (2003) 2447–2453
 - [12] Varghese, S., Karger-Kocsis, J.: *Polymer* 44 (2003) 4921–4927

neueren Literatur [13,14] beschrieben. Vorteil dieser LDH-Füllstoffe im Vergleich zu den natürlichen Schichtsilikaten ist ein sehr gleichmäßiger Aufbau, der dazu führt, dass der Grad der Verunreinigung in diesen Werkstoffen sehr klein ist. Somit stellt der Einsatz dieser Füllstoffe eine gute Alternative zu den Polymer-Schichtsilikat-Nanocompositen dar, bei denen es durch den Füllstoff zu Verfärbungen kommen kann, die die Anwendungsmöglichkeiten beträchtlich einschränken können. Nanocomposite auf der Basis von LDH-Füllstoffen stellen eine neue Klasse Hybridwerkstoffe mit einzigartigen Eigenschaften dar. Jedoch gibt es zu dieser Thematik erst wenige Studien.

Thermoplastische Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposite haben seit Anfang der 1990er Jahre aufgrund verschiedener Vorteile große Aufmerksamkeit erlangt. Durch die Zugabe von geringen Anteilen (unter 10%) kann eine signifikante Erhöhung der mechanischen Eigenschaften erzielt werden [1]. Weiterhin wird die Gaspermeabilität verringert und die thermische Stabilität und der Flammwiderstand werden verbessert [2,15]. Neuere Forschungen [16–21] haben gezeigt, dass die Zugabe von nanodispersen Schichtsilikatfüllstoffen ein großes Potential hinsichtlich der Verbesserung der thermischen Eigenschaften bietet. Herkömmliche Flammschutzmittel können durch die notwendigen hohen Gewichtsanteile zu einer Verringerung des festigkeits- bzw. verformungsbedingten Anteils an den mechanischen Eigenschaften führen. Durch die Kombination der herkömmlichen Flammschutzmittel mit nanodispersen Schichtsilikaten ist es möglich einen synergistischen Effekt hinsichtlich der thermischen und mechanischen Eigenschaften zu erzielen [19]. Gleichzeitig kann durch den Einsatz der Schichtsilikate die Rauchentwicklung und die Entstehung toxischer Substanzen während der Verbrennung reduziert werden [18].

Thermoplastische Polymer-Schichtsilikat-Nanocomposite sind leichter, verglichen mit konventionell gefüllten Polymeren, da eine hohe Festigkeit und Steifigkeit schon mit weit geringeren Füllstoffanteilen erreicht werden kann, und sie haben einen herausragenden Diffusionswiderstand,

[13] Costa, F. R., Abdel-Goad, M., Wagenknecht, U., Heinrich, G.: *Polymer* 46 (2005) 4447–4453

[14] Zammarano, M., Bellayer, S., Gilman, J. W., Franceschi, M., Beyer, F. L., Harris, R. H., Meriani, S.: *Polymer* 47 (2006) 652–662

[15] Park, J. H., Jana, S. C.: *Polymer* 44 (2003) 2091–2100

[16] Torre, L., Lelli, G., Kenny, J. M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (2004) 1676–1689

[17] Hu, Y., Wang, S., Ling, Z., Zhuang, Y., Chen, Z., Fan, W.: *Macromol. Mater. Eng.* 288 (2003) 272–276

[18] Song, L., Tang, Y., Zhang, R., Chen, Z., Fan, W.: *Polym. Degrad. Stab.* 87 (2005) 111–116

[19] Song, L., Hu, Y., Lin, Z., Xuan, S., Wang, S., Chen, Z., Fan, W.: *Polym. Degrad. Stab.* 86 (2004) 535–540

[20] Hedicke, K., Wittich, H., Mehler, C., Gruber, F., Altstädt, V.: *Compos. Sci., Techn.* 66 (2006) 571–575

[21] Jash, P., Wilkie, C. A.: *Polym. Degrad. Stab.* 88 (2005) 401–406

ohne dass ein Multi-Schichten-Design erforderlich wäre [22,23]. Auch für Elastomere ist das „Nanokzept“ hochrelevant, da deren technische Anwendung immer eine Verstärkung durch Füllstoffe erfordert [12]. Von Arroyo [11] wird beispielsweise beschrieben, dass durch die Zugabe von 10 phr Nano-Schichtsilikat zu NBR-Vulkanisaten die Zugfestigkeit in der gleichen Größenordnung liegt wie bei der Zugabe von 40 phr Ruß. Für EPDM-Vulkanisate konnte durch die Zugabe von vollständig strukturell abgebautem (exfoliertem) Schichtsilikat – verglichen mit dem reinen EPDM – ein Anstieg der Gaspermeabilität um 30% beobachtet werden. Die am häufigsten eingesetzten Schichtsilikate (natürliche Tonerde) sind Montmorillonit (MMT), Hektorit und Saponit [24]. Aufgrund der hydrophilen Eigenschaften des unmodifizierten MMT und daraus resultierender geringer Wechselwirkungen mit polymeren Matrices ist eine homogene Verteilung dieser Füllstoffe darin äußerst problematisch. Um eine Interkalation, d.h. eine Erweiterung der Silikatschichtabstände und ein nachfolgendes Eindringen der Polymerketten zwischen die Schichten als Vorstufe des vollständigen strukturellen Abbaus, d.h. das voneinander Lösen der Silikatschichten (Exfolierung) zu erreichen, muss die hydrophile Silikatoberfläche zunächst durch einen Kationenaustausch modifiziert werden. Dadurch wird die Kompatibilität des Füllstoffes zum Polymer erhöht und eine gleichmäßige Verteilung in der Matrix begünstigt [2,3,6,7,11,12,25]. Es wird davon ausgegangen, dass eine vollständige Exfolierung für optimale Eigenschaften wie Steifigkeit und thermische Stabilität nötig ist [26].

Ein detailliertes Verständnis der für die Interkalierungs- und Exfolierungsprozesse bedeutsamen Grenzflächenadhäsion zwischen Schichtsilikat und Polymer fehlt bisher noch. Der Effekt der Schichtsilikatverteilung auf das Eindringen der Polymerketten zwischen die Silikatschichten (das sogenannte „Confinement“) ist ebenfalls noch nicht geklärt [5]. Eine Studie [3] kommt zu dem Ergebnis, dass eine interkalierte/exfolierte Mikrostruktur und eine verbesserte Dispersion des Füllstoffes in PP/MMT-Nanocompositen nur durch gleichzeitige chemische Modifikation und eine intensive Scherbeanspruchung bei der Herstellung erreicht werden kann. Die Autoren [3,27] weisen darauf hin, dass noch erheblicher Forschungsbedarf hinsichtlich der Erhöhung des Kenntnisstandes zur hierarchischen Struktur solcher Materialien besteht, insbesondere da aufgrund dieser Struktur

[22] Liao, B., Song, M., Liang, H., Pang, Y.: *Polymer* 42 (2001) 10007–10011

[23] Lepoittevin, B., Pantoustier, N., Devalckenaere, M., Alexandre, M., Calberg, C., Jerome, R., Henrist, C., Rulmont, A., Dubois, P.: *Polymer* 44 (2003) 2033–2040

[24] Sinha Ray, S., Okamoto, M.: *Prog. Polym. Sci.* 28 (2003) 1539–1641

[25] Danumah, C., Bousmina, M., Kaliaguine, S.: *Macromolecules (Communications)* 36 (2003) 8208–8209

[26] Jordan, J., Jacob, K. I., Tannenbaum, R., Sharaf, M. A., Jasiuk, I.: *Mat. Sci. Eng. A* 393 (2005) 1–11

[27] Sheng, N., Boyce, M. C., Parks, D. M., Rutledge, G. C., Abes, J. I., Cohen, R. E.: *Polymer* 45 (2004) 487–506

die für Zwei-Phasen-Composite gebräuchlichen mikromechanischen Matrix-Teilchen-Konzepte nicht anwendbar sind. Es sind Fragen zu klären, inwieweit sich die Zugabe der Schichtsilikatfüllstoffe beispielsweise auf Kristallisationseigenschaften, Mobilität der Polymerketten zwischen den Silikatschichten, Vulkanisationseigenschaften und bei Verwendung von Blends auf die Phasenmorphologie auswirkt. Dabei spielen Faktoren wie die Verarbeitungsbedingungen, das Molekulargewicht der Matrix, der Füllstoffanteil, der Typ des verwendeten oberflächenaktiven Kationenaustauschmittels und auch die Zugabe von Compatibilizern wie Maleinsäureanhydrid eine entscheidende Rolle [3,5,22,28–31]. Aktuelle Veröffentlichungen von *Modesti et al.* [32] sowie *Hong et al.* [33] befassen sich mit dem Einfluss der Verarbeitungsbedingungen beim Extrudieren (hier Temperatur und Fördergeschwindigkeit) auf ausgewählte Eigenschaften von PP-Nanocompositen. In [32] wurde untersucht, ob und wie sich mit den Verarbeitungsbedingungen thermische Eigenschaften und das Verhalten unter dynamisch-mechanischer Beanspruchung ändern. Dabei wurde festgestellt, dass nicht alle untersuchten Größen sensitiv auf Änderungen der Verarbeitungsbedingungen reagierten. In [33] wurde demgegenüber hauptsächlich die Charakterisierung struktureller Größen und der mechanischen Eigenschaften beschrieben.

Die Auswertung der Literatur zeigt, dass mittlerweile eine sehr große Vielfalt an Untersuchungen auf dem Gebiet der polymeren Nanocomposite existiert. In der jüngsten Vergangenheit sind zahlreiche Studien zum Einfluss der Herstellungsmethode auf die resultierenden Eigenschaften der Materialien und zum Einfluss der chemischen Modifizierung der Füllstoffe zur Realisierung einer (besseren) Anbindung an verschiedene polymere Matrices und auch zum thermischen Verhalten von polymeren Nanocompositen durchgeführt und publiziert worden. Letztere haben eine besondere ökologische und wirtschaftliche Bedeutung, da toxisch wirkende Flammschutzmittel durch nanodisperse Schichtsilikate als natürliche Alternative ersetzt werden können. Auch für den Einsatz im Automobilbau sind Materialien mit guten mechanischen Eigenschaften notwendig, die unter Temperatureinfluss möglichst formstabil und gleichzeitig leicht sind. Hier bieten die polymeren Nanocomposite eine gute Alternative [33].

Für Konstruktionswerkstoffe wie Polyamid sind neben dem thermischen Eigenschaftsprofil die mechanischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung. Jedoch wurden in der verfügbaren

[28] Chow, W. S., Mohd Ishak, Z. A., Karger-Kocsis, J., Apostolov, A. A., Ishiaku, U. S.:
Polymer 44 (2003) 7427–7440

[29] Dennis, H. R., Hunter, D. L., Chang, D., Kim, S., White, J. L., Cho, J. W., Paul, D. R.:
Polymer 42 (2001) 9513–9522

[30] Zheng, H., Zhang, Y., Peng, Z., Zhang, Y.: Polymer Testing 23 (2004) 217–223

[31] Kader, M. A., Nah, C: Polymer 45 (2004) 2237–2247

[32] Modesti, M., Lorenzetti, A., Bon, D., Besco, S.: Polym. Degrad. Stab. 91 (2006) 672–680

[33] Hong, C. H., Lee, Y. B., Bae, J. W., Jho, J. Y., Nam, B. U.: J. Appl. Polym. Sci. 98 (2005)
427–433

Literatur keine Veröffentlichungen gefunden, die umfassende Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie der Struktur oder auch den Herstellungsbedingungen beschreiben. Die dokumentierte Quantifizierung der mechanischen Eigenschaften erfolgte zudem fast ausschließlich mit Hilfe des konventionellen Zugversuches. Bruchmechanische Untersuchungen zur Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen (z.B. Einfluss des Exfolierungsgrades eines Füllstoffes mit Schichtstruktur auf mechanische Eigenschaften) für polymere Nanocomposite sind dem Antragsteller nur wenige bekannt. Als Beispiele können [5,34] angeführt werden, wobei aber die Möglichkeiten eines strukturbegründeten Werkstoffdesigns der Materialien nicht genutzt werden. Die Tatsache, dass neuartige Werkstoffe wie polymere Nanocomposite fast ausschließlich hinsichtlich ihres Festigkeits- bzw. Steifigkeitsniveaus untersucht wurden, stellt ein Defizit dar, denn die Zähigkeitseigenschaften haben für sehr viele Anwendungsfelder eine einsatzrelevante Bedeutung. Desweiteren sind bruchmechanische Materialkennwerte als sensitive Indikatoren für strukturelle Änderungen bekannt und können für eine Werkstoffoptimierung eingesetzt werden. Auch die Studie zum Bruchverhalten von PP/MMT-Nanocompositen von *Chen* [5] weist auf diese wissenschaftlichen Erkenntnisdefizite ausdrücklich hin.

2.2 Eigene Vorarbeiten

Ein wesentlicher Schwerpunkt der eigenen Vorarbeiten liegt auf dem Gebiet der Anwendung und Weiterentwicklung experimenteller Methoden der Bruchmechanik unter statischer und schlagartiger Beanspruchung zur Bewertung der Zähigkeit von polymeren Materialien. Mit der Bearbeitung eines von der DFG geförderten Projektes konnten diese Methoden erfolgreich auch für elastomere Materialien angewendet werden [E35–E37]. Bei der differenzierten Erfassung der Kinetik des Deformationsprozesses weisen Erkenntnisse in [E38–E40] darauf hin, dass eine einparametrische Beschreibung des Bruchvorganges nicht ausreichend ist. Es wird eine mehrparametrische Beschreibung vorgeschlagen, die sich aus Risszähigkeitskenngrößen als Widerstand gegenüber instabiler und stabiler Rissinitiierung bzw. -ausbreitung zusammensetzt. Die bruchmechanische

[34] Kinloch, A. J., Taylor, A. C.: *J. Mat. Sci. Lett.* 22 (2003) 1439–1441

[E35] Grellmann, W., Reincke, K.: *Materialprüfung* 46 (2004) 4, 168–175

[E36] Reincke, K., Grellmann, W., Lach, R., Heinrich, G.: *Macromol. Mat. Eng.*, 288 (2003) 181–189

[E37] Reincke, K., Heinrich, G., Grellmann, W.: *Rubb. Chem. Techn.* 77/4 (2004) 662–677

[E38] Grellmann, W., Seidler, S. (Eds.): *Deformation and Fracture Behaviour of Polymers*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2001

[E39] Lach, R., Adhikari, R., Weidisch, R., Trinh Anh Huy, Michler, G.H., Grellmann, W., Knoll, K.: *J. Mat. Sci.* 39 (2004) 1283–1295

[E40] Grellmann, W., Lach, R., Michler, G. H., Knoll, K.: *Werkstoffprüfung 2004*, Verlag Werkstoff-Informationsgesellschaft mbH Frankfurt, Tagungsband *Werkstoffprüfung 2004*, Neu-Ulm, 25.–26.11.2004, S. 327–332

Materialcharakterisierung hat sich zur Aufstellung von Morphologie-Eigenschafts-Korrelationen für thermoplastische Kunststoffe und auch Elastomere bewährt, wobei nachgewiesen wurde, dass sich Änderungen der Morphologie wesentlich stärker auf das Rissausbreitungsverhalten und damit verbunden auf das Energiedissipationsvermögen auswirken als auf das Rissinitiierungsverhalten [E41]. Methodisch wertvolle Ergebnisse liegen jedoch bisher nur für Polyethylen (PE) vor. Für diesen Werkstoff wurden umfangreiche Strukturuntersuchungen und bruchmechanische Untersuchungen durchgeführt und es wurden Zusammenhänge zwischen Molekulargewicht, Tie-Moleküldichte, Langperiode und den makroskopischen bruchmechanischen Eigenschaften gefunden [E42]. Voraussetzung für die Anwendung bruchmechanischer Kenngrößen ist ihre Geometrie-unabhängigkeit. Hierzu wurde eine Reihe von Veröffentlichungen publiziert [E38,E43]. Untersuchungen zum Einfluss der Prüfkörpergeometrie auf bruchmechanische Kennwerte von Elastomeren wurden unter anderem im Rahmen eines von 2001 bis 2004 von der DFG geförderten Projektes durchgeführt. Ein Gegenstand der Untersuchungen waren Naturkautschuk-Vulkanisate, die mit dem organisch modifizierten Schichtsilikatfüllstoff Nanofil[®] in unterschiedlichen Anteilen verstärkt wurden (siehe TEM-Aufnahmen in Abb. 1). Es wurde gezeigt, dass bei quasistatischer Beanspruchung mit einer Prüfkörperdicke von 6 mm für diese Materialien geometrieunabhängige bruchmechanische Kennwerte ermittelt werden können.

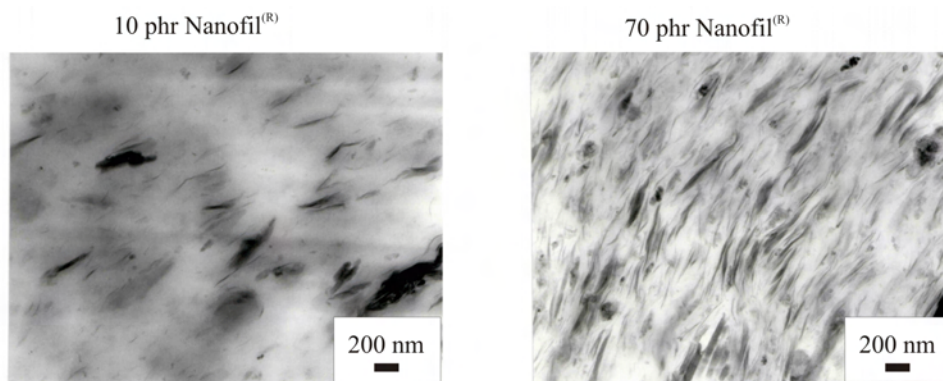


Abb. 1: TEM-Aufnahmen schichtsilikatverstärkter Naturkautschuk-Vulkanisate, Füllstoffanteil 10 bzw. 70 phr

Ein weiteres Projekt hat gezeigt, dass zur Bewertung der mechanischen Eigenschaften (Härte und Steifigkeit) und des Rissausbreitungsverhaltens (Bruchzähigkeit) von spröden polymeren Nanocompositen Härteeindrucktechniken geeignet sind. Es wurden amorphe, hochtransparente

[E41] Seidler, S.: Anwendung des Rißwiderstandskonzeptes zur Ermittlung strukturbezogener bruchmechanischer Werkstoffkenngrößen bei dynamischer Beanspruchung. VDI-Reihe 18: Mechanik/Bruchmechanik, Nr. 231, VDI-Verlag Düsseldorf, 1998

[E42] Beerbaum, H., Grellmann, W.: In Williams, J. G., Pavan, A. (Eds): Fracture of Polymers, Composites and Adhesives.ESIS Publication 27, Elsevier Science Ltd, 2000

[E43] Grellmann, W., Lach, R., Seidler, S.: International Journal of Fracture, Letters in Fracture and Micromechanics, 118 (1) (2002), L9–L14

Nanocomposite (NC)

PMMA/SiO₂-Verbunde untersucht, die bis zu 20 M.-% kugelförmige SiO₂-Nanoteilchen (Durchmesser: 26 nm) enthielten [E44]. Eine Besonderheit dieser Nanocomposite ist im Vergleich zu herkömmlichen mikroskaligen Verbundmaterialien der hohe Volumenanteil des Materials, das in der Grenzschicht gebunden ist. Bei einem bestimmten Füllstoffanteil (der sog. Perkolationschwelle) entstehen Verbindungen zwischen den Grenzschichten um die einzelnen Teilchen. Dies bewirkt eine Versprödung des Materials, da die Verformungsfähigkeit stark herabgesetzt ist und kaum noch Materialvolumen für energiedissipative Prozesse zur Verfügung steht. Diese Tatsache äußert sich in einer Verringerung der Zähigkeitskennwerte. Bei den untersuchten PMMA/SiO₂-Nanocompositen wurde die Perkolation des Grenzschichtmaterials mit einer Grenzschichtdicke von 9 nm bei 20 M.-% SiO₂ beobachtet. Es wurde weiterhin festgestellt, dass die Bruchzähigkeit stark durch die Materialstruktur beeinflusst wird.

Weitere Untersuchungen in der Arbeitsgruppe des Antragstellers beschäftigten sich mit nanostrukturierten SB-Blockcopolymeren auf der Basis von Styrol (S) und Butadien (B) mit unterschiedlicher molekularer Architektur bei gleicher chemischer Zusammensetzung. Das mögliche Spektrum der mechanischen Eigenschaften dieser Materialien reicht von thermoplastisch-sprödem bis zu gummiartig-hochduktilen Verhalten. Der Übergang vom spröden zum zähen Werkstoffverhalten ist dabei mit dem strukturellen Übergang von einer hoch geordneten lamellaren Struktur zu einer ungeordneten Domänenstruktur verbunden, der zu einem Wechsel des Deformationsmechanismus führt [E45–,E46,E47].

Im Ergebnis der Studien konnte unter anderem festgestellt werden, dass eine gezielte Änderung der molekularen Struktur und/oder der Mischungsbestandteile über die sich verändernde Ausprägung der Nanophasenseparation die definierte Einstellung der mechanischen Eigenschaften und des Bruchverhaltens ermöglicht. Gleichzeitig sind diese Materialien transparent, was für diverse Anwendungen von Bedeutung ist.

Ein Schwerpunkt der eigenen Vorarbeiten liegt weiterhin auf dem Gebiet der methodischen Anwendung und Weiterentwicklung hybrider Methoden der Kunststoffdiagnostik, deren Ziel die vertiefte Bewertung des Deformations- und Schädigungsverhaltens von polymeren Materialien ist. Durchgeführte Arbeiten beziehen sich auf den quasistatischen Zugversuch als konventionelle

[E44] Lach, R., Kim, G.M., Michler, G.H., Grellmann, W., Albrecht, K.: *Macromol. Mater. Eng.* 2006, in press

[E45] Adhikari, R., Lach, R., Michler, G. H., Weidisch, R., Knoll, K.: *Macromol. Mater. Eng.* 288 (2003) 432–439

[E46] Adhikari, R., Lach, R., Michler, G. H., Weidisch, R., Grellmann, W., Knoll, K.: *Polymer* 43 (2002) 1943–1947

[E47] Lach, R., Adhikari, R., Weidisch, R., Huy, T. A., Michler, G. H., Grellmann, W., Knoll, K.: *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 1283–1295

Methode der zerstörenden Werkstoffprüfung gekoppelt mit der Laserextensometrie, der Schallemissionsanalyse oder auch der Thermografie. Unter Anwendung der mechanischen Heterogenität H_e , die mit Hilfe der Laserextensometrie ermittelt werden kann, wurde gezeigt, dass Änderungen im Einsatzverhalten der untersuchten Werkstoffe durch lokale Deformationsmechanismen hervorgerufen werden. Die Untersuchungen trugen zur Aufklärung der Schädigungskinetik und versagensrelevanter Deformationsmechanismen von thermoplastischen Kurzfaserverbunden bei und es wurden Zusammenhänge zwischen Faserorientierung, Herstellungs- und Verarbeitungsbedingungen, Fasergehalt, Faser-Matrix-Wechselwirkungen sowie medial bedingter Umlagerungsprozesse und dem lokalen Deformationsverhalten gefunden [E38,E48,E49].

3 Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Die gezielte Charakterisierung nanostrukturierter Materialien erfordert die Erfassung von strukturbedingten Einflussgrößen. Zur Aufstellung quantitativer Morphologie-Eigenschaftskorrelationen haben sich bruchmechanische Bewertungsmethoden bewährt. In dem beantragten Projekt sollen geometrieunabhängige bruchmechanische Kenngrößen zur Optimierung von Festigkeit, Steifigkeit und Zähigkeit von Nanocompositen mit elastomerer und thermoplastischer Matrix eingesetzt werden. Als nanoskalige, verstärkende Füllstoffe werden hauptsächlich neuartige Schichtstruktur-Füllstoffe (natürliche und synthetische Tonerden) sowie herkömmliche Füllstoffe wie Ruß oder gefällte Kieselsäure eingesetzt. Insbesondere sollen im Ergebnis systematischer Untersuchungen Zusammenhänge zwischen dem herstellungsbedingten Grad der Exfolierung und thermischen und physikalischen Eigenschaften dargestellt werden. Die bruchmechanische Charakterisierung der Zähigkeitseigenschaften spielt hierbei eine besondere Rolle, da sich bruchmechanische Kennwerte als äußerst sensitive Indikatoren für Strukturänderungen erwiesen haben. Hier sollen die in der Arbeitsgruppe des Antragstellers gesammelten Erfahrungen bei der Anwendung verschiedener Methoden der technischen Bruchmechanik genutzt werden, um einen Beitrag bei der Beantwortung der offenen Fragen hinsichtlich der Beschreibung des Zähigkeitsverhaltens von nanoskalig gefüllten Polymeren zu leisten. Dabei werden unter Nutzung schlagartiger bruchmechanischer Prüfverfahren (instrumentierter Kerbschlagbiege- und

[E48] Bierögel, C., Fahnert, T., Lach, R., Grellmann, W.: In: Buchholz, O. W., Geisler, S. (Hrsg.): Herausforderung durch den industriellen Fortschritt – Tagungsband Werkstoffprüfung 2003, Verlag Stahleisen GmbH Düsseldorf 2003, 322–328

[E49] Bierögel, C., Fahnert, T., Lach, R., Grellmann, W.: In: Frenz, H. und Wehrstedt, A. (Hrsg.): Kennwertermittlung für die Praxis – Tagungsband Werkstoffprüfung 2002. Wiley-VCH Weinheim 2003, 334–339

Nanocomposite (NC)

Kerbschlagzugversuch) und quasistatischer bruchmechanischer Prüfverfahren (In-Situ-Methoden zur Ermittlung von Risswiderstandskurven) verschiedene Risszähigkeitskennwerte wie

- J-Werte als Widerstand gegen instabile Rissausbreitung J_d oder J_{Id}^{ST} ,
- Rissinitiierungswerte J_i ,
- Rissausbreitungskennwerte T_J oder JT_J

ermittelt, welche zur Beschreibung des Einflusses der Morphologie auf das Deformations- und Bruchverhalten geeignet sind.

Neben bruchmechanischen Kennwerten als einer Grundlage für die Aufstellung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen liefert die Anwendung hybrider Methoden der Kunststoffdiagnostik (Beispiele: Kopplung Zugversuch/Laserextensometrie oder Kerbschlagbiegeversuch/Schallemissionsanalyse) Möglichkeiten zur Identifikation von Mikrodeformationsprozessen und zur Aufklärung der Kinetik der Risseinleitung und -ausbreitung. Die mittels Röntgenuntersuchungen, mikroskopischen Methoden, mechanischer Spektroskopie und thermischen Analyseverfahren durchzuführenden Strukturuntersuchungen werden eine umfassende Charakterisierung der Morphologie der Materialien erlauben und somit die Voraussetzung schaffen, quantitative Zusammenhänge zwischen der mikroskopischen Struktur und den makroskopischen Eigenschaften zu erfassen. Das Ziel der Strukturuntersuchungen besteht in der qualitativen und quantitativen Bewertung teilweise herstellungsbedingter mikro- und nanostruktureller Einflussgrößen wie Füllstofftyp bzw. Modifizierungsmittel, Verteilung des Füllstoffes in der Polymermatrix, Ankopplung des Polymers an den Füllstoff und insbesondere Interkalierungs- und Exfolierungsgrad der Schichtfüllstoffe. Im Einzelnen werden folgende Verfahren angewendet:

- Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS),
- Rasterelektronenmikroskopie (REM),
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM),
- Rasterkraftmikroskopie (AFM),
- dynamisch-mechanische Analyse (DMA),
- Differential Scanning Calorimetry (DSC), thermogravimetrische Analyse (TGA).

Im Ergebnis der Untersuchungen sollen Aussagen getroffen werden über in Polymeren einsetzbare Schichtfüllstoffe, ihre Modifizierung sowie die Verarbeitung der Compounds wobei verbesserte Eigenschaften der resultierenden Materialien, insbesondere ein ausgewogenes Festigkeits-Steifigkeits-Zähigkeits-Verhältnis, erzielt werden sollen. Die angestrebten Ergebnisse sollen den Erkenntnisstand auf dem Gebiet der Kunststoffdiagnostik erweitern. Es wird davon ausgegangen, dass dabei ein entscheidender Beitrag auf dem Gebiet der Kunststoffentwicklung geleistet werden kann, wobei sich das zu erarbeitende Wissen auch auf andere Materialsysteme übertragen lassen

wird. Somit bestehen Möglichkeiten eines Wissens- und Technologietransfers, die sich durch das Institut für Werkstoffwissenschaft wissenschaftlich und auch ökonomisch verwerten lassen.

3.2 Arbeitsprogramm

Theoretische Grundlagen/Literaturanalyse

Unter Auswertung der Literatur soll die Erarbeitung theoretischer Zusammenhänge zwischen mechanischen und thermischen Eigenschaften sowie dem Deformations- und Bruchverhalten und mikro- und nanostrukturellen Parametern (z.B. Interkalations-, Exfolierungs- und Dispersionsgrad des Füllstoffes) unter Beachtung folgender Gesichtspunkten erfolgen:

- Verwendung von nanoskaligen Füllstoffen in polymeren Matrices; Herausarbeitung der neuesten Trends bei der Herstellung polymerer Nanocomposite,
- Strukturausbildung in Polymer-Nanocompositen mit zugehörigen Einflussfaktoren wie Molekulargewicht, Viskosität, Polarität usw.,
- Einflussgrößen auf den Exfolierungsgrad des Füllstoffes (Verarbeitungsbedingungen, Kationenaustauschmittel usw.); Einfluss des Grades der Interkalation, Exfolierung und Dispersion der Füllstoffe auf die physikalischen Eigenschaften,
- bruchmechanische Untersuchungen thermoplastischer und elastomerer Polymer-Nanocomposite; Aufklärung von Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsprozessen sowie mikromechanischen Prozessen bei der Verwendung von nanoskaligen Schichtsilikatfüllstoffen,
- Einfluss der Temperatur und der Geschwindigkeit auf bruchmechanische Eigenschaften,
- Struktur-Eigenschafts-Korrelationen in nanoskalig gefüllten Polymeren.

Materialien

Es kommen zunächst ein thermoplastisches (PP) und ein elastomeres (EPDM) Modellsystem zum Einsatz, denen jeweils verstärkende nanoskalige Füllstoffe in unterschiedlichen Mengenanteilen zugegeben werden. Als Füllstoffe sind vorerst nanodisperses Schichtsilikat, LDH, gefällte Kieselsäure, Ruß sowie auch Gemische aus den neuartigen und den herkömmlichen Füllstoffen (Kieselsäure/Schichtsilikat oder Ruß/Schichtsilikat) vorgesehen. Weiterhin wird ein thermoplastisches PP-System untersucht, dem sowohl EPR zur Zähigkeitserhöhung als auch nanodisperses Schichtsilikat zur Erhöhung der Festigkeit und Steifigkeit zugegeben werden. Aufgrund der im Rahmen der Literaturanalyse erzielten Ergebnisse soll zudem ein weiteres vielversprechendes Materialsystem zur Untersuchung ausgewählt werden. Für die zu untersuchenden Nanocomposite ist zunächst eine Grundcharakterisierung vorgesehen, die konventionelle Zugversuche, konventionelle Kerbschlagbiege- und Kerbschlagzugversuche, Härtemessungen umfassen soll.

Nanocomposite (NC)

Untersuchungen zur Ermittlung des mechanischen und bruchmechanischen Eigenschaftsprofils

Da die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Eigenschaften von Polymeren von großer anwendungstechnischer Bedeutung ist, werden neben der mechanischen Grundcharakterisierung und der bruchmechanischen Bewertung auch Untersuchungen zur Zeitabhängigkeit des Werkstoffverhaltens mittels dynamisch-mechanischer Analyse durchgeführt. Anhand der Ergebnisse dieser Untersuchungen können dann beispielsweise auch Aussagen zum Einfluss struktureller Änderungen auf die Glasübergangstemperatur getroffen werden.

Die bruchmechanische Charakterisierung der Materialien soll sowohl quasistatisch als auch schlagartig erfolgen. Zur Bewertung der Risszähigkeitseigenschaften als Widerstand gegen instabile Rissausbreitung bei schlagartiger Beanspruchung (Geschwindigkeitsbereich von 1 bis ca. 3,7 m/s) wird je nach experimenteller Durchführbarkeit entweder der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch (IKBV) oder der instrumentierte Kerbschlagzugversuch (IKZV) angewendet. Für thermoplastische Nanocomposite liefert außerdem die Anwendung des IKBV und der Stopp-Block-Technik Risswiderstands(R)-Kurven und damit Kennwerte, die das stabile Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten quantifizieren. Zur Festlegung anwendungsrelevanter Einsatzgrenzen wird der instrumentierte Kerbschlagbiegeversuch für die thermoplastischen Nanocomposite auch dazu genutzt, die Zähigkeitseigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur zu charakterisieren und im Ergebnis Spröd-Zäh-Übergangstemperaturen zu bestimmen.

Zur Charakterisierung der Risszähigkeitseigenschaften unter quasistatischer Beanspruchung werden quasistatische In-Situ-Bruchmechanik-Versuche durchgeführt. Das Ziel dieser Versuche ist die Ermittlung von physikalischen Rissinitiierungswerten durch Beobachtung der Kerbspitze sowie die Aufzeichnung von R-Kurven in Einprobentechnik. Die Ergebnisse werden zur Aufklärung der Rissausbreitungskinetik und ablaufender Mikrodeformationsprozesse in den untersuchten Materialien herangezogen. In-Situ-Versuche bedeuten in diesem Zusammenhang, dass während des Verformungsvorganges des Prüfkörpers sämtliche für die Erstellung einer R-Kurve notwendigen Daten aufgezeichnet werden. Dieses umfasst die Registrierung des Kraft-Verformungs-Verlaufes sowie die Online-Aufzeichnung der Schädigungsgrößen stabile Rissverlängerung bzw. Rissöffnung, wobei ein in der Arbeitsgruppe des Antragstellers zur Verfügung stehendes Messsystem „StrainMaster“ bzw. „Optical Crack Tracer“ der Fa. LaVision Anwendung finden wird. Für ausgewählte Materialien sollen vertiefende In-situ-Untersuchungen zur Kinetik der Rissausbreitung durchgeführt werden. Dazu wird ein an der TU Wien (Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie) verfügbares Messsystem, bestehend aus einer Universalprüfmaschine mit

Nanocomposite (NC)

adaptiertem Stereomikroskop inklusive Videorissaufzeichnung angewendet. Dieses System ermöglicht die Beobachtung des sich ausbreitenden Risses in höherer Vergrößerung, so dass Aussagen zur Rissausbreitungskinetik und auch zu mikromechanischen Deformationsmechanismen möglich sind.

Strukturuntersuchungen

Einen wesentlichen Bestandteil der Strukturuntersuchungen bildet die Anwendung der Röntgendiffraktometrie (XRD) auf der Basis der Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) mit deren Hilfe es möglich ist, die exakten Abstände der Silikatschichten und damit den die Eigenschaften bestimmenden Interkalations- und Exfolierungsgrad zu ermitteln. Diese Untersuchungen werden dabei in Kooperation mit der Professur „Heterogene Polymere“ (Prof. Dr. J. Kreßler) durchgeführt, wo die zur Durchführung der Röntgenstreuanalyse notwendige apparative Ausstattung vorhanden ist (Röntgenfeinstrukturanlage XRD 3000 PTS, Diffraktometer für Pulver, Textur- und Spannungsmessungen; Röntgendiffraktometer URD 63; Röntgenkleinwinkelstreuapparat (Kratky-Kompaktkamera)). Ergänzend dazu sollen mikroskopische Methoden (REM, TEM, AFM) zur qualitativen und quantitativen Beurteilung der Füllstoffverteilung, des Exfolierungsgrades und der möglichen Phasenmorphologie herangezogen werden. Zur Aufklärung von mikromechanischen Prozessen sind licht- und elektronenmikroskopische mikrofraktografische Untersuchungen vorgesehen, die für eine umfassende Zähigkeitscharakterisierung notwendig sind.

Untersuchungen der thermischen Eigenschaften

Die Differential Scanning Calorimetry (DSC) wird angewendet, um strukturell bedingte Änderungen der Glasübergangstemperatur und des Kristallisationsverhaltens detektieren zu können. Hinsichtlich der Bewertung der Wirksamkeit von Füllstoffen zur Erhöhung der Oxidationsstabilität werden Untersuchungen mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) durchgeführt. Dabei werden Masseänderungen der Probe in Abhängigkeit von der Temperatur erfasst, welche als Folge von Verdampfungs- und Zersetzungsprozessen auftreten. Durch die Kopplung von thermogravimetrischen Untersuchungen mit der Massenspektroskopie ist es weiterhin möglich, die entstandenen Substanzen zu detektieren und einem Masseverlust zuzuordnen. Die mit Massenspektroskopie gekoppelten TGA-Untersuchungen werden in Kooperation mit der TU Wien, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnologie (Frau Prof. Dr. S. Seidler) durchgeführt.

Ein weiteres anzuwendendes Verfahren zur umfassenden Charakterisierung der thermomechanischen Eigenschaften ist die Charakterisierung der Wärmeformbeständigkeit, die einen sehr wichtigen anwendungstechnischen Aspekt hat. Dazu wird für die Werkstoffe die

Nanocomposite (NC)

Wärmeformbeständigkeitstemperatur HDT (Heat Distorsion Temperature) ermittelt. Die Ergebnisse der verschiedenen thermischen/thermomechanischen Untersuchungen sollen mit den Ergebnissen der Strukturuntersuchungen in Verbindung gebracht werden und so die Diskussion des Einflusses verschiedener Füllstoffe und/oder Füllstoffanteile und der damit verbundenen Strukturausprägung auf die thermischen Eigenschaften ermöglichen.

Aufarbeitung der Ergebnisse und Publikationen, Erstellung von Arbeits- und Abschlussbericht

Mit den Ergebnissen der Strukturanalyse, der bruchmechanischen Untersuchungen sowie der Untersuchungen zum thermischen Verhalten soll die Aufstellung von quantitativen Struktur-Eigenschafts-Korrelationen erfolgen. Dabei sollen Zusammenhänge aufgezeigt werden zwischen den ermittelten Werkstoffkennwerten und der Mikro- und Nanostruktur. Dabei soll dem Exfolierungsgrad eine besondere Bedeutung zukommen. Weiterhin sollen die Ergebnisse einen Beitrag leisten zur Modellierung der Zähigkeitseigenschaften in derartigen polymeren Nanocompositen und als Voraussetzung für die industrielle Nutzung soll die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere Polymersysteme überprüft werden. Neben der Publikation von Teilergebnissen dieser Arbeit in Vorträgen und Postern ist auch eine entsprechende Veröffentlichung in Fachzeitschriften vorgesehen.

4.4 Reisen

Technische Universität Wien, Institut für Werkstoffkunde
und Materialprüfung; Leibniz-Institut für
Polymerforschung e.V., Dresden

1.200 €

Summe 4.4

1.200 €

4.5 Publikationskosten

Entfällt

4.6 Sonstige Kosten

Nutzung der Versuchsanlage zur Durchführung
der In-Situ-Zugversuche am Institut für Werkstoffkunde
und Materialprüfung an der TU Wien

3.000 €

Summe 4.6.

3.000 €

5 Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

- Prof. Dr.rer.nat. habil. Wolfgang Grellmann (Antragsteller, Leiter der Professur „Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
- Dr.-Ing. Katrin Reincke (wissenschaftliche Mitarbeiterin der Professur Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung)
- Andrea Monami (Doktorandin im Projekt)
- Malwine Sachse, Ramona Schreier (technische Mitarbeiter)

Es ist beabsichtigt, im Rahmen des Projektes auch Projekt- bzw. Master- oder Diplomarbeiten durch Studenten durchzuführen.

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

- Prof. Dr.rer.nat. habil. Jörg Kreßler (Professur „Heterogene Polymere“ an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg): Zusammenarbeit in Bezug auf die Durchführung der Röntgenstreuunganalyse
- Prof. Dr.rer.nat. habil. Gert Heinrich (Professur “Polymere Werkstoffe” an der Technischen Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaften und Leiter des Teilinstitutes für Polymerwerkstoffe am Leibniz-Institut für Polymerforschung e.V. Dresden): Zusammenarbeit in Bezug auf Werkstoffentwicklung, Modifizierung, Prüfkörperherstellung

- Prof. Dr.-Ing. habil. Sabine Seidler (Lehrstuhl „Nichtmetallische Werkstoffe“ an der TU Wien): Zusammenarbeit in Bezug auf die In-Situ-Ermittlung des Risswiderstandsverhaltens und des thermischen Verhaltens (siehe Arbeitsprogramm)

5.3 Arbeiten im Ausland und Kooperation mit ausländischen Partnern

Im Rahmen des beantragten Forschungsprojektes sollen In-situ-Untersuchungen zum stabilen Rissinitiierungs- und Rissausbreitungsverhalten in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr.-Ing. habil. Sabine Seidler (Lehrstuhl „Nichtmetallische Werkstoffe“ an der TU Wien) erfolgen, zu der seit Jahren ein sehr enger Kontakt besteht. Es ist ein mehrwöchiger Forschungsaufenthalt (ca. 6–8 Wochen) des Projektbearbeiters an der TU Wien vorgesehen. Die technischen Voraussetzungen für die Durchführung dieser hybriden Untersuchungsmethode sind nur in der Arbeitsgruppe von Frau Prof. Seidler gegeben, in der eine Universalprüfmaschine zur Verfügung steht, die mit einem Stereomikroskop gekoppelt ist. Desweiteren sind bei Bedarf thermische Untersuchungen gekoppelt mit massenspektroskopischen Messungen durchzuführen, wobei die technischen Voraussetzungen ebenfalls in der Arbeitsgruppe gegeben sind.

5.4 Apparative Ausstattung

Das Institut für Werkstoffwissenschaft (Leiter Prof. Dr.-Ing. habil. H.-J. Radusch) und das Institut für Polymerwerkstoffe e.V. (Vorstandsvorsitz Prof. Dr.rer.nat. habil. G. H. Michler) an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg verfügen über ein von der BAM-Begutachtungsstelle (BBS) durch das Deutsche Akkreditierungssystem Prüfwesen (DAP) akkreditiertes Prüflaboratorium „Mechanische Prüfung von Kunststoffen“ (Leiter Prof. Dr.rer.nat. habil. W. Grellmann) und die für das Vorhaben erforderliche nachfolgend aufgeführte Ausrüstung (gesamte gerätetechnische Ausstattung siehe: <http://www2.iw.uni-halle.de/ww/equip2.html>).

- *Zähigkeitsprüfgeräte* – 2 Gerätesysteme „Instrumentiertes Pendelschlagwerk-4J Kerbschlagbiegeversuch“ (Zubehör: Kerbeinbringungsgeräte, Risswiderstandskurven-Messtechnik), Gerätesystem „Instrumentiertes Pendelschlagwerk 4–25J Kerbschlagzugversuch“, Gerätesystem „Instrumentierte Fallprüfung“ (mit integrierter Temperierkammer, Folien-, Platten- und Dreipunktbiegetechnik, maximale Prüfgeschwindigkeit 20 m/s), konventionelle Pendelschlagwerke PSW 4 und PSW 15 (4 J bzw. 15 J Arbeitsinhalt) für Charpy-, Izod- und Schlagzuprüfung
- *Festigkeitsprüfanlagen* – Elektromechanische Werkstoffprüfmaschinen: ZWICK Z020 (Maximallast: 20 kN, Prüfgeschwindigkeit: bis 1000 mm/min, Zusatzeinrichtungen: Multisens-

Nanocomposite (NC)

Wegaufnehmer, Längs-Quer-Laserextensometer, Laser-Multiscanner, Bruchmechanik-Zubehör, LaVision StrainMaster-System f. Dehnfeldanalyse), ZWICKI (Maximallast: 2,5 kN), INSTRON 4507 (Maximallast: 200 kN, Prüfungsgeschwindigkeit: bis 500 mm/min, Prüfungstemperatur: -70°C bis +350°C, Zusatzeinrichtungen: Laserextensometer, Composite-Prüftechnik, Bruchmechanik-Zubehör (Laser-Doppelscanner, COD-Technik, Mixed-Mode), Langwegaufnehmer, Querdehnungs-Messtechnik), Mikrozugprüfeinrichtung WAZAU; Servohydraulische Werkstoffprüfmaschine: INSTRON 8501 (Maximallast: 100 kN Prüfungstemperatur: -70°C bis +350°C, Zusatzeinrichtungen: Composite-Prüftechnik, Bruchmechanik-Zubehör (COD-Technik, Mixed Mode), Medienprüfkammer)

- *Härteprüfgeräte* – Registrierende Mikrohärtprüfgeräte FISCHERSCOPE H 100c (Vickers-, Knoop-, Berkovich- und Kugelindenter, Mikrohärt: 0,4 bis 1000 mN, Messmikroskop), Makrohärtetester, Kugeldruckhärtetester, Shore-Härtetester ZWICK 3150

Im Rahmen des Forschungsvorhabens werden weitere am Institut für Werkstoffwissenschaft und bei den Kooperationspartnern vorhandene wissenschaftliche Geräte genutzt.

6 Einbettung in die Struktur des Clusters

– *Innerhalb des Research Topics „Nanocomposite“*

- NC2: Prof. Dr. Goerg Hannes Michler (MLU Halle): Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Strukturuntersuchungen mittels mikroskopischer Methoden und der Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften
- NC3: Prof. Dr.-Ing. Hans-Joachim Radusch (MLU Halle): Zusammenarbeit auf dem Gebiet der thermoanalytischen Werkstoffcharakterisierung, der Werkstoffherstellung und der Aufklärung des Zusammenhangs zwischen Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften

– *Innerhalb des Clusters*

- SN5: Prof. Dr. Jörg Kreßler (MLU Halle): Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Strukturuntersuchungen mittels röntgenografischer Methoden und der Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Struktur und Eigenschaften

7 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kulturministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8 Unterschriften

Prof. Dr.rer.nat. habil. W. Grellmann

Dr.-Ing. K. Reincke

Halle, den 1. Februar 2006

Teilprojekt NC2

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

Projektleiter:

Goerg H. Michler,
Reinhold Godehardt

Fachbereich Physik der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1. Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1. Antragsteller

Name:	Goerg H. Michler, Prof. Dr.
Dienststellung:	Universitätsprofessor
Geburtsdatum:	19.05.1945
Nationalität:	deutsch
Institut:	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, Professor für Allgemeine Werkstoffwissenschaften
Dienstadresse	Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik, 06099 Halle
Telefon:	(03461) 46 2745
Telefax:	(03461) 46 2535
Email:	michler@iw.uni-halle.de
Privatadresse:	Teichstraße 33, 06179 Langenbogen, Tel.: (034601) 24726

Nanocomposite (NC)

Name: Reinhold Godehardt, Dr.
Dienststellung: Wiss. Mitarbeiter
Geburtsdatum: 28.06.1951
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik,
Arbeitsgruppe von Prof. G. H. Michler
Dienstadresse: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Physik,
06099 Halle
Telefon: (03461) 46 2562
Telefax: (03461) 46 2535
Email: reinhold.godehardt@iw.uni-halle.de
Privatadresse: Friedrich-Ebert-Str. 17, 06420 Könnern, Tel.: (034691) 51642

1.2. Thema

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

1.3. Kennwort

Polyethylenblend-CNT-Komposite

1.4. Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Materialwissenschaft, Physik, Makromolekulare Chemie, Nanotechnologie, Nanoskopische Materialcharakterisierung (Elektronenmikroskopie, Rasterkraftmikroskopie, In-situ-Techniken), Polyethylenblends, Kohlenstoff-Nanoröhrchen, Polymernanokomposite

1.5. Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6. Antragszeitraum

01.07.2006 bis 30.06.2008

1.7. Datum der bisherigen Bewilligung

01.07.2005

1.8. Zusammenfassung

Mit dem Ziel, einen positiven Effekt bezüglich der mechanischen Eigenschaften zu erreichen, sollen im beantragten Projekt binäre Polyethylenblends aus Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und Ethylen-Octen-Copolymer (EOC) durch einen geringfügigen Anteil an Kohlenstoff-Nanoröhrchen

(CNT) modifiziert werden. Da HDPE ein Thermoplast mit ausgeprägtem Fließverhalten ist und EOC hingegen typische Elastomereigenschaften aufweist, kann entsprechend dem Gewichtsanteil der Blendkomponenten sowohl das Spannungs-Dehnungs-Verhalten als auch die Morphologie der Blends in gezielter Weise variiert werden. Somit bietet das Probensystem neben seiner Praxisrelevanz die Möglichkeit, in einer großen Variationsbreite die Eigenschaftsmodifizierung durch CNT zu untersuchen. Es ist ein wichtiges Ziel des Projekts, durch Untersuchungen an speziellen Miniaturprüfkörpern mittels unterschiedlicher Methoden die auf nano- und mikroskaliger Ebene wirksamen Mechanismen für die Ausbildung der mechanischen Eigenschaften aufzudecken, und möglichst vom konkreten Materialsystem ausgehend auch allgemeine Aussagen abzuleiten.

2. Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

Kohlenstoff-Nanoröhrchen (Carbon Nanotubes, CNT) wurden schon bald nach ihrer Entdeckung im Jahre 1991 [1] als nanoskalige Füllstoffe für andere Materialklassen interessant, und insbesondere besitzen Verbunde von CNT mit Polymeren ein enormes innovatives Potential. Aufgrund der hervorragenden mechanischen Eigenschaften von CNT (Moduli 200-1000 GPa, Festigkeiten 200-900 MPa) sollte es mit ihnen prinzipiell möglich sein, bereits bei geringen Zusatzmengen eine mechanische Verstärkung der Polymere zu erreichen, ohne die typischen Polymereigenschaften wie einfache Formgebung, Verarbeitung, Oberflächenglanz usw. zu verlieren. Gleichzeitig kann man durch die Leitfähigkeit der CNT antistatisch ausgerüstete oder leitfähige Komposite erreichen, die z.B. für Anwendungen bei der elektrostatischen Lackierung wesentliche Vorteile (Lackeinsparungen, Umweltschutz) erbringen. Somit ist sehr verständlich, dass Polymer/CNT-Komposite von einer Vielzahl von Arbeitsgruppen erforscht werden und dass die Publikation von Untersuchungsergebnissen gerade in den letzten Jahren einen enormen Zuwachs verzeichnete. Einen guten Überblick über den aktuellen Stand der Forschung auf diesem Gebiet lieferte auch die Internationale Konferenz „Carbon Nanotube (CNT) – Polymer Composites“ im September 2005 in Hamburg, die zugleich das Abschlussmeeting des Netzwerks „Carbon Nanotubes for Future Industrial Composites: theoretical potential versus immediate application“ bildete.

Bezüglich der angestrebten Modifizierung der mechanischen Eigenschaften durch Einmischen von CNT in eine Polymermatrix sind allgemein die hohen Erwartungen bisher nicht bestätigt worden, was sich sowohl in den Ergebnissen der aktuellen Literatur als auch in denen der Beiträge zur genannten Tagung widerspiegelt. Probleme, die für das Ausschöpfen des Potentials zur Eigenschaftsverbesserung noch gelöst werden müssen, betreffen insbesondere die gewünscht homogene Ver-

teilung der CNT und eine ausreichend gute Haftung der CNT am Matrixpolymer. Einerseits eröffnen sich Lösungswege für beide Probleme durch den Einsatz geeignet funktionalisierter CNT, die mittlerweile für einige Polymere bereits kommerziell verfügbar sind. Andererseits gewinnen für die Problemlösung neben den integralen Messverfahren zur Eigenschaftsbewertung immer mehr die hochauflösenden Untersuchungstechniken wie Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) an Bedeutung, mit denen die Verteilung und Haftung der CNT sowie ihr Deformationsverhalten direkt begutachtet werden kann. Zur morphologischen Charakterisierung sowohl der CNT-Ausgangsmaterialien als auch der Polymer/CNT-Komposite werden Geräte-, Präparations- und Untersuchungstechniken für TEM-, REM- und AFM-Untersuchungen meistens standardmäßig eingesetzt und von vielen Arbeitsgruppen – oft auch ergänzend zu anderen Untersuchungen – angewendet. Typische Untersuchungsergebnisse für solche TEM-, REM- und AFM-Anwendungen findet man z.B. in [2], wo z.T. auch direkte Vergleichsergebnisse der unterschiedlichen Untersuchungsmethoden präsentiert werden. Auch für die Untersuchung deformierter Materialien werden die hochauflösenden Methoden oft standardmäßig genutzt. Zu nennen ist hier insbesondere die Analyse von Bruchflächen im REM, die häufig zur Bewertung des Deformationsverhaltens der Polymer/CNT-Komposite herangezogen wird. Beispielhaft sei hierfür [3] zitiert, wo neben der REM-Analyse von Bruchflächen auch Mikro-Ramanspektroskopie angewendet wird, um das Deformationsverhalten von Epoxydharz/CNT-Kompositen zu charakterisieren.

Gegenüber den standardmäßigen Morphologieuntersuchungen und Bruchflächenanalysen erfordert das direkte Erfassen von Deformationsverläufen i.a. besondere gerätetechnische Ausrüstungen und meistens auch spezielle Präparationstechniken, so dass solche Untersuchungen auch international auf wenige Arbeitsgruppen beschränkt sind. Durch das Deformieren geeignet fixierter, einzelner CNT mit Hilfe definiert manipulierter AFM-Spitzen konnte nicht nur das CNT-Deformationsverhalten (Biegen, Knicken, Strecken usw.) in AFM-Abbildungen direkt sichtbar gemacht werden [4], sondern es wurden anhand solcher Versuchsergebnisse auch mechanische Kennwerte der CNT ermittelt [5]. Entsprechende Experimente wurden auch mittels der Gerätekombinationen AFM/REM [6,7] und AFM/TEM [8] und an einem TEM mit Dehnhalter [9] durchgeführt. In-situ-Experimente im TEM [10-15] an Polymer/CNT-Kompositen wurden vor allem durchgeführt, um das Deformationsverhalten der CNT im Polymer direkt beobachten und aufzeichnen zu können und insbesondere an Objektbereichen, wo CNTs ein Loch oder kleine Risse überspannen, Aussagen zu den wirksamen Mechanismen (Haftung, Pullout, Schwert-Scheide-Mechanismus u.ä.) zu erhalten. Bei der einfachen Versuchsdurchführung wurde die Deformation im TEM durch gezieltes Erwärmen der Probe mittels Energiezuführung durch den Elektronenstrahl erreicht [10-13], während In-situ-

Nanocomposite (NC)

Dehnversuche unter definierten Bedingungen mit Hilfe spezieller TEM-Dehnhalter durchgeführt wurden [14,15].

Bedenkt man, dass Polyethylene (PE) die mengenmäßig wichtigste Kunststoffklasse darstellen, so ist man erstaunt über die relativ geringe Zahl der – dem Antragsteller bekannten - Publikationen zu PE/CNT-Kompositen [16-24] im Vergleich zu anderen Polymer/CNT-Kompositen. Andererseits ist der Zeitraum von 2003 bis 2005, in dem diese Publikationen erschienen sind, auch ein Indiz für die Aktualität dieses Forschungsgegenstandes. Die Zielstellungen betreffen sowohl die Ermittlung von Perkolkationskonzentrationen für elektrisch leitfähige PE/CNT-Komposite [16,17] als auch die Herstellung von Kompositen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften [17-24] u.a. für biomedizinische Anwendungen [18-21], und auch für die Verbesserung der Flammwidrigkeit z.B. bei Kabelanwendungen wurden Möglichkeiten vorgestellt [24]. Auch die Untersuchungsergebnisse an PE/CNT-Kompositen lassen erkennen, dass durch Einmischen unbehandelter CNT in die Polymermatrix wegen des zu geringen Wechselwirkungsniveaus kaum positive Effekte bezüglich einer Verbesserung mechanischer Eigenschaften feststellbar sind [17], während für geeignet funktionalisierte CNT [21], oberflächenbehandelte CNT [22] und durch In-situ-Polymerisation oberflächenmodifizierte CNT [23] die Verbesserung mechanischer Eigenschaften bei den entsprechenden Kompositen nachgewiesen wurde.

Die bisherigen Publikationen zu PE/CNT-Kompositen betreffen Komposite, bei denen als Matrixpolymer entweder PE hoher Dichte (HDPE) oder PE mit ultra-hohem Molekulargewicht (UHMWPE) verwendet wurden. Für die den Untersuchungsgegenstand in diesem Projekt bildenden Komposite aus CNT und binären Blends, die aus HDPE und mittels Metallocen-Katalysator hergestelltem Ethylen-Octen-Copolymer (EOC) bestehen, sind bisher keine Veröffentlichungen bekannt. Auch die geplanten Untersuchungen an speziell konzipierten Miniaturprüfkörpern, mit denen einerseits anhand wahrer Spannungs-Dehnungs-Verläufe mechanische Materialkennwerte bestimmt werden können, und andererseits an ausgewählten Probenstellen das nanoskopische Deformationsverhalten bei sukzessiver Belastung und Entlastung durch AFM-Untersuchungen direkt erfasst werden kann, stellen ein Novum dar, das bisher von keiner anderen Arbeitsgruppe vorgestellt wurde.

HDPE/EOC-Blends, die im beantragten Projekt die Polymermatrix der Komposite bilden, sind selbst Gegenstand intensiver Forschungen, was durch eine Vielzahl von neuesten Publikationen zu Untersuchungen an solchen Blends zum Ausdruck kommt. Diese Forschungstätigkeit ist einerseits direkt auf praktische Anforderungen und Anwendungsmöglichkeiten ausgerichtet oder andererseits verknüpft mit dem akademischen Interesse, an Modellsubstanzen mit definiert einstellbaren Mate-

rialparametern die Grundphänomene zu erforschen, die für die Ausbildung der Materialeigenschaften ausschlaggebend sind. Detaillierte Analysen der Ergebnisse der weitgefächerten Arbeiten würden an dieser Stelle zu weit führen, deshalb werden im folgenden nur einige Veröffentlichungen und Aussagen zitiert, die einen direkten Bezugspunkt zu den konkreten Materialien haben, die im Rahmen des beantragten Projekts bearbeitet werden sollen. Erste Ergebnisse eingehender Untersuchungen an Blends aus HDPE und Affinity-EOC-Materialien wurden 1997/98 publiziert, wobei rheologische und verarbeitungstechnische Eigenschaften [25,26], das thermische Verhalten [27] und mechanische Eigenschaften [26,28] beschrieben werden. Schlagzähigkeitstests in [26] zeigen für die HDPE/EOC-Blends bei Variation des EOC-Anteils im Blend zwischen 0 und 100 % keine wesentliche Änderung der Schlagzähigkeit für ein EOC mit einem geringen Octengehalt von 2 wt%. Dahingegen wurde für ein EOC mit 9,5 wt% Octengehalt sowohl bei Raumtemperatur als auch bei -20 °C eine enorme Erhöhung der Schlagzähigkeit mit zunehmenden EOC-Anteil im Blend festgestellt, und bereits bei relativ geringem EOC-Anteil ist diese Zähigkeitssteigerung signifikant. Auf der Basis von DSC-Untersuchungen wurde in [27] nachgewiesen, dass einerseits Blends mit beliebigem Mengenanteil der Komponenten mischbar sind, wenn ein EOC mit nur 2 wt% Octengehalt als Plastomerkomponente benutzt wird. Dahingegen erwiesen sich Blends bei Verwendung von EOCs mit Octengehalten zwischen 7,5 wt% und 12 wt% nicht über den ganzen Zusammensetzungsbereich als mischbar, sondern erzeugten Phasenseparation für Blends mit einem EOC-Anteil oberhalb eines bestimmten Schwellwertes, der von Materialparametern der HDPE-Komponente wesentlich beeinflusst wird. Durch Schmelzefluss induzierte Phasenausbildungen in HDPE/EOC-Blends werden in [29] beschrieben, und in [30] wird der Einfluss von Molekulargewicht und Langkettenverzweigung der EOCs auf die Eigenschaften der HDPE/EOC-Blends untersucht.

2.2 Eigene Vorarbeiten

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. H. Michler wird an Strukturaufklärungen von Polymeren seit Jahren intensiv gearbeitet. Besonders auf dem Gebiet der Erfassung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen an unterschiedlichen polymeren Werkstoffen, bei der Bestimmung der vielfältigen Morphologietypen sowie bei der Aufklärung von mikromechanischen Prozessen und Mechanismen konnten dabei Grundlagenkenntnisse und auch technologisch relevante Ergebnisse erhalten werden. Die nötigen Untersuchungen einschließlich der In-situ-Deformationstests wurden zunächst vor allem im TEM, Höchstspannungs-TEM und im REM vorgenommen. Zusätzlich stehen für diese Untersuchungen seit 1996 auch AFM-Techniken und seit 1999 ein atmosphärisches REM (ESEM) mit Feldemissionsquelle zur Verfügung. Die erzielten Ergebnisse wurden in mehr als 200

Nanocomposite (NC)

Originalbeiträgen publiziert, und auch in Übersichtsartikeln [z.B. E31,E32] und Monographien [z.B. E33,E34] vorgestellt.

Im Weiteren wird nur auf Vorarbeiten eingegangen, die sich direkt auf PE-Materialien beziehen. So wurde in verschiedenen PE gezielt der Einfluss des Verzweigungsgrades und des Molekulargewichtes auf die Ausbildung der Morphologie [E35,E36] und die mechanischen Eigenschaften [E37,E38] untersucht (an Kreuzfraktionen aus HDPE, PE niederer Dichte (LDPE), lineares LDPE (LLDPE)). Abhängigkeiten wurden im Molekulargewichtsbereich von <1000 bis >1.000.000 und für Verzweigungsgrade von <0,2 pro 100 C bis >7 pro 100 C erfasst. An PE mit Shish-Kebab-Strukturen wurden vergleichende Untersuchungen zur Ermittlung der Lamellendicken und Langperioden sowie der statistischen Verteilungen durchgeführt [E39], und es wurden die mit der Bestimmung der Langperioden verbundenen Probleme diskutiert [E40]. Mikrohärteuntersuchungen wurden herangezogen, um die Wirkung von Chlorsulfonsäure und Osmiumtetroxid auf die interlamellaren Bereiche von LDPE und HDPE zu erforschen [E41] und somit die Kontrastierung der Materialien für TEM-Untersuchungen besser zu verstehen. Langjährige Erfahrungen insbesondere auch mit verschiedenen Polyethylenmaterialien bildeten die Basis für eine Monographie zur Ultramikrotomie in der Materialforschung [E42], in der sowohl Hinweise zur geeigneten Kontrastierung und der Nutzung der Ultramikrotomie in der Werkstoffforschung als auch Tipps zur Vermeidung von Fehlerquellen bei der Objektpräparation gegeben werden.

Eigene Erfahrungen bei der Untersuchung der Morphologie und der mikromechanischen Eigenschaften von Metallocen-PE lieferten zunächst Untersuchungen an Blends aus Ethylen/1-Hexen-Copolymeren, die im Rahmen des durch die DFG geförderten Innovationskollegs „Neue Polymermaterialien“ durchgeführt wurden. Die Copolymere und Blends wurden am Fachbereich Chemie unserer Universität im Rahmen der Promotion von Herrn S. Rudolph [E43] hergestellt und analysiert. $(\text{Me}_5\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ wurde als Metallocenkatalysator für die Synthese von Ethylen/1-Hexen-Copolymeren $\text{P}^*(\text{E-co-H})$ mit hoher Dichte eingesetzt, die im jeweiligen Blend die Matrixkomponente bildeten. Die zweite, elastomere Blendkomponente bestand jeweils aus einem Ethylen/1-Hexen-Copolymer $\text{P}(\text{E-co-H})$ mit niedriger Dichte, das mit Hilfe des Metallocenkatalysators $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ hergestellt wurde. Zur Morphologie-Charakterisierung der Blends wurden Untersuchungen an kontrastierten Ultradünnschnitten im TEM durchgeführt, und es wurden quantitative Auswertungen zur Erfassung der Lamellendickenverteilung vorgenommen. Die Ergebnisse sind in [E44] beschrieben. Durch Anwendung der AFM-Untersuchungstechniken Tapping Mode (TMAFM) und Force Modulation Mode (FMAFM) konnte an sehr glatten Proben die Morphologie in ähnlicher Weise bildlich erfasst werden wie bei den TEM-Untersuchungen an

Nanocomposite (NC)

kontrastierten Ultradünnschnitten, ohne dass die Probe einer Kontrastierung oder Ätzung zur Sichtbarmachung der morphologischen Strukturen unterzogen werden musste. Dies bildete die Voraussetzung für In-situ-Dehntests am AFM, die an einem ausgewählten Blend durchgeführt wurden, bei dem die beiden im Masseverhältnis 80/20 gemischten Komponenten P*(E-co-H) und P(E-co-H) nahezu vollständig segregiert sind [E44-E47]. Die Untersuchungen zeigten, dass das Materialverhalten zwar bis in den Mikrometerbereich als homogen erscheint, dass aber die eigentlichen mikromechanischen Prozesse, die das Werkstoffverhalten bestimmen, auf dem sehr unterschiedlichen Deformationsverhalten der Matrix und der segregierten Elastomerkomponente beruhen. Gestützt durch Bildverarbeitungsroutinen ermöglichten genaue Analysen der TMAFM-Abbildungen von In-situ-Dehntests am AFM auch direkte Aussagen zum Deformationsverhalten bis in den Nanometerbereich. Es konnten die Auswirkungen auf die Blöckchen-Feinstruktur der Lamellen beim Eindrehen von Lamellen in die Dehnrichtung bzw. beim Verstrecken von einzelnen Lamellen direkt beobachtet werden [E47]. Die Aussagen der AFM-Untersuchungen korrelieren auch gut mit den Resultaten von In-situ-Dehnversuchen am TEM [E44,E46], wo an unkontrastierten Ultradünnschnitten anhand von sogenannten dehnungsinduzierten Kontrasten Lochbildung in den Elastomerteilchen als Schwachstellen im Deformationsprozess diagnostiziert werden konnten.

Die in diesem Zusammenhang wichtige Fragestellung, ob durch eine Elastomerkomponente mit höherer Festigkeit diesem negativen Aspekt gegengesteuert werden könnte, wurde im Rahmen eines vom Kultusministerium des Landes Sachsen-Anhalt unter der FKZ: 3312A/0021B geförderten Projekts (LSA-Projekt) bearbeitet, wobei zur gewünschten Verfestigung der Elastomerkomponente eine γ -Bestrahlung der Proben durchgeführt wurde. Neben der Materialoptimierung wurden in diesem Projekt auch methodisch-technische Zielstellungen umgesetzt. So wurde ein Messplatz für Zugversuche an Miniaturprüfkörpern aufgebaut, der die Beobachtung bzw. Aufzeichnung (Videoaufzeichnung oder Speicherung von Einzelbildern mit höherer Auflösung) des Deformationsverhaltens vom mm- bis μm -Bereich mit Hilfe eines hochwertigen Auflichtmikroskops mit großem Arbeitsabstand erlaubt. Dabei ist die Einspannung der Proben so konzipiert, dass der Zugversuch unterbrochen werden kann, um im fixierten Dehnzustand AFM-Untersuchungen an der Probe durchzuführen. In einer inzwischen modifizierten Form bildet dieser Messplatz auch eine wichtige Basis für die angestrebten Untersuchungen innerhalb des beantragten Projekts. Weitere direkt nutzbare Informationen lieferten Arbeiten innerhalb des LSA-Projekts zu speziellen, grundlegenden AFM-Tests, durch die für TMAFM-Untersuchungen an den Blends die optimalen Abbildungsbedingungen für die Wiedergabe des Probenoberflächenreliefs im „Height image“ und die Sichtbarmachung der Objektmorphologie im „Phase image“ gefunden werden sollten.

Ergebnisse dieser Arbeiten bilden einen besonders engen Bezugspunkt zum beantragten Projekt. Bedingt dadurch, dass die Blends aus Ethylen/(1-Hexen)-Copolymeren, die den eigentlichen Untersuchungsgegenstand des LSA-Projekts bildeten, nur in geringen Mengen zur Verfügung standen, wurden alle diese Vorarbeiten und Testuntersuchungen an genau den HDPE/EOC-Blends durchgeführt, die auch im beantragten Projekt verwendet werden sollen. Ergebnisse dieser Arbeiten sind in [E48-E50] beschrieben.

Bisher lediglich in Conference-Proceedings [E51,E52] veröffentlicht sind die Ergebnisse von TMAFM-Untersuchungen, die in direkter Weise die Auswirkung auf die Oberflächenstruktur eines HDPE/EOC-Blends zeigen, wenn das Blend einer Plasmabehandlung in Sauerstoff- oder Argonatmosphäre, einer γ -Bestrahlung, einer Elektronenbestrahlung im ESEM sowie einer Permanganatätzung ausgesetzt wird.

3. Ziele und Arbeitsprogramm

3.1. Ziele

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 breite Anwendungsspektrum möglichst noch auszuweiten. In diesem Zusammenhang ist die Bereitstellung von Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften ebenso wünschenswert wie die Veredelung preiswerter Massenkunststoffe durch möglichst kleine Mengen von Zuschlagstoffen zu hochwertigen Produkten mit außergewöhnlichen Eigenschaften. Für solche Zielstellungen bieten nanoskalige Füllstoffe und insbesondere die seit 1991 bekannten CNT mit ihren außerordentlich guten elektrischen und mechanischen Eigenschaften und ihren hohen Aspektverhältnissen ein enormes innovatives Potential. Allerdings verdeutlicht der aktuelle Stand der Forschung, dass dieses Potential vor allem bezüglich der Verbesserung mechanischer Eigenschaften nur dann wirklich ausgeschöpft werden kann, wenn eine homogene Verteilung der CNT und eine optimale Haftung zwischen CNT und Matrixpolymer gelingt. Neueste Ergebnisse haben gezeigt, dass sich mit dem Einsatz geeignet funktionalisierter oder oberflächenmodifizierter CNT Erfolg verheißende Lösungswege bieten. Andererseits sind für die Materialoptimierung eines nanostrukturierten Komposits neben der makroskopischen Eigenschaftsbewertung Informationen über das Materialverhalten auf nano- und mikroskopischer Skala nicht nur hilfreich, sondern unerlässlich.

Bezüglich der Herstellung von PE-Materialien mit wohl definierten Eigenschaften hat die Anwendung der seit einigen Jahren zur Verfügung stehenden Metallocen-Katalysatoren enorme Fort-

Nanocomposite (NC)

schritte gebracht, und durch einen gezielten Comonomereinbau können entsprechend dem Comonomeranteil alle Produktklassen von Elastomeren (Dichte kleiner als $0,90 \text{ g/cm}^3$) bis zu PE hoher Dichte (HDPE, $0,94\text{-}0,97 \text{ g/cm}^3$) realisiert werden. Darüber hinaus lassen sich in Blends aus unterschiedlichen PE-Materialien durch den Einfluss auf die Morphologieausbildung besondere Eigenschaftskombinationen und eine bessere Verarbeitbarkeit erreichen. Dabei umfasst das Spektrum möglicher Morphologien in Abhängigkeit von den speziell eingesetzten Materialien, den gewählten Gewichtsverhältnissen und den Verarbeitungs- und Abkühlbedingungen sowohl Mischphasen als auch partiell und nahezu vollständig segregierte Phasen. Die Vielfalt einstellbarer Morphologien bietet besondere Möglichkeiten für weitere gezielte Materialmodifikationen durch das Einmischen von nanoskaligen Füllstoffen.

Diese Aspekte aktueller Entwicklungen aufgreifend sollen im beantragten Forschungsprojekt binäre Polyethylenblends aus HDPE und EOC, durch einen geringfügigen Anteil an CNT modifiziert werden, und zwar mit der Zielrichtung, verbesserte mechanische Eigenschaften bei den Kompositen zu erreichen. Als CNT-Materialien sollen für PE funktionalisierte, mehrwandige CNT (Multi-Wall Carbon Nanotubes, MWCNT) verwendet werden.

Da das HDPE ein typischer Thermoplast mit ausgeprägtem Fließberg in der Spannungs-Dehnungs-Kurve ist und das EOC als zweite Blendkomponente die Eigenschaften eines Elastomers und somit ein gravierend anderes Spannungs-Dehnungs-Verhalten zeigt, kann man durch entsprechende Änderungen der HDPE- und EOC-Anteile im jeweiligen Blend das Spannungs-Dehnungs-Verhalten der Blends in gezielter Weise in großem Maße variieren [E49]. Wie bereits erwähnt, gehen damit einher auch typische Veränderungen in der Blendmorphologie. In diesem Zusammenhang sehr interessante Fragestellungen sind z.B, welchen Einfluss die inhomogene Polymermatrix auf die Verteilung der CNT im jeweiligen Blend ausübt und ob sich das Deformationsverhalten der CNT in HDPE- und EOC-Umgebung deutlich unterscheidet. Somit bietet das gewählte Probensystem neben seiner Praxisrelevanz die Möglichkeit, in einer großen Variationsbreite die Eigenschaftsmodifizierung durch CNT zu untersuchen. Davon ausgehend ist es ein Hauptanliegen des Projekts, die auf nano- und mikroskaliger Ebene wirksamen Mechanismen für die Ausbildung der mechanischen Eigenschaften aufzudecken, und möglichst vom konkreten Materialsystem ausgehend auch allgemeine Aussagen abzuleiten. Untersuchungen an speziell konzipierten Miniaturprüfkörpern bilden hierzu die Schlüsselfunktion. Einerseits sind die Miniaturprüfkörper noch ausreichend groß dimensioniert, so dass sich im Zugversuch das makroskopische Werkstoffverhalten widerspiegelt. Andererseits ist ihre Messlänge soweit reduziert und zusätzlich mit einem mikroskopischen Markierungsmuster versehen, dass mit Hilfe lichtmikroskopischer Techniken auch lokale Spannungs-

Dehnungs-Beziehungen quantitativ erfasst werden. Die Brücke zum nanoskopischen Materialverhalten bilden insbesondere TMAFM-Untersuchungen. Dazu wird der Zugversuch unterbrochen und der Miniaturprüfkörper jeweils im fixierten Dehnzustand ins AFM (AFM Dimension 3000, Fa. Veeco Instruments) zur zwischenzeitlichen TMAFM-Untersuchung übertragen. Auf diese Weise kann an ausgewählten Objektstellen das Deformationsverhalten u.a. der CNT bei sukzessiv veränderter Belastung oder Entlastung direkt sichtbar gemacht werden. Die Untersuchungstechnik ist so ausgelegt, dass der Zugversuch an Miniaturprüfkörpern auch in einem REM (ESEM-FEG XL 30, Fa. Philips) durchgeführt werden kann. Da bei den AFM- und REM- Untersuchungen nur das Deformationsverhalten im Oberflächen-Nahbereich der Probe sichtbar gemacht werden kann, sollen ergänzend auch In-situ-Dehntests an Ultradünnschnitten aus dem Materialinneren im TEM durchgeführt werden. Neben diesen speziellen mikroskopischen Untersuchungen zur direkten Erfassung des nanoskopischen Deformationsverhaltens werden TEM, REM und AFM sowie die entsprechenden Präparationstechniken auch standardmäßig genutzt, um Informationen zur jeweiligen Morphologie der Ausgangsmaterialien und der Komposite und über die Verteilung der CNT in der Polymermatrix zu erhalten.

3.2. Arbeitsprogramm

Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien für die HDPE- und EOC-Blendkomponenten werden die kommerziellen Produkte HDPE 53050E und AFFINITY* EG 8150 der Firma Dow Chemical Company benutzt, die über Dr. G. Bar (Dow Benelux B.V.) zur Verfügung gestellt wurden. Materialkennwerte der Produkte können den von der Firma ins Internet gestellten Datenblättern entnommen werden. HDPE 53050E ist ein PE mit hohem Molekulargewicht und hoher Dichte. Über das Datenblatt hinaus gehende Informationen zu thermischen und mechanischen Eigenschaften des HDPE liegen aus Untersuchungen vor, die im Rahmen der Promotion von S. Frangov in einer anderen Arbeitsgruppe unseres Instituts durchgeführt wurden, z.B. die mittels DSC-Untersuchung bestimmte Schmelztemperatur von 131 °C sowie die Kristallisationstemperatur von 116 °C. Neben dem Datenblatt für das EOC findet man in der Literatur zusätzliche Hinweise über Materialparameter, die für die Wahl von Verarbeitungsbedingungen nützlich sind, wie z.B. Messwerte zur Schmelztemperatur von ca. 50 °C, den ermittelten 1-Octen-Comonomeranteil von 25 % sowie Molekulargewichtsmesswerte von $M_w=162700$ g/mol.

In der vorbereitenden Phase zur Antragstellung wurden bisher Komposite aus EOC und mehrwandigen CNT (MWCNT) hergestellt, wobei die aus China gelieferten MWCNT über Frau Dr. P. Pötschke vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. zur Verfügung gestellt wurden.

Nanocomposite (NC)

Obwohl bereits verschiedene Varianten der Einmischung der MWCNT in die EOC-Matrix getestet wurden, konnte bisher nicht die gewünschte homogene Verteilung der MWCNT in den Kompositen erreicht werden. Deshalb sollen für die Weiterführung der Arbeiten im Rahmen des Projektantrags zur Modifizierung der HDPE/EOC-Blends für PE funktionalisierte MWCNT der belgischen Firma Nanocyl S.A. benutzt werden. Ausgehend von persönlichen Kontakten auf der Konferenz „Carbon Nanotube (CNT) – Polymer Composites“ im September 2005 in Hamburg, versucht der Antragsteller, die Firma für eine direkte Unterstützung des Projekts durch möglichst kostenlose Bereitstellung entsprechender MWCNT zu gewinnen. Da diese Materialien in der Firma noch den Status eines Forschungsgegenstandes haben und bisher nur z.T. als Nanocyl9000-High-Density Polyethylen Nanocomposite Powder vermarktet werden, wird z.Z. in der Firma noch beraten, ob und in welcher Form eine Kooperation uns gewährt werden kann. Im abschlägigen Fall müssten die benötigten Mengen Nanocyl9000 käuflich erworben werden.

Herstellung der Komposite aus HDPE/EOC-Blends und CNT

Die Herstellung der Komposite aus MWCNT und den Blendkomponenten HDPE und EOC erfolgt durch Schmelzeinmischung. Da für die Mischung von Kleinstmengen im engeren Umfeld keine Möglichkeiten vorhanden sind, konnte für diese Arbeiten als Kooperationspartner Frau Dr. P. Pötschke vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. gewonnen werden, in deren Arbeitsgruppe für das Einmischen von CNT in verschiedene Polymermaterialien die geeignete Technik und ausreichend Erfahrungen vorhanden sind. Der zur Kompositherstellung verfügbare Micro-Compounder der amerikanischen Firma DACA Instruments hat eine Kapazität von 4,5 cm³ und funktioniert als konischer Doppelschneckenextruder, in dem das Material über einen Beipass für eine zu wählende Mischzeit zirkulieren kann. Nach dem Mischprozess wird das gemischte Material über ein temperiertes Werkstück als zylindrischer Strang aus dem Compounder herausgeführt und direkt unter Umgebungsbedingungen entnommen. Für die weiteren Untersuchungen werden dann vom Antragsteller aus dem Strang jeweils die Miniaturprüfkörper gepresst, wobei durch Temperaturführung beim Abkühlprozess die Morphologieausbildung gezielt beeinflusst werden kann.

Methoden, Präparation und nutzbare Gerätetechnik zur Untersuchung der Morphologie

Wie bereits erwähnt sollen zur Untersuchung der Morphologie der Ausgangsmaterialien, Blends und Komposite und zur Bewertung der CNT-Verteilung in den Kompositen REM-, TEM- und AFM- Untersuchungstechniken sowie die notwendigen Präparationstechniken standardmäßig angewendet werden. Hierzu können im Bereich der Arbeitsgruppe ein REM vom Typ JSM 6300 der

Nanocomposite (NC)

Firma JEOL, ein 200 kV-TEM JEM 2010 der Firma JEOL, ein 120 kV-TEM LEO 912 mit abbildendem Energiefilter und Slow Scan CCD-Kamera zur Bildaufzeichnung sowie AFMs vom Typ D3000 und Multimode der Firma Veeco Instruments genutzt werden. Zur Herstellung der Ultradünnschnitte sind Kryo-Ultramikrotome der Typen UCT und Ultracut E der Firma Leica bzw. ein NT7 der Firma RMC vorhanden. Zusätzlich können in Halle am Interdisziplinären Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften der Universität Untersuchungen an einem ESEM XL30-FEG mit Feldemissionskathode durchgeführt werden. Das bietet einerseits den Vorteil, dass unter ESEM-Bedingungen, d.h. bei Restgasdrücken im Torr-Bereich, wegen des stattfindenden Ladungsausgleiches auch nichtleitende Proben direkt untersucht werden können. Andererseits erlaubt die Feldemissionsquelle hochauflösende REM-Untersuchungen und zwar sowohl im ESEM-Betrieb als auch im Hochvakuumbetrieb bei Nutzung eines üblichen Sekundärelektronendetektors. Weiterhin kann entsprechend einem Kooperationsvertrag ein 400 kV-TEM vom Typ JEM 4000FX am MPI für Mikrostrukturphysik Halle benutzt werden, das den Vorteil bietet, dickere Proben untersuchen zu können. Für alle Arbeiten in diesem Zusammenhang (z.B. Herstellung von Ultradünnschnitten mittels Kryo-Ultramikrotomie, Kontrastierung, mikroskopische Untersuchungen und Bildanalysen) ist nicht nur die notwendige moderne Gerätetechnik vorhanden, sondern es kann auch auf langjährige Erfahrungen in der Arbeitsgruppe aufgebaut werden.

Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Komposite durch Zugversuche an Miniaturprüfkörpern

Bedingt dadurch, dass die hergestellten Komposite nur in Kleinstmengen für weitere Untersuchungen zur Verfügung stehen, erfolgt die Charakterisierung mechanischer Eigenschaften der Komposite anhand von Zugversuchen an Miniaturprüfkörpern an einem Eigenbau-Messplatz mit integriertem Zugmodul der Firma Kammrath & Weiss unter lichtmikroskopischer Kontrolle. Zum leichteren Verständnis werden im Bildanhang der Messplatz (Abb. 1) und ein Miniaturprüfkörper in verschiedenen Ansichten (Abb. 2) gezeigt. Neben den Kraft- und Weg-Messwerten des Zugmoduls können beim Zugversuch mit hochwertigen Auflichtmikroskopen sowohl Verlängerung (anhand der aufgedampften periodischen Markierungsstruktur) als auch Breiten- und Dickenänderung im Messbereich des Prüfkörpers lokal aufgelöst aufgezeichnet werden. Durch die Reduzierung der Messlänge auf mikroskopische Dimensionen wird die lokale Dehngeschwindigkeit zugleich direkt durch die einstellbare Traversengeschwindigkeit bestimmt. Die Auswertung der Messdaten liefert Materialgesetze, die das wahre Spannungs-Dehnungs-Verhalten widerspiegeln. Mit ähnlicher Zielstellung werden seit einigen Jahren in den Arbeitsgruppen von Prof. G. Strobl in Freiburg/Breisgau und Prof. C. G'Sell in Nancy, an speziell aufgebauten videokontrollierten Zug-

Versuchs-Messplätzen an etwas modifizierten Standard-Prüfkörpern Untersuchungen durchgeführt, durch die wesentlich neue Erkenntnisse zum Deformationsverhalten von Polymeren erhalten wurden. Im Rahmen einer Kooperation mit Prof. C. G'Sell werden an den in ausreichender Menge zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterialien HDPE und EOC in seiner Arbeitsgruppe Untersuchungen durchgeführt, die einen direkten Vergleich mit den an unserem Messplatz erzielten Ergebnissen ermöglichen.

Dehntests unter lichtmikroskopischer Kontrolle und Abbildung von Mikro- und Nanobereichen mittels AFM und ESEM nach sukzessiv erhöhter Belastung und Entlastung

Prinzipiell ist die vorhandene Gerätetechnik so ausgelegt, dass mit demselben Zugmodul (Firma Kammrath & Weiss GmbH) an den Miniaturprüfkörpern In-situ-Dehntests am AFM-Typ D3000, im ESEM XL30-FEG und an dem in Abb. 1 gezeigten Messplatz unter lichtmikroskopischer Kontrolle durchgeführt werden können. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch, dass gerätetechnisch bedingt Umbauten am Zugmodul vorgenommen werden müssen, um eine Nutzung am D 3000 oder im ESEM zu ermöglichen. Insbesondere um Untersuchungen an den Miniaturprüfkörpern unter jeweils optimalen Messbedingungen durchführen zu können, wurde eine spezielle Objekthalterung gebaut, die einerseits die definierte Belastung und Entlastung des Prüfkörpers im Zugmodul am Messplatz unter lichtmikroskopischer Kontrolle erlaubt, andererseits auch im fixierten Dehnzustand ein Ausbauen des Prüfkörpers aus dem Dehnmodul sowie ein erneutes Einbauen ermöglicht, so dass durch Überführen ins AFM an ausgewählten Objektstellen TMAFM-Untersuchungen durchgeführt werden können. Durch in dieser Weise sukzessiv ausgeführte Belastungs- oder Entlastungsschritte können lokale Spannungs-Dehnungs-Zustände des Prüfkörpers mit dem zugehörigen nanoskopischen Deformationsverhalten (z.B. einzelner CNT in ihrer jeweiligen Matrixumgebung) direkt korreliert werden. Einen direkten Eindruck über diese Möglichkeiten soll Abb. 3 im Bildanhang vermitteln, die bisher noch nicht veröffentlichte Ergebnisse aus der vorbereitenden Phase zur Antragstellung zeigt. In der linken Spalte ist jeweils der mittels Auflicht-Lichtmikroskop am Messplatz aufgezeichnete Dehnzustand nahe der Mitte des Prüfkörpers wiedergegeben, und anhand der Deformation des hell abgebildeten Aufdampfmusters aus ca. 30 µm dicken, quadratischen Golddots wurde die jeweils angegebene lokale Dehnung ε für diese Objektstelle ermittelt. Die rechte Spalte zeigt zugehörig TMAFM-Phasensignal-Bilder, in denen, markiert durch einen Pfeil, die Deformation an einem hell abgebildeten CNT verfolgt werden kann. Die punktierten Linien und das an ihrem Zusammentreffpunkt in den linken Bildern einkopierte kleine weiße Quadrat markieren die Position der AFM-Untersuchung. Die Bilder a und b zeigen den unbelasteten Zustand. Sukzessiv erhöhte Belastungen (die ebenfalls dokumentierten Einzelschritte

sind hier nicht wiedergegeben) wurden bis zu $\varepsilon = 1,55$ (Bilder c, d) durchgeführt. Danach erfolgte die Entlastung der Probe. Die Bilder e und f zeigen einen Zustand nach teilweiser Entlastung. Der in den Bildern g und h wiedergegebene Zustand nach völliger Entlastung verdeutlicht zugleich das dominierend elastische Verhalten des EOC, wenn diese Bilder mit denen des Ausgangszustands (a, b) verglichen werden.

In-situ-Dehntests im TEM

An allen drei oben genannten TEMs können auch In-situ-Dehntests durchgeführt werden. Als Dehnapparaturen werden jeweils auf den speziellen Mikroskoptyp angepasste Kühl-Dehn-Lanzetten der Firma Gatan benutzt, die im TEM eine Dehnung bei einstellbarer Dehngeschwindigkeit ermöglichen. Neben dem prinzipiellen Problem bei In-situ-Dehntests im TEM, dass an den unkontrastierten Proben die Sichtbarmachung von Strukturen der Polymermatrix nur durch sogenannte dehnungsinduzierte Kontraste erreicht wird, ist für solche Untersuchungen immer eine sehr aufwändige Probenpräparation und Versuchsdurchführung einzuplanen, weshalb sie im Rahmen des Projekts auch nur ergänzend zu den Untersuchungen an Miniaturprüfkörpern erfolgen sollen. Weitergehende Informationen zu In-situ-Dehntest an TEMs findet man z.B. in [31].

Arbeitsplan

- Nach der Beschaffung der für PE-Materialien funktionalisierten MWCNT müssen zunächst aufbauend auf den bisher mit unmodifizierten MWCNT gesammelten Erfahrungen Tests zu geeigneten Verarbeitungsbedingungen für das Schmelzeemischen der MWCNT in die Polymermatrix durchgeführt werden. Diese Tests werden zuerst wieder am reinen EOC als Polymermatrix vorgenommen. Dann wird die Eignung der Einarbeitungsbedingungen für eine reine HDPE-Polymermatrix überprüft, und danach erfolgt die Überprüfung für Mischungen aus HDPE, EOC und MWCNT. Unter optimalen Mischbedingungen sollen dann zumindest folgende vier Probenserien von Kompositen hergestellt werden, bei denen jeweils der Gewichtsanteil eingemischter MWCNT in den Schritten 0%, 2,5%, 5%, 7,5% und 10% variiert wird.

Probenserie A: EOC + CNT

Probenserie B: HDPE +CNT

Probenserie C: Blend (75 Gew.-% EOC und 25 Gew.-% HDPE) + CNT

Probenserie D: Blend (25 Gew.-% EOC und 75 Gew.-% HDPE) + CNT

Nanocomposite (NC)

- Morphologie-Untersuchungen mittels REM, TEM und AFM bilden jeweils die erste Phase der Materialcharakterisierung. Diese Untersuchungen werden bereits auch in der Testphase der Kompositherstellung ausgeführt, um das Mischergebnis bewerten zu können.
- Als zweite Untersuchungsphase erfolgen für alle Probenserien nach der Herstellung von Miniaturprüfkörpern die Zugversuche am Messplatz unter lichtmikroskopischer Kontrolle zur Bewertung erzielter Änderungen bezüglich der mechanischen Eigenschaften.
- In der dritten Untersuchungsphase werden – unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Zugversuche – an ausgewählten Proben der Serien nach sukzessiv veränderter Belastung und Entlastung TMAFM-Untersuchungen durchgeführt, um Korrelationen zwischen den mechanischen Eigenschaften und dem nanoskopischen Deformationsverhalten aufzudecken. Ergänzend finden hierzu In-situ-Dehntests in TEMs und Untersuchungen mittels ESEM statt.
- Obwohl die Zielstellung des Projekts auf die Untersuchung mechanischer Eigenschaften der Komposite ausgerichtet ist, sollen – in einfacher Form – an den Probenserien auch Messungen zur Bewertung der elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Komposite durchgeführt werden, um zugleich Anhaltspunkte für weitergehende Arbeiten am ausgewählten Probensystem zu erhalten.

Zeitplan

Arbeitsschritte	2006		2007				2008	
	III	IV	I	II	III	IV	I	II
Herstellung der Komposite								
Testversuche zur Optimierung der Schmelzmischung	■							
Probenserie A: EOC + CNT	■	■						
Probenserie B: HDPE + CNT	■	■						
Probenserie C: Blend (75% EOC u. 25% HDPE) + CNT	■	■						
Probenserie D: Blend (25% EOC u. 75% HDPE) + CNT	■	■						
Morphologieuntersuchungen mittels REM, TEM und AFM								
Probenserie A: EOC + CNT	■	■	■	■				
Probenserie B: HDPE + CNT	■	■	■	■				
Probenserie C: Blend (75% EOC u. 25% HDPE) + CNT	■	■	■	■	■			
Probenserie D: Blend (25% EOC u. 75% HDPE) + CNT	■	■	■	■	■			
Zugversuche an Miniaturprüfkörpern								
Probenserie A: EOC + CNT	■	■	■	■	■			
Probenserie B: HDPE + CNT	■	■	■	■	■			
Probenserie C: Blend (75% EOC u. 25% HDPE) + CNT	■	■	■	■	■	■		
Probenserie D: Blend (25% EOC u. 75% HDPE) + CNT	■	■	■	■	■	■		
Kombination aus Dehntests und TMAFM-Untersuchungen sowie In-situ-Dehntests im TEM und ESEM an ausgewählten Kompositen der Probenserien								
Probenserie A: EOC + CNT	■	■	■	■	■	■		
Probenserie B: HDPE + CNT	■	■	■	■	■	■		
Probenserie C: Blend (75% EOC u. 25% HDPE) + CNT	■	■	■	■	■	■	■	
Probenserie D: Blend (25% EOC u. 75% HDPE) + CNT	■	■	■	■	■	■	■	

Literatur:

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der Ziffer gekennzeichnet.

- [1] S. Iijima: Helical microtubules of graphitic carbon, Nature 354, 56-58 (1991)
- [2] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke: Melt mixing of polycarbonate with multiwalled carbon nanotubes: microscopic studies on the state of dispersion, Eur. Polym. J. 40, 137-148 (2004)
- [3] P. M. Ajayan, L. S. Schadler, C. Giannaris, A. Rubio: Single-walled carbon nanotube-polymer composites: strength and weakness, Adv. Mater. 12, 750-753 (2000)
- [4] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor II, V. Chi, F. P. Brooks Jr, S. Washburn, R. Superfine: Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain, Nature 389, 582-584 (1997)
- [5] E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber: Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes, Science 277, 1971-1975 (1997)
- [6] M.-F. Yu, B. I. Yakobson, R. S. Ruoff : Controlled sliding and pullout of nested shells in individual multiwalled carbon nanotubes, J. Phys. Chem. B 104, 8764-8767 (2000)
- [7] A. H. Barber, R. Andrews, L. S. Schadler, H. D. Wagner: On the tensile strength distribution of multiwalled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett. 87, 203106/1-203106/3 (2005)

- [8] C. A. Cooper, S. R. Cohen, A. H. Barber, H. D. Wagner: Detachment of nanotubes from a polymer matrix: *Appl. Phys. Lett.* 81, 3873-3875 (2002)
- [9] N. Othake, S. Kitakata, K. Enomoto, T. Yasuhara, T. Kuzumaki: Measurement of Young's modulus of carbon nanotubes by nanoprobe manipulation in TEM, *Proc. Carbon Nano Tube (CNT) – Polymer Composites International Conference*, 4.-7. Sept. 2005, TUHH, pp. 11-12
- [10] O. Lourie, H. D. Wagner: Transmission electron microscopy observations of fracture of single-wall carbon nanotubes under axial tension, *Appl. Phys. Lett.* 73, 3527-3529 (1998)
- [11] C. Bower, R. Rosen, L. Jin, J. Han, O. Zhou: Deformation of carbon nanotubes in nanotube-polymer composites, *Appl. Phys. Lett.* 74, 3317-3319 (1999)
- [12] D. Qian, E. C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell: Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites, *Appl. Phys. Lett.* 76, 2868-2870 (2000)
- [13] G. L. Hwang, Y.-T. Shieh, K. C. Hwang: Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites, *Adv. Funct. Mater.* 14, 487-491 (2004)
- [14] D. Qian, E. C. Dickey: In-situ transmission electron microscopy studies of polymer-carbon nanotube composite deformation, *Journal of Microscopy* 204, 39-45 (2001)
- [15] R. Andrews, D. Jacques, D. Qian, T. Rantell : Multiwall carbon nanotubes : synthesis and application, *Acc. Chem. Res.* 35, 1008-1017 (2002)
- [16] P. Pötschke, A. R. Bhattacharyya, A. Janke: Morphology and electrical resistivity of melt mixed blends of polyethylene and carbon nanotube filled polycarbonate, *Polymer* 44, 8061-8069 (2003)
- [17] T. McNally, P. Pötschke, P. Halley, M. Murphy, D. Martin, S. E. J. Bell, G. P. Brenman, D. Bein, P. Lemoine, J. P. Quinn: Polyethylene multiwalled carbon nanotube composites, *Polymer* 46, 8222-8232 (2005)
- [18] Y. Bin, M. Kitanaka, D. Zhu, M. Matsuo: Development of highly oriented polyethylene filled with aligned carbon nanotubes by gelation/crystallization from solutions, *Macromolecules* 36, 6213-6219 (2003)
- [19] S. L. Ruan, P. Gao, X. G. Yang, T. X. Yu: Toughening high performance ultrahigh molecular weight polyethylene using multiwalled carbon nanotubes, *Polymer* 44, 5643-5654 (2003)
- [20] R. Zhang, C. Reynolds, P. Ciselli, T. Peijs: Multi-wall carbon nanotube/UHMW-PE fibres, *Proc. Carbon Nano Tube (CNT) – Polymer Composites International Conference*, 4.-7. Sept. 2005, TUHH, pp. 204-205
- [21] M.-R. Babaa, M. Holzinger, S. Fiorito, P. Poncharal, A. Zahab: Fabrication of composite of ultra high density polyethylene (UHMWPE) and functionalized SWNTs, *Proc. Carbon Nano Tube (CNT) – Polymer Composites International Conference*, 4.-7. Sept. 2005, TUHH, pp. 49-50
- [22] Y. Zou, Y. Feng, L. Wang, X. Liu: Processing and properties of MWNT/HDPE composites, *Carbon* 42, 271-277 (2004)
- [23] X. Tong, C. Liu, H.-M. Cheng, H. Zhao, F. Yang, X. Zhang: Surface modification of single-walled carbon nanotubes with polyethylene via in situ Ziegler-Natta polymerization, *J. Appl. Polym. Sci.* 92, 3697-3700 (2004)
- [24] G. Beyer: Filler blend of carbon nanotubes and organoclays with improved char as a new flame retardant system for polymers and cable applications, *Fire Mater.*, in press
- [25] J. Schellenberg, U. Schütz: Modell zur Beschreibung der rheologischen Eigenschaften von Blends aus HDPE und langkettenverzweigtem linearem Polyethylen niederer Dichte, *Angew. Makromol. Chem.* 255, 5-12 (1998)
- [26] J. Schellenberg: Blends of high-density polyethylene with homogenous long-chain branched polyethylenes, *Adv. Polym. Technol.* 16, 135-145 (1997)
- [27] J. Schellenberg, B. Wagner: Thermal behaviour of blends of HDPE with long-chain branched HBPE, *J. Thermal Anal.* 52, 275-292 (1998)
- [28] J. Schellenberg, G. Fienhold: Environmental stress cracking resistance of blends of high-density polyethylen with other polyethylenes, *Polym. Engin. Sci.* 38, 1413-1419 (1998)

- [29] A. Tabtiang, B. Parchana, R.A. Venables, T. Inoue: Melt-flow-induced phase morphologies of a high-density polyethylene/poly(ethylene-co-1-octene) blend, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 39, 380-389 (2001)
- [30] M.J.O.C. Guimaraes, F.M.B. Coutinho, M.C.G. Rocha, M. Farah, R.E.S. Bretas: Effect of molecular weight and long chain branching of metallocene elastomers on the properties of high density polyethylene blends, *Polym. Test.* 22, 843-847 (2003)
- [E31] G.H. Michler: Electron microscopy in polymer science, *Appl. Spectrosc. Rev.* 28, 327-384 (1993)
- [E32] G.H. Michler: Electron microscopic techniques for direct investigation of micromechanical mechanisms in polymers, *TRIP*, 3, 124-131 (1995)
- [E33] G. H. Michler: *Kunststoffmikromechnik: Morphologie, Deformations- und Bruchmechanismen*, Hanser-Verlag, München 1992
- [E34] G.H. Michler: Microscopical mechanisms of toughness enhancement in nanostructured amorphous and semicrystalline polymers, in: G.H. Michler, F.J. Balta Calleja, eds., *Mechanical properties of polymers based on nanostructure and morphology*, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Raton 2005
- [E35] G.H. Michler und E. Brauer: Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Polyethylen, V. Einfluß von Verzweigungsgrad und Molekülmasse auf die Morphologie, *Acta Polymerica*, 34, 533-545 (1983)
- [E36] G.H. Michler und K. Morawietz: Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Polyethylenen, VII. Strukturen von UHMWPE nach Dehnung und verschiedenen thermischen Vorbehandlungen, *Acta Polymerica*, 42, 620-627 (1991)
- [E37] P. Fiedler, G.H. Michler und D. Braun: Einfluß der Molekülmasse auf Morphologie und mechanische Eigenschaften von Polyethylen, *Acta Polymerica*, 37, 241-247 (1986)
- [E38] G.H. Michler: Correlation between molecular weight, morphology and micromechanical deformation processes of polyethylenes, *Colloid & Polymer Sci.*, 270, 627-638 (1992)
- [E39] F. Ania, F.J. Balta Calleja, R.K. Bayer, A. Tshmel, I. Naumann, G.H. Michler: Comparative study of size and distribution of lamellar thickness and long periods in polyethylene with a shish-kebab structure, *J. Mater. Sci.* 31, 4199-4206 (1996)
- [E40] G.H. Michler, I. Naumann, F.J. Balta Calleja, F. Ania: Problems relating to long period determination in polyethylen shish-kebab structures, *Acta Polymerica* 48, 36-42 (1997)
- [E41] F.J. Balta Calleja, L. Giri, G.H. Michler, I. Naumann: Kinetics of chlorosulfonation and OsO₄ attack in the interlamellar regions of low and high density polyethylen studied by microhardness, *Polymer* 38, 5769-5773 (1997)
- [E42] G.H. Michler, W. Lebek, eds., *Ultramikrotomie in der Materialforschung*, Carl Hanser Verlag, München 2004
- [E43] S. Rudolph: *Synthese, Eigenschaften und Blends von Ethen/1-Hexen-Copolymeren*, Dissertation Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg 1999
- [E44] R. Godehardt, S. Rudolph, W. Lebek, S. Goerlitz, R. Adhikari, E. Allert, J. Giesemann, and G. H. Michler: Morphology and micromechanical behaviour of blends of ethylen/1-hexen copolymers, *J. Macromol. Sci.-Phy.*, B38(5&6), 817-835 (1999)
- [E45] R. Godehardt, G. H. Michler und W. Lebek: Mikromechanische Untersuchungen mit der Rasterkraft-mikroskopie an binären Blends, In „40 Jahre Werkstofftechnik in Merseburg, Festkolloquium am FB Ingenieurwissenschaften“ (G. Leps und H. Kausche, eds.), 72-83 (1999)
- [E46] R. Godehardt, W. Lebek, and G. H. Michler: Morphology and micromechanics of phase separated polyethylene blends, in: Grellmann, W. and Seidler S., eds., *Deformation and fracture behaviour of polymers*, Springer, Berlin, Heidelberg 2001, p. 267-280
- [E47] G. H. Michler, R. Godehardt: Deformation mechanisms of semi-crystalline polymers on the submicron scale, *Cryst. Res. Technol.* 35, 863-875 (2000)

- [E48] R. Godehardt, W. Lebek, R. Adhikari, M. Rosenthal, C. Martin, S. Frangov, G.H. Michler: Optimum topographical and morphological information in AFM tapping mode investigation of multicomponent polyethylene, *Eur. Polym. J.* 40, 917-926, (2004)
- [E49] R. Adhikari, R. Godehardt, W. Lebek, S. Frankov, G. H. Michler, H.-J. Radusch, F. J. Balta´ Calleja: Morphological and micromechanical properties of ethylene/octene copolymers and their blends with high density polyethylene, *Polym. Adv. Technol.* 16, 156-166 (2005)
- [E50] R. Adhikari, R. Godehardt, W. Lebek, G. H. Michler: Blends of HDPE and ethylene-octene-copolymers: structure and properties, *Macromol. Symp.* (2006), submitted.
- [E51] R. Godehardt, R. Adhikari, W. Lebek, M. Rosenthal, C. Martin, E. Days, G.H. Michler: AFM investigation of structural changes on PE blends induced by different surface treatments, *Proc. 11. Intern. Conf. Polymeric Materials*, P2004, 29.Sept.-01. Oct. 2004, Halle/Saale, A10
- [E52] R. Godehardt, R. Adhikari, W. Lebek, M. Rosenthal, C. Martin, E. Days, G.H. Michler: AFM investigation of PE blends after different surface treatments, *CD-Proc. 21th Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, PPS-21, 19.-23. June 2005, Leipzig, P8.6

4. Beantragte Mittel

Personalbedarf

½ BAT-O IIa für zwei Jahre für Doktorandin Frau Dipl.-Ing. S. Scholtyssek

Wissenschaftliche Geräte

Keine

Verbrauchsmaterial

Beschaffung und Einarbeitung der CNT in die Blends	4.500 €
Eine Packung zu 50 St. AFM-Cantilever des Typs SSS-NCH-50	3.000 €
Ein Diamantmesser für die TEM-Probenpräparation	2.850 €
Fotomaterialien, Speichermedien, Chemikalien, spezielles Präparationsmaterial	1.650 €
	Gesamt: 12.000 €

Reisen

Pro Jahr 4x nach Dresden zum Kooperationspartner Gesamt: 800 €

5. Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Prof. Dr. rer. nat. habil. G. H. Michler (Projektleiter)

Dr. rer. nat. R. Godehardt (Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Uni-Anstellung)

Dipl.-Physiker W. Lebek (Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Uni-Anstellung)

Frau C. Becker (Technische Mitarbeiterin, Uni-Anstellung)

Frau Dipl.-Ing. S. Scholtyssek (Doktorandin, finanziert durch das beantragte Projekt)

Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

Frau Dr.-Ing. P. Pötschke (Leibniz-Instituts für Polymerforschung Dresden e.V.)
Kooperationspartner für die Herstellung der Komposite mittels Schmelzeinmischung

Arbeiten im Ausland und Kooperationen mit ausländischen Partnern

Prof. Dr. C. G'Sell (Ecole des Mines, Nancy, Frankreich)

Kooperationspartner bei Vergleichsuntersuchungen bezüglich spezieller Zugversuche

PD Dr. rer. nat. habil. G. Bar (Dow Benelux B.V., Niederlande),

Kooperationspartner für Bereitstellung der Polymerausgangsmaterialien

M. Claes (Nanocyl SA, Belgien)

Kooperationspartner für Bereitstellung funktionalisierter MWCNT

Apparative Ausstattung

200 kV TEM vom Typ JEM 2010 (Firma Jeol)

120 kV TEM vom Typ LEO 912 mit abbildendem Energiefilter (Firma LEO)

REM vom Typ JSM 6300 (Firma Jeol)

Kryo-Ultramikrotome der Typen UCT und Ultracut E der Firma Leica

Kryo-Ultramikrotome NT7 der Firma RMC

AFMs vom Typ D3000 und Multimode der Firma Veeco Instruments

Eigenbaumessplatz mit Lichtmikroskopen für Zugversuche an Miniaturprüfkörpern

ESEM XL30-FEG am IWZ für Materialwissenschaften der Universität

400 kV-TEM vom Typ JEM 4000FX am MPI für Mikrostrukturphysik Halle

Kühl-Dehn-Halter der Firma Gatan für alle drei TEMs

6. Einbettung in die Struktur des Clusters

a) im Research Topic „Nanocomposites“

Im beantragten Projekt NC2 „Modifizierung von Polyethylenblends durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen“ ist die Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen bezüglich mechanischer Eigenschaften eine wesentliche Zielstellung, die zugleich Ziele des Projekts NC1 „Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanocompositen“ (Prof. Grellmann) tangiert. Da

Nanocomposite (NC)

die Strukturausbildung in der teilkristallinen Matrix der CNT-Polyethylenblend-Komposite in entscheidendem Maße von den Abkühlbedingungen bei der Herstellung der Miniaturprüfkörper abhängt, sind Fragestellungen, die im Projekt CN3 „Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere“ (Prof. Radusch) bearbeitet werden, für das beantragte Projekt bedeutsam.

b) Innerhalb des Clusters

Direkte Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen des Clusters erfolgen bei der Projektbearbeitung insbesondere mit dem Interdisziplinären wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften (Prof. Kressler) für Untersuchungen am ESEM XL30-FEG und mit dem MPI für Mikrostrukturphysik (Prof. Gösele) für In-situ-Dehntests am 400 kV TEM. In beiden Fällen werden für In-situ-Dehntests spezielle Zusatzgeräte für die Elektronenmikroskope eingesetzt (Gatan Kühl-Dehn-Halter für das TEM, x,y,z-Goniometer und Dehnmodul für das ESEM), die vom Antragsteller des Projekts über Drittmittelförderung durch das Land Sachsen-Anhalt bzw. die DFG beschafft wurden.

c) Innerhalb des Umfeldes/SFB

Zwischen dem beantragten Projekt CNT 2 und dem Teilprojekt A5 des SFB 418 bestehen sowohl hinsichtlich der Anwendung nanoskopischer Untersuchungstechniken als auch bezüglich der Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen direkte Anknüpfungspunkte.

7. Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8. Unterschriften

Prof. Dr. G.H. Michler

Dr. R. Godehardt

Halle, im Januar 2006

Verzeichnis der Anlagen

Bildanhang mit Abbildungen 1 bis 3

Bildanhang



Abb. 1 Messplatz für Zugversuche an Miniaturprüfkörpern unter lichtmikroskopischer Kontrolle

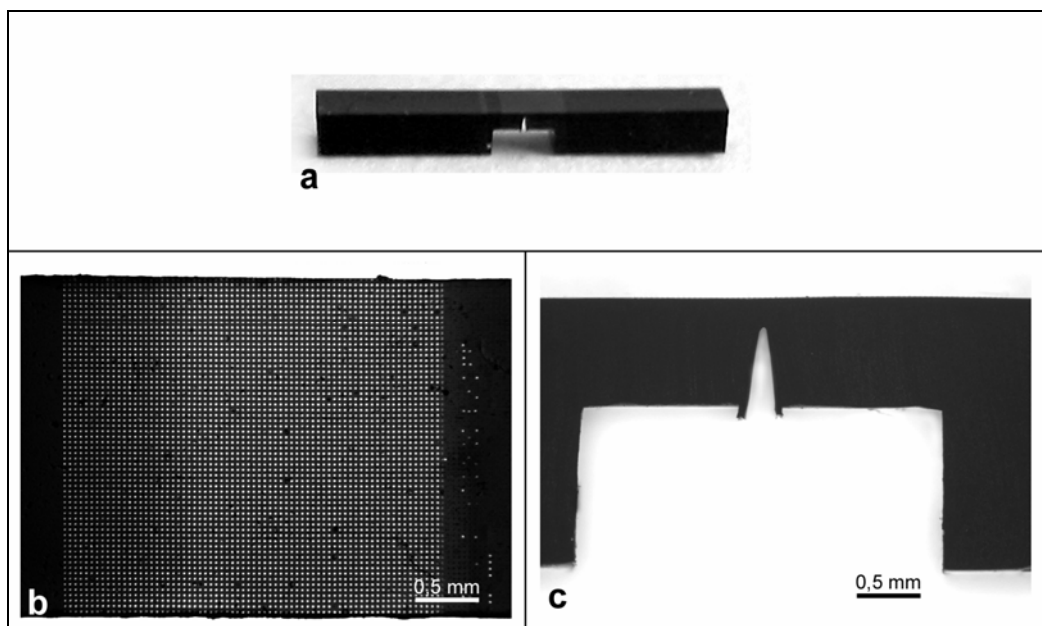


Abb. 2 Miniaturprüfkörper in Übersicht (a), Draufsicht (b) und Seitenansicht (c)

Nanocomposite (NC)

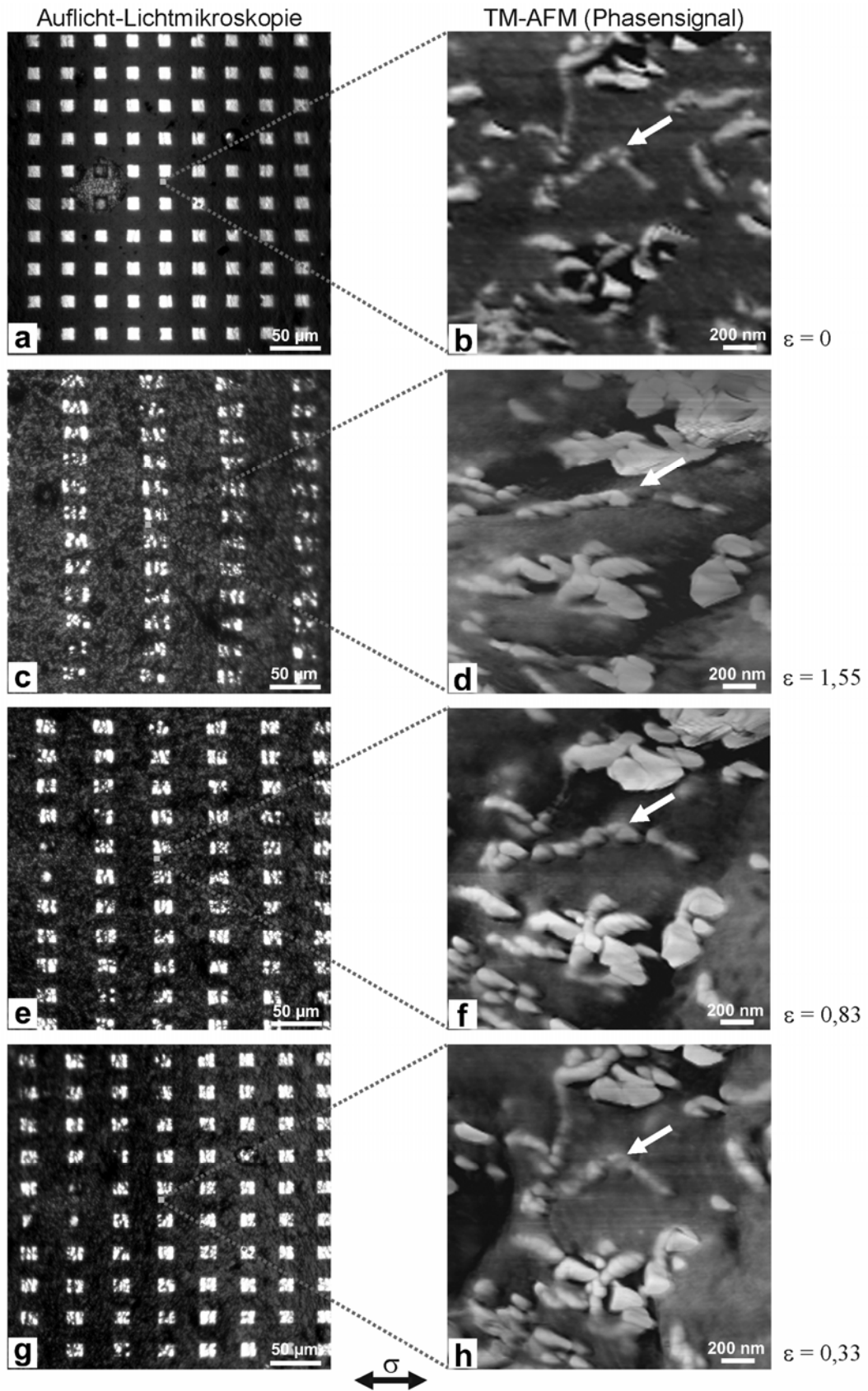


Abb. 3 Darstellung des lokalen Deformationsverhaltens bei sukzessiv erhöhter Dehnung (a bis d) sowie nach teilweiser (e, f) und vollständiger (g, h) Entlastung mittels Lichtmikroskop und TM-AFM

Teilprojekt NC3

Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere

Projektleiter:
H.-J. Radusch,
R. Androsch

Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Antrag auf Gewährung einer Sachbeihilfe

1 Allgemeine Angaben

Antrag im Rahmen des Exzellenzprogramms des Kultusministeriums des Landes Sachsen-Anhalt zum Schwerpunkt Nanostrukturierte Materialien

1.1 Antragsteller

Name: Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Radusch
Dienststellung: Universitätsprofessor, Leiter des Lehrstuhls Kunststofftechnik am Institut für Werkstoffwissenschaft, Leiter des Instituts für Werkstoffwissenschaft
Geburtsdatum: 02.02.1949
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich Ingenieurwissenschaften, Institut für Werkstoffwissenschaft
Dienstadresse: 06099 Halle/Saale
Telefon: +49 3461 46 2791
Fax: +49 3461 46 3891
e-mail: hans-joachim.radusch@iw.uni-halle.de
Privatadresse: Thomas-Mann-Str. 10, 06667 Weißenfels, Telefon +49 3443 302458

Nanocomposite (NC)

Name: Dr.-Ing. habil. René Androsch
Dienststellung: Privatdozent, wissenschaftlicher Mitarbeiter
Geburtsdatum: 06.09.1962
Nationalität: deutsch
Institut: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Fachbereich
Ingenieurwissenschaften, Institut für Werkstoffwissenschaft
Dienstadresse: 06099 Halle/Saale
Telefon: +49 3461 46 3762
Fax: +49 3461 46 3891
e-mail: rene.androsch@iw.uni-halle.de
Privatadresse: Gottlieb-Friedrich-Klopstockstr. 7, 06618 Naumburg,
Tel. 49 3445 711275

1.2 Thema

Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere

1.3 Kennwort

Nanostrukturierte Polymere

1.4 Fachgebiet und Arbeitsrichtung

Fachgebiet: Materialwissenschaften
Arbeitsrichtungen: Polymerwerkstoffe, Beziehung zwischen Struktur und Eigenschaften,
nanostrukturierte Materialien

1.5 Voraussichtliche Gesamtdauer

3 Jahre

1.6 Antragszeitraum

01.07.2006 – 30.06.2008

1.7 Datum der bisherigen Bewilligung

01.07.2005

1.8 Zusammenfassung

Die Kristallisationsfähigkeit linearer und flexibler Makromoleküle ist eine optimale Voraussetzung zur Generierung nanostrukturierter polymerer Materialien. Aufgrund kinetischer Hemmnisse erfolgt die Kristallisation von Makromolekülen niemals vollständig, was eine Koexistenz multipler Phasen in einem metastabilen Gleichgewicht zur Folge haben kann. Im einfachsten Modell werden Kristallite an eine amorphe Phase gekoppelt und in diese eingebettet betrachtet. Der Anteil der kristallinen Phase und deren Morphologie werden hierbei sowohl von der Molekülarchitektur als auch den Kristallisationsbedingungen kontrolliert und determinieren alle ultimativen Eigenschaften des Materials. Während der grundlegende Zusammenhang zwischen den Kristallisations- bzw. Keimbildungsbedingungen und der Kristallitmorphologie in Anlehnung an die Erkenntnisse aus der Metallkunde seit vielen Jahrzehnten bekannt ist, besteht gegenwärtig jedoch noch eine bedeutende Erkenntnislücke über die gezielte Einstellung der Morphologie von Polymerkristallen und dessen Effekt auf anwendungsorientierte Eigenschaften. Insbesondere ist das Kenntnisdefizit groß, wenn es sich dabei um Polymere mit nanopartikulären Füllstoffen handelt, welche die Strukturausbildung durch Beeinflussung der Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen essentiell beeinflussen können. Es ist daher das Ziel dieses Forschungsvorhabens, die zur Fabrikation von aus Makromolekülen bestehenden und in Zahl, Größe und Gestalt definierten Nanostrukturen erforderlichen Kristallisationsbedingungen zu evaluieren und anschließend mit modernen werkstoffwissenschaftlichen Methoden zu charakterisieren. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt auf der kontrollierten Einstellung von Nanostrukturen durch Rekristallisation im festen Zustand nach erfolgter primärer Kristallisation während schneller Abkühlung aus der Schmelze. Darauf aufbauend soll der Einfluss nanopartikulärer Füllstoffe auf die Herausbildung der polymereigenen Nanostrukturen untersucht werden. Dabei werden sowohl partikuläre Nano-Füllstoffe als auch Nano-Schichtsilikate berücksichtigt.

Mit der Durchführung des Forschungsvorhabens sollen einerseits die Grundlagen zur Herstellung einkomponentiger sowie nanopartikelgefüllter Polymermaterialien sowohl mit lamellenförmigen als auch mit globulären Kristalliten definierter Abmessungen im Nanometerbereich und unterschiedlichem Kopplungsgrad an die amorphe Matrix geschaffen sowie der Einfluss von Nano-Füllstoffen auf solchermaßen nanostrukturierte Polymere herausgearbeitet werden.

Das anwendungstechnische Potential als Voraussetzung für eine wirtschaftliche Verwertbarkeit der unterschiedlichen Strukturen wird durch die Analyse des thermisch-mechanischen Verhaltens und dabei insbesondere des Spannungs-Dehnungsverhaltens abgeschätzt.

2 Stand der Forschung, eigene Vorarbeiten

2.1. Stand der Forschung

Das Ziel des Forschungsprojektes „Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere“ ist die systematische Untersuchung des Einflusses der Kristallisationsbedingungen und der Anwesenheit von Nano-Füllstoffen auf die Zahl, Morphologie und thermodynamischen Eigenschaften von Kristalliten in teilkristallinen Polymeren und die Analyse des davon abhängigen makroskopischen Eigenschaftsbildes.

Während die Schmelzekristallisation bei langsamen bis moderaten Abkühlraten zur Entstehung von Lamellenkristallen führt, kann bei schneller Abkühlung die Formation kleiner, nicht-lamellarer und im inneren Aufbau Defekte enthaltende Domänen forciert werden. Schnelle Abkühlung ist äquivalent mit einer Erniedrigung der Kristallisationstemperatur, und dies führt zu einer Verringerung des kritischen Keimradius, d.h. der Größe von wachstumsfähigen Keimen. Gleichzeitig steigt mit Erniedrigung der Kristallisationstemperatur die Keimzahl bei thermischer Keimbildung an. Diese beiden Effekte haben sowohl eine geringere Größe und höhere Zahl von Kristalliten, verglichen zur Kristallisation bei hohen Temperaturen bzw. geringer Unterkühlung zur Folge. Zusätzlich erfolgt die Kristallisation bei hoher Unterkühlung vergleichsweise schnell, was zum Beispiel den Einbau von Kristallitbaufehlern oder imperfekte Oberflächenstrukturen zur Folge hat [1].

Selbst im Fall extrem hoher Kühlraten, wie diese typischerweise im realen Verarbeitungsprozess zum Beispiel beim Spritzgießen, Extrudieren oder Schmelzespinnen vorhanden sind, kann in kristallisationsfähigen Polymeren die Kristallisation kaum vollständig unterdrückt werden. Das schließt konventionelle Polymere wie Polyethylen, isotaktisches Polypropylen, Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat ein. Bild 1 zeigt beispielhaft elektronenmikroskopische Aufnahmen von abgeschrecktem Polyethylenterephthalat (links) [2] und abgeschrecktem isotaktischen Polypropylen (rechts) [3]. Im Fall vom hier gezeigten Polyethylenterephthalat sind deutlich nodulare Strukturen mit im Nanometerbereich liegenden Abmessungen zu erkennen, obwohl derartige Präparationen mit typischen Analysemethoden als amorph klassifiziert werden. Isotaktisches Polypropylen zeigt nach schneller Abkühlung ebenfalls strukturelle Heterogenitäten mit Nanometerdimensionen, welche häufig als smektisch interpretiert werden.

Bis heute sind die durch schnelle Abkühlung erzielbaren Nanostrukturen nur unzureichend oder überhaupt nicht bezüglich des Einflusses der Kristallisationsbedingungen auf die Zahl, Form, thermodynamischen Eigenschaften und Endeigenschaften untersucht worden. Wenige

Nanocomposite (NC)

Untersuchungen zur Morphologie aus der Schmelze schnell abgekühlter Polymere mittels Elektronenmikroskopie wurden bereits vor mehreren Jahrzehnten insbesondere an isotaktischem Polypropylen durchgeführt [3-6]. Diese Untersuchungen beinhalteten jedoch nicht die primäre Analyse der thermodynamischen Stabilität der durch schnelle Abkühlung erzeugten nanoskaligen Domänen sowie die durch Tempern bei erhöhter Temperatur durch mögliche Umstrukturierung/Rekristallisation erzielbaren Eigenschaftsänderungen.

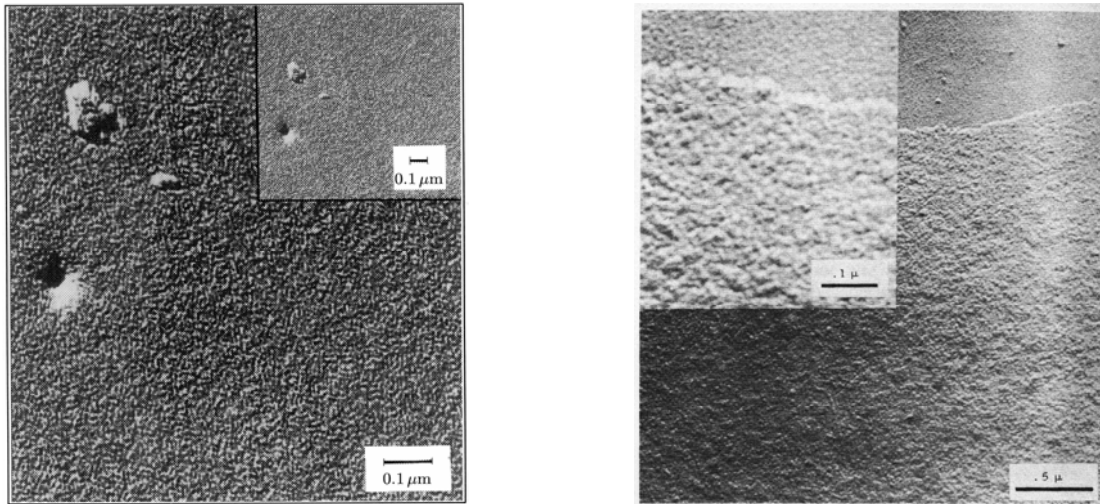


Bild 1: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von abgeschrecktem Polyethylenterephthalat (links) [2] und transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von isotaktischem Polypropylen (rechts) [3].

So ist zum Beispiel im Fall des isotaktischen Polypropylen unklar, ob die ursprünglich nach schneller Abkühlung erhaltenen Domänen sich während einer thermischen Behandlung in Lamellenkristalle umorganisieren [7] oder lediglich ihre Größe unter Beibehalt der äußeren Gestalt ändern [3-5]. Die nach schneller Abkühlung beobachtbaren defektbehafteten Domänen der Dimension <20 nm können möglicherweise durch geeignete Wärmebehandlung mit den Parametern Temperatur und Zeit in verschiedene, thermodynamisch stabilere Endzustände mit, verglichen zu den sonst vorhandenen typischen Lamellenstrukturen, großem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis kontrolliert überführt werden und das makroskopische Eigenschaftsbild verändern.

Insbesondere existieren zu dieser Problematik keine Erkenntnisse im Zusammenhang mit der Anwesenheit von Nano-Füllstoffen, die aber Gegenstand intensiver Forschung in konventionellen Polymersystemen sind [8-14].

Die im Nanometerbereich liegende Größe der kristallinen bzw. mesomorphen, weil stark defektbehafteten Domänen im Ausgangszustand hat zur Folge, dass die Struktur und damit die

Eigenschaften der Grenzfläche zur umgebenden amorphen Matrix besondere Berücksichtigung in der Evaluierung der thermodynamischen Stabilität sowie Erklärung des Gesamteigenschaftsbildes finden muss. Die Energie der Kristallitoberfläche kann zum Beispiel über die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Kristallitdicke abgeschätzt werden [15], jedoch versagt diese Methode, wenn sich defektbehaftete Kristalle während des Aufheizens zwecks Messung der Schmelztemperatur in stabilere Kristalle umwandeln. Die Schmelztemperatur der nach schneller Abkühlung erzielten defektbehafteten mesomorphen Domänen ist bis heute nicht bekannt. Alternativen zur semi-quantitativen Beschreibung der Grenzflächeneigenschaften von Kristallen sind die Analyse des Gehaltes an steifer amorpher Phase [16] und des lokalen Schmelzverhaltens des Einzelkristalls mittels temperaturmodulierter Kalorimetrie [E17].

Unter Nutzung neu etablierter Analysetechniken wie temperaturlöste Rasterkraftmikroskopie oder temperaturmodulierte Kalorimetrie sowie heute verfügbarer spezieller Präparationstechniken [18] soll die bisher nicht ausreichend charakterisierte thermodynamische Stabilität von durch schnelle Schmelzekristallisation erzielten mesomorphen Strukturzuständen quantifiziert werden. Temperaturlöste Rasterkraftmikroskopie erlaubt die in-situ Analyse von Änderungen der metastabilen Struktur während einer Temperbehandlung und kalorimetrische Experimente führen indirekt zu quantitativen Informationen über die Struktur der Kristallitgrenzfläche.

Mit diesen Untersuchungen kann auch ein Beitrag zur gegenwärtig stattfindenden Diskussion eines neuen Modells zur Beschreibung des Kristallisationsprozesses geleistet werden [19]. Dieses Modell zum primären Kristallisationsprozess von Polymeren betrachtet mesomorphe Strukturen als Zwischenzustände während der Transformation der Schmelze in den finalen Lamellenkristall. Während dieses Zwischenstadium im isothermen Schmelzekristallisationsprozess nicht eingefroren werden kann, ist möglicherweise mit dem über schnelle Abkühlung erzielten Strukturzustand ein Weg zu dessen Studium gegeben.

2.2. Vorarbeiten

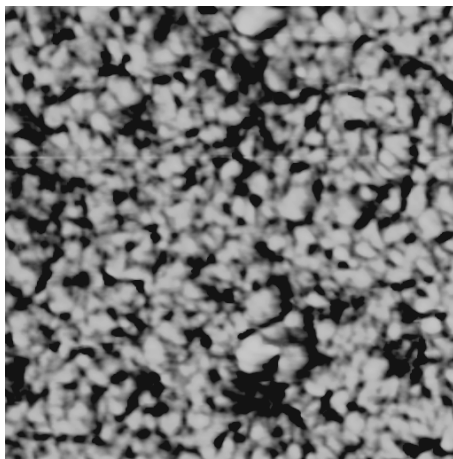
Die Vorarbeiten zu dem beantragten Projekt lassen sich in vier Gruppen einteilen:

1. Ermittlung der Phasenmorphologie teilkristalliner Polymere als Funktion der thermischen Vorgeschichte mittels Rasterkraftmikroskopie [E20,E21]
2. Untersuchung des lokalen Schmelzverhaltens des Einzelkristalls im polykristallinen Gemenge [E20,E22-E24] mittels temperaturmodulierter Kalorimetrie [E25-E27]

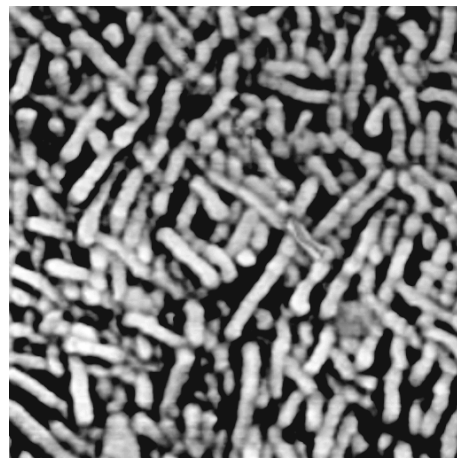
Nanocomposite (NC)

3. Untersuchung der steifen amorphen Phase in teilkristallinen Polymeren als Funktion der Zahl der Kristalle und Kristallmorphologie [E28,E29]
4. Untersuchungen zum Einfluss von Nanofüllstoffen (partikuläre Silica und Schichtsilikate) auf die Struktur/Morphologie und thermisch-mechanischen Eigenschaften teilkristalliner Polymersysteme [E30,E31].

Für den Fall von isotaktischem Polypropylen konnte nachgewiesen werden, dass bei Variation der Kristallisationsbedingungen stark unterschiedliche Nanostrukturierung erzielt werden kann. Bild 2 zeigt im direkten Vergleich rasterkraftmikroskopische Aufnahmen, mit zum einen globulärer (links) und zum anderen lamellenartiger kristalliner Überstruktur (rechts) [E20].



$1500 \times 1500 \text{ nm}^2$



$600 \times 600 \text{ nm}^2$

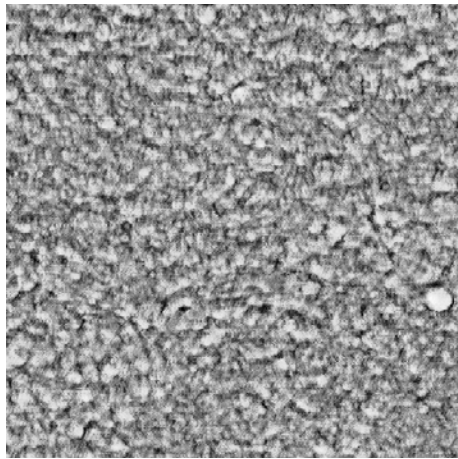
Bild 2: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von isotaktischem Polypropylen mit globulären Kristallen (links) und Lamellenkristallen (rechts).

Die prinzipielle Möglichkeit nicht nur der qualitativen sondern auch quantitativen Einstellung von Strukturen wurde in einer separaten Studie am gleichen Material nachgewiesen [E21]. Bild 3 zeigt beispielhaft, wie die ursprünglich nach schneller Abkühlung vorhandenen mesomorphen Domänen (links) durch gezielte Wärmebehandlung vergrößert werden können (rechts), ohne dass die Gestalt der Kristalle verändert wird. Im gezeigten konkreten Beispiel steigt der mittlere Durchmesser der Domänen von etwa 20 nm auf 40 nm an. Die Präparation der Proben erfolgte außerhalb des Mikroskops. Die in diesem Projekt geplanten Untersuchungen sollen nun auch in-situ durchgeführt werden, was idealerweise und erstmalig Rückschlüsse auf den Mechanismus des Rekristallisationsprozesses zulassen wird. Als Alternativen sind eine Vergrößerung der Struktur durch Wachstum existenter Domänen oder das Schmelzen der ursprünglich entstandenen Kristalle/Domänen und Neukristallisation möglich.

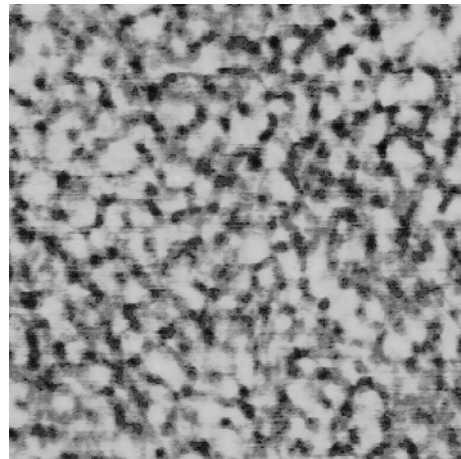
Nanocomposite (NC)

Die thermodynamische Stabilität der zunächst durch schnelle Schmelzekristallisation entstandenen mesomorphen Domänen könnte theoretisch über deren Schmelztemperatur ermittelt und beschrieben werden. In der Praxis ist jedoch die Schmelztemperatur nicht meßbar, weil sich die im thermodynamischen Ungleichgewicht befindlichen Strukturen während des Aufheizens umorganisieren. So ist die Schmelztemperatur von stark unterschiedlich kristallisierten Polypropylenen scheinbar unabhängig von der Struktur. Es müssen also alternative Methoden angewendet werden, um vor allem die Grenzflächenenergie abzuschätzen. Die Größe der Kristalle und deren innere Struktur einschließlich Gehalt an Kristallbaufehlern, welche ebenfalls die thermodynamische Stabilität eines Kristalls mitbestimmen, können mittels Mikroskopie und Röntgenmethoden analysiert werden. Die Grenzflächenstruktur kann indirekt über die Analyse der Tendenz eines Kristalls zu reversiblen Kristallisieren und Schmelzen beschrieben werden. Reversibles Kristallisieren und Schmelzen erfolgt scheinbar im Temperaturgleichgewicht ohne Unterkühlung bzw. Überhitzung, d.h. ohne erforderliche Keimbildung. Die Abwesenheit jeder Art von Keimbildung impliziert, daß der reversible Prozeß durch ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht an der Kristallitoberfläche bedingt sein muß, und nur ausgewählte Molekülsequenzen involviert. Die Auswahl erfolgt derart, daß nach reversiblen Schmelzen einer Molekülsequenz ein weiterer Teil des gleichen Moleküls noch im kristallisierten Zustand verbleiben muß, um bei nachfolgender Abkühlung erleichtert, d.h. ohne Unterkühlung wieder kristallisieren zu können. Dieses Erfordernis verlangt, daß Kristalle, welche reversibles Schmelzen zeigen, eine intrakristalline Schmelztemperaturverteilung und damit intrakristalline Verteilung der Struktur und thermodynamischen Stabilität aufweisen müssen. So konnte bereits im Fall von Polyethylen und Polypropylen eine Korrelation zwischen reversiblen Schmelzen und der Kristallperfektion nachgewiesen werden. Reversibles Schmelzen findet demnach bevorzugt in Kristallen mit gestörter Faltenoberfläche bzw. guter Kopplung an die umgebende amorphe Phase statt. Es konnte auch für den Fall von isotaktischem Polypropylen unter Anwendung des neu erarbeiteten Konzeptes der spezifischen Reversibilität des Kristallisierens von Polymeren festgestellt werden, dass die in Bild 2 rechts gezeigten Lamellenkristalle eine schlechtere Kopplung an die amorphe Phase aufweisen als die defektbehafteten globulären Kristalle, welche im Bild 2 links gezeigt sind [E20]. Mit der in dem beantragten Projekt geplanten definierten Einstellung unterschiedlicher Strukturen durch Tempern ursprünglich mesomorpher und imperfekter Kristalle soll die Korrelation zwischen reversiblen Schmelzen und Oberflächenstruktur/Kopplung zwischen kristalliner und amorpher Phase weiter präzisiert werden.

Nanocomposite (NC)



1000 × 1000 nm²



1000 × 1000 nm²

Bild 3: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von isotaktischem Polypropylen mit globulären Kristallen vor (links) und nach einer Wärmebehandlung (rechts).

Reversibles Schmelzen als integraler Indikator für die Imperfektion von Kristallen kann vorteilhaft mit der Methode der temperaturmodulierten dynamischen Differenzkalorimetrie (TMDSC) gemessen werden. Die Grundlagen für die Anwendung dieser Methode wurden in den letzten Jahren erarbeitet und als separate Studien publiziert [E25-E27].

Eine weitere Möglichkeit der vertieften Analyse der nanostrukturierten Phasen ist mit der Quantifizierung der steifen amorphen Phase gegeben. In teilkristallinen Strukturen ist die amorphe Phase in Abhängigkeit vom Grad der Kopplung an den Kristall zum Teil in ihrer Mobilität behindert. Die Analyse des Glasüberganges der amorphen Phase erlaubt eine quantitative Bestimmung des Anteils der steifen bzw. in deren Mobilität behinderten amorphen Phase und damit Rückschlüsse auf die Oberflächenstruktur der Kristalle, d.h. die Zahl der aus dem Kristall austretenden Moleküle. Je perfekter die Kristalloberfläche ist, umso besser ist eine Entkopplung zur amorphen Phase gegeben und umso geringer ist der Anteil an steifer amorpher Phase. Die Existenz einer steifen amorphen Phase in teilkristallinen Polymeren ist seit mehr als zwei Jahrzehnten bekannt, aber eine Korrelation zwischen Kristallperfektion und Anteil an steifer amorpher Phase ist erst in jüngeren Arbeiten nachgewiesen worden. Dieser Zusammenhang wurde zunächst am Beispiel von kaltkristallisiertem und anschließend sukzessive perfektionierten Polyethylenterephthalat nachgewiesen [E28,E29] und soll nun auch im hier beantragten Projekt als Möglichkeit der Charakterisierung der Struktur der Oberfläche genutzt werden.

Der Einfluss von Nanofüllstoffen - und dabei insbesondere von nanopartikulärer Kieselsäure sowie Organoclay - auf die kristalline Struktur, Phasenmorphologie und Eigenschaften von Polypropylen basierten dynamischen Vulkanisaten wurde in der letzten Zeit untersucht [E30,E31]. Es konnte gezeigt werden, dass bei phasenselektiver Einlagerung der Nanoteilchen in die kristallisationsfähige

Matrix des dynamischen Vulkanisates deutliche mechanische Effekte erzielt werden können, die ihre Ursache vor allem in den aufgrund der Nanofüllstoffanwesenheit veränderten Kristallisationsmechanismen bzw. -bedingungen haben. Das Bild 4 zeigt beispielhaft eine AFM-Aufnahme eines Montmorillonit gefüllten, Polypropylen basierten dynamischen Vulkanisates und den Verlauf des dynamischen Moduls in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil.

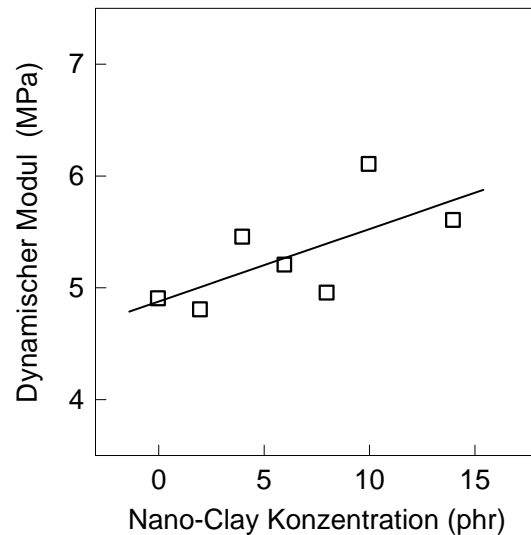


Bild 4: AFM-Aufnahme eines mit 8% Montmorillonit gefüllten dynamischen Vulkanisats auf Basis PP/EPDM 30/70 (links) und Einfluss des Nanofüllstoffanteils auf den dynamischen Modul E' (rechts).

Weitere grundlegende Erkenntnisse zum Einfluss nanopartikulärer Kohlenstoff-Füllstoffe auf Struktur und Eigenschaften von Homopolymeren und Blends wurden unter Verwendung von Rußen und Carbon-Nanotubes erhalten [E32-E34], deren Einfluss im beantragten Vorhabenszeitraum jedoch nicht untersucht werden soll.

3 Ziele und Arbeitsprogramm

3.1 Ziele

Das Ziel des Forschungsvorhabens besteht in der Quantifizierung des Zusammenhanges zwischen Kristallisationsbedingungen, Nanostrukturierung und Eigenschaften von kristallisationsfähigen Polymeren an sich sowie in der Charakterisierung des Einflusses der Präsenz von Nanofüllstoffen bei der Nanostrukturierung kristallisationsfähiger Homopolymere.

Bezüglich der Kristallisationsbedingungen liegt der Schwerpunkt auf der Analyse der Kristallisation bei hoher Kühlrate, wie diese zum Beispiel im Spritzgußverfahren vorhanden ist. Damit ist eine klare Abgrenzung von Untersuchungen mit vergleichsweise langsamer Kühlrate gegeben. Schnelle Abkühlung aus der Schmelze hat eine hohe Keimdichte zur Folge und führt zunächst zur

Entstehung nanoskaliger, nicht-lamellarer Kristalle mit erhöhter Defektdichte. Diese nanoskaligen Kristalle werden anschließend durch kontrollierte Rekristallisation im festen Zustand umstrukturiert. Es ist das Ziel dieses Forschungsvorhabens, Zahl, Größe, Gestalt und thermodynamische Stabilität der durch schnelle Abkühlung und nachfolgende Rekristallisation im festen Zustand entstehenden Nanostrukturen zu kontrollieren, weil damit das Eigenschaftsbild entscheidend beeinflusst wird.

Dieses Ziel soll unter anderem sowohl durch den Einsatz spezieller Spritzgußpräparationstechnik mit der Möglichkeit quantifizierbarer Kühlrate zur Probenvorbereitung als auch durch Anwendung modernster mikroskopischer Methoden zur Erfassung der Struktur im Nanometerbereich erreicht werden. Zur Erfassung der thermodynamischen Stabilität entlang unterschiedlicher Pfade kristallisierter Proben wird die thermische Analyse unter Anwendung neuer Messtechniken und Auswertekonzepte genutzt.

Im Ergebnis des Forschungsvorhabens soll es einerseits möglich sein, einkomponentige Polymermaterialien sowohl mit lamellenförmigen als auch mit globulären Kristalliten definierter Abmessungen im Nanometerbereich und unterschiedlichen Defektgehaltes und Kopplungsgrades an die amorphe Matrix herzustellen und andererseits den Einfluss von Nanofüllstoffen dabei gezielt auszunutzen. Das anwendungstechnische Potential als Voraussetzung für eine wirtschaftliche Verwertbarkeit der unterschiedlichen Strukturen wird durch die Analyse des mechanischen Verhaltens abgeschätzt.

Die Ergebnisse des Forschungsprojektes sollen insbesondere auch genutzt werden, um ein neues Modell zur Kristallisation von Polymeren über die Einstellung von Zwischenzuständen zu diskutieren und um das Konzept spezifischen reversiblen Schmelzens und Kristallisierens weiter zu entwickeln. Die durchzuführenden experimentellen Arbeiten am Rasterkraftmikroskop werden zusätzlich einen Beitrag zur Entwicklung der in-situ Analyse von polymeren Strukturen leisten.

3.2 Arbeitsprogramm und Zeitplan

1. Erarbeitung einer Korrelation zwischen Kristallisationsbedingungen und Kristallitmorphologie in teilkristallinen Polymeren.

Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt in der kontrollierten Variation der Kristallitmorphologie ursprünglich schnell aus der Schmelze abgekühlter Proben durch nachträgliches Tempern bei erhöhter Temperatur in ungefüllten Systemen sowie in Anwesenheit von Nanofüllstoffen.

Damit wird zum einen dem Erfordernis nach praktischer Umsetzbarkeit von Ergebnissen im realen Herstellungsprozess von Polymeren nachgekommen, weil dort üblicherweise hohe Abkühlraten aus zumeist ökonomischen Gründen eingestellt werden. Zum anderen bleibt bei nachträglicher

Nanocomposite (NC)

Wärmebehandlung ursprünglich schnell aus der Schmelze abgekühlter Proben die Keimdichte erhalten, was Auswirkungen auf die finale Kristallitmorphologie haben muss. Damit stehen die typischerweise bei teilkristallinen Polymeren und langsamer Abkühlung erzielbaren lamellaren Strukturen nicht im Fokus der Untersuchungen, sondern die in lateraler Richtung verkleinerten Kristallite, welche bisher kaum systematisch in deren Formationsprozess und deren Auswirkungen auf das Gesamteigenschaftsbild untersucht wurden.

Im Ergebnis dieses Forschungskomplexes soll die Abhängigkeit der Zahl und Dimension von Kristalliten von

- (a) der Abkühlrate während primärer Schmelzekristallisation,
- (b) der Tempertemperatur,
- (c) der Temperzeit und
- (d) der Art und des Anteils von Nano-Füllstoffen

quantifiziert sein.

2. Analyse der thermodynamischen Eigenschaften kristalliner Bereiche einschließlich deren Grenzflächeneigenschaften.

Der erste Forschungskomplex soll primär unter Nutzung mikroskopischer und röntgenographischer Experimentiertechnik bearbeitet werden. Mit diesen beiden Methoden können sowohl die Zahl als auch die Form von Kristallen analysiert werden. Ein Zugang zu den thermodynamischen Eigenschaften der Kristalle ist damit jedoch nicht möglich. Die Kenntnis thermodynamischer Eigenschaften ist jedoch unabdingbar, um das anwendungstechnische Potential der erzielbaren Strukturen abzuschätzen, weil diese deren Stabilität kontrollieren.

Die thermodynamische Stabilität der kristallinen Bereiche wird neben deren Größe sowohl von der inneren Struktur (Typ der Elementarzelle, Zahl und Art der Kristallitbaufehler) als auch der Grenzflächenstruktur beeinflusst. Diese Parameter sollen mittels Kalorimetrie (DSC) unter Anwendung neuer Methoden (temperaturmodulierte DSC) und Konzepte (Konzept der spezifischen Reversibilität des Schmelzens und Kristallisierens, Konzept der steifen amorphen Phase) abgeschätzt werden. Ergänzend zu diesen speziellen Untersuchungen zur lokalen Struktur kristalliner Bereiche soll mit Standard-DSC-Messungen das integrale thermische Verhalten analysiert werden.

Im Ergebnis dieses Forschungskomplexes soll eine Korrelation zwischen der Zahl und Dimension von Kristalliten und

- (a) dem Betrag spezifischen, d.h. auf den Einzelkristall bezogenen reversiblen Schmelzens und Kristallisierens, und
- (b) dem Anteil an steifer amorpher Phase

erarbeitet werden.

Insofern reversibles Schmelzen eines Kristalls nur möglich ist, wenn dieser an die amorphe Phase gekoppelt ist, kann aus dieser Korrelation eine halb-quantitative Aussage zur Grenzflächenstruktur abgeleitet werden. Ebenso erlaubt die Analyse des Anteils an steifer amorpher Phase Rückschlüsse auf die Grenzflächenstruktur zwischen kristalliner und amorpher Phase dahingehend, daß bei vollständiger Entkopplung der Anteil an steifer amorpher Phase verschwindet bzw. der Anteil mit steigendem Kopplungsgrad größer wird. Diese Arbeiten konzentrieren sich zunächst auf die nanostrukturierten aber nanofüllstofffreien Polymere. Im dritten Projektjahr werden aufbauend auf den Erkenntnissen zu diesem Komplex entsprechende Arbeiten unter Einsatz von Nano-Füllstoffen realisiert.

3. Analyse des Deformationsverhaltens nanostrukturierter einkomponentiger Polymerwerkstoffe als Funktion der Größe, Gestalt und thermodynamischen Eigenschaften der Nanokristalle.

Das Ziel dieses Forschungskomplexes ist die Evaluierung einer anwendungsrelevanten Umsetzbarkeit der zuvor in den Forschungskomplexen 1 und 2 ermittelten Korrelation und Erkenntnisse. Insbesondere soll hier ermittelt werden, ob durch Variation der Kristallitdimensionen anwendungstechnisch relevante Eigenschaften beeinflusst werden können. Schwerpunkt der Untersuchungen ist die Analyse des Deformationsverhaltens und hier insbesondere die Korrelation der Kristallitmorphologie mit dem Elastizitätsmodul und dem Spannungs-Dehnungsverhalten.

4. Entwicklung/Etablierung neuer Analysemethoden und Weiterentwicklung bestehender Konzepte zur Phasenstruktur teilkristalliner Polymere.

Die in den zuvor erläuterten Forschungskomplexen zu erstellenden Korrelationen verlangen die Anwendung neuer experimenteller Methoden. Die Charakterisierung der kristallinen Phase teilkristalliner Polymere kann heute vorteilhaft mittels Rasterkraftmikroskopie durchgeführt werden. Während diese Experimentiertechnik zur Erfassung vorgegebener zeitkonstanter Strukturen selbst im Nanometerbereich Stand der Technik darstellt, erfordert die in-situ Analyse zur Erfassung der Dynamik veränderte Messparameter. Diese müssen im Rahmen des Forschungsvorhaben ermittelt und angewendet werden. Die in-situ Analyse der Rekristallisation metastabiler Strukturen durch Tempern (siehe Forschungskomplex 1) erlaubt die Adressierung bisher nicht bekannter Kristallisationspfade und soll deshalb ein vorrangiges Ziel in diesem Forschungsprojekt sein.

Weiterhin vergrößern die in den Forschungskomplexen 1 und 2 ermittelten Korrelationen und gewonnenen Erkenntnisse den experimentellen Datenpool zur weiteren Interpretation

- (a) des reversiblen Schmelzens in Polymeren, und
- (b) des Modells transienter Zustände im primären Kristallisationsprozess.

Nanocomposite (NC)

Im Ergebnis dieses Forschungsvorhabens sollen die Ergebnisse im Rahmen dieser Phänomene/Modelle diskutiert werden.

5. Untersuchung des Einflusses der Anwesenheit von nanopartikulären Füllstoffen auf die Kristallisation und Struktur von kristallisationsfähigen Homopolymeren.

In der letzten Phase des Vorhabens wird der Einfluss von Art, Anteil, Größe, Grenzflächenstruktur und Teilchen-Matrix-Wechselwirkungen auf die Keimbildung und das Kristallwachstum der Homopolymer-Matrix untersucht. Die resultierenden Strukturen werden mittels nanopartikel-sensitiver Methoden umfassend charakterisiert und in Beziehung zu den thermisch-mechanischen Eigenschaften gesetzt. Abschließend werden die für die ungefüllten nanostrukturierten Homopolymere aufgestellten Zusammenhänge mit denen der nanopartikelgefüllten Systeme verglichen, mit dem Ziel einer anwendungsspezifischen Bewertung.

	2006	2007	2008
Qualitative und quantitative Untersuchung der Bedingungen zur Herstellung nanostrukturierter einkomponentiger Polymere mit vorzugsweise globulären Nanokristallen definierter Größe und Defektdichte mittels Rasterkraftmikroskopie, Röntgenstreuung und Elektronenmikroskopie			
Methodenentwicklung zur in-situ Analyse der Rekristallisation teilkristalliner Polymere mittels temperaturlösender Rasterkraftmikroskopie			
Analyse der thermodynamischen Stabilität kristalliner Nanostrukturen u.a. mittels temperaturabhängiger Rasterkraftmikroskopie und temperaturmodulierter dynamischer Differenzkalorimetrie			
Analyse mechanischer Eigenschaften definiert nanostrukturierter teilkristalliner Polymere mit den Schwerpunkten Spannungs-Dehnungsverhalten und Elastizitätsmodul			
Untersuchung des Einflusses der Anwesenheit nanopartikulärer Füllstoffe auf die Kristallisation und Struktur von kristallisationsfähigen Homopolymeren			
Aufstellung einer Korrelation zwischen Kristallisationsbedingungen, Nanostrukturierung und Eigenschaften von teilkristallinen Polymeren			
Evaluierung bestehender Konzepte/Modelle zum Polymerkristallisationsprozess			

Literatur

Eigene Veröffentlichungen sind mit einem „E“ vor der Ziffer gekennzeichnet.

- [1] Wunderlich, B. *Macromolecular Physics, Volume 2, Crystal Nucleation, Growth, Annealing*, Academic Press, New York, 1976.
- [2] Geil, P.H. “Crystal Structure, Morphology, and Orientation of Polyesters”, in *Handbook of Thermoplastic Polyesters, Volume 1*, Fakirov, S. (editor), Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [3] Gezovich, D.M.; Geil, P.H. “Morphology of quenched polypropylene”, *Polym. Eng. Sci.* 8, 202-209 (1968).
- [4] Hsu, C.; Geil, P.; Miyaji, H.; Asai, K. “Structure and properties of polypropylene crystallized from the glassy state”, *J. Pol. Sci., Pol. Phys.* 24, 2379-2401 (1986).
- [5] Grubb, D.T.; Yoon D.Y. “Morphology of quenched and annealed isotactic polypropylene”, *Polym. Comm.* 27, 84-88 (1986).
- [6] Caldas, V.; Brown, G.R.; Nohr, R.S.; MacDonald, J.G.; Raboin, L.E. “The structure of the mesomorphic phase of quenched isotactic polypropylene”, *Polymer* 35, 899-909 (1994).
- [7] Wang, Z.-G.; Hsiao, B.; Srinivas, S.; Brown, G.M.; Tsou, A.H.; Cheng, S.Z.D.; Stein, R.S. “Phase transformation in quenched mesomorphic isotactic polypropylene”, *Polymer* 42, 7561-7566 (2001).
- [8] Jang, J.-H.; Lee, J.-H.; Zhang, Y.-Q.; Nah, C.-W.; Lee, M.-H. „The Solid Phase Forming of PP/Clay Nanocomposites“, *Proceedings of the 9th Annual Intern. Conf. on Composites Engineering*, San Diego, July 2002.
- [9] Zeynep Ergungor *et al.* „Effect of Processing Conditions on the Development of Morphology in Clay Nanoparticle Filled Nylon 6 Fibers”, in: Guerra, G.; Titomanlio, G.; Meisel, I.; Grieve, K.; Kniep, C.S.; Spiegel, S. (Eds.), *Flow-Induced Crystallization of Polymers*, Wiley, New York 2002, ISBN: 3-527-30475-4.
- [10] Zilg, C. *et al.* „Nanofillers Based Upon Organophilic Layered Silicates”, in: Gerard, J.-F.; Meisel, I.; Kniep, C.S.; Spiegel, S.; Grieve, K. (Eds.), *Fillers and Filled Polymers*, Wiley, New York 2001, ISBN: 3-527-30331-6.
- [11] Tracz, A. *et al.* „Nanoscale Morphology of Melt Crystallized Polyethylene/Graphite (HOPG) Interphase”, in: Gerard, J.-F.; Meisel, I.; Kniep, C.S.; Spiegel, S.; Grieve, K. (Eds.), *Fillers and Filled Polymers*, Wiley, New York 2001, ISBN: 3-527-30331-6.
- [12] Lee, J.-H.; Jung, D.-S.; Kim, I.; Rhee, J.M. „Synthesis of PE/Clay Nanocomposite with modified Polyethylene“, *Proceedings of the 9th Annual Intern. Conf. on Composites Engineering*, San Diego, July 2002.
- [13] Shah, R.K.; Paul, D.R. „Polyethylene-Organoclay Nanocomposites by Melt Processing“, *Proceedings of the 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, Leipzig, Juni 2005.
- [14] Bousmina, M. „Fundamental Insight into Polymer Nanocomposites“, *Proceedings of the 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society*, Leipzig, Juni 2005.
- [15] Cheng, S.Z.D.; Janimak, J.J.; Zhang, A.; Cheng, H.N. „Regime Transitions in Fractions of Isotactic Polypropylene”, *Macromolecules* 23, 298-303 (1990).
- [16] Suzuki, H.; Grebowicz J.; Wunderlich, B. „Glass Transition of Poly(oxymethylene)”, *British Polym J.* 17, 1-3 (1985)
- [E17] Androsch, R.; Wunderlich, B. „Specific Reversible Melting of Polymers”, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 41, 2039-2051 (2003).
- [18] Brucato, V.; La Carubba, V.; Piccarolo, S.; Titomanlio, G. „Polymer Solidification under Pressure and High Cooling Rates”, *Intern. Polymer Processing XIV*, 1-8 (1999).
- [19] Strobl, G. „From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization ?” *Eur. Phys. J. E* 3,165-183 (2000).

- [E20] Androsch, R.; Wunderlich, B. „Reversible Crystallization and Melting at the Lateral Surface of Isotactic Polypropylene Crystals”, *Macromolecules* 34, 5950-5960 (2001).
- [E21] Besheer, A.; Androsch, R.; Radusch, H.-J. „Super-molecular structure of isotactic polypropylene as function of thermal treatment”, Conference Proceeding of the Annual Meeting of the PPS, PPS-21, 21.-26.06. 2005, Leipzig, Germany.
- [E22] Androsch, R.; Wunderlich, B. „Specific Reversible Melting of Polymers“, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 41, 2039-2051 (2003).
- [E23] Androsch, R.; Wunderlich, B. „Specific Reversible Melting of Polyethylene“, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* 41, 2157-2173 (2003).
- [E24] Androsch, R.; Wunderlich, B. „Analysis of the Degree of Reversibility of Crystallization and Melting in Poly(ethylene-co-1-octene)”, *Macromolecules* 33, 9076-9089 (2000).
- [E25] Androsch, R. „Heat-Capacity Measurements using Temperature-Modulated Heat Flux DSC with Close Control of the Heater Temperature”, *J. Therm. Anal. Cal.* 61, 75-89 (2000).
- [E26] Androsch, R.; Moon, I.; Kreitmeier, S.; Wunderlich, B. „Determination of heat capacity with a sawtooth-type, power-compensated temperature-modulated DSC”, *Thermochim. Acta* 357-358, 267-278 (2000).
- [E27] Androsch, R.; Wunderlich, B. „Temperature-modulated DSC using higher harmonics of the Fourier transform“, *Thermochim. Acta* 333, 27-32 (1999).
- [E28] Androsch, R.; Wunderlich, B. „The link between rigid amorphous fraction and crystal perfection in cold-crystallized poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer* 46, 12556-12566 (2005).
- [E29] Androsch, R. „Quantitative und Qualitative Phasenanalyse von teilkristallinen Polymeren mittels dynamischer Differenzkalorimetrie“, *Konferenzproceedings, 23. Vortrags- und Diskussionstagung Werkstoffprüfung 2005, 01./02.12.2005, Berlin.*
- [E30] Radusch, H.-J.; Ali, Z.; Scharnowski, D.; Ilisch, S. „Filled dynamic vulcanizates: A comparison between carbon black, nano-filler and silica”, *Proceedings of the America's Regional Meeting of the Polymer Processing Society, Quebec, Aug. 2005.*
- [E31] Scharnowski, D.; Ali, Z., Radusch, H.-J. „Nano-particle, carbon black and silica filled dynamically vulcanized PP-EPDM blends“, *Proceedings of the 21st Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Leipzig, Juni 2005.*
- [E32] Bogun, M.; Abraham, F.; Muresan, L.; Schuster, R.H.; Radusch, H.-J. „Rubber/Filler-Composites. Continuous and discontinuous mixing under aspects of the material quality”, *Kautschuk, Gummi, Kunststoffe* 57 (2004) 7/8, 363-370.
- [E33] Le, H.H.; Tiwari, M.; Ilisch, S.; Radusch, H.-J. „Effect of molecular structure on carbon black dispersion in rubber compounds”, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 58 (2005) 11, 575-580.
- [E34] Le, H.H.; Ilisch, S.; Jakob, B.; Radusch, H.-J. „Online Characterization of the Effect of Mixing Parameters on Carbon Black Dispersion in Rubber Compounds Using Electrical Conductivity”, *Rubber Chem. Technol.* 77(2004)1, 147-160.

4 Beantragte Mittel

4.1 Personalbedarf

1/2 Stelle BAT-O IIa für 2 Jahre
1 Stelle studentische Hilfskraft (2.500 €)

4.2 Geräte

entfällt

4.3 Verbrauchsmaterial

Sensor für DSC	2.000 €
Tiegel für DSC	500 €
Flüssigstickstoff für DSC	2.000 €
AFM - Spitzen	1.000 €
Röntgenröhre	3.500 €
Röntgenfilm/Chemikalien	500 €
Polymermaterialien	500 €
<u>Summe</u>	10.000 €

4.4 Reisen

NATAS (North American Thermal Analysis Society) Meeting August 2006 zwecks Präsentation von Projektergebnissen	2.000 €
APS (American Physical Society) Meeting März 2007 zwecks Präsentation von Projektergebnissen	2.000 €
<u>Summe</u>	4.000 €

5 Voraussetzungen für die Durchführung des Vorhabens

5.1 Zusammensetzung der Arbeitsgruppe

Haushaltangestellte der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Prof. Dr.-Ing. habil. Hans-Joachim Radosch, Leiter des Lehrstuhles Kunststofftechnik

Dr.-Ing. habil. René Androsch, wissenschaftlicher Mitarbeiter

Frau Cornelia Busch, technische Mitarbeiterin

Drittmittelangestellte der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

M.Sci. Zia Qamer, Doktorand im Projekt

5.2 Zusammenarbeit mit anderen Wissenschaftlern

Das Forschungsvorhaben „Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere“ ist auf dem Gebiet der Materialwissenschaften angesiedelt und tangiert Gebiete der Polymerphysik sowie Physik und

Nanocomposite (NC)

Chemie der nanostrukturierten Materialien. Im Rahmen des Projekts ist eine Zusammenarbeit mit folgenden Arbeitsgruppen ausserhalb des Cluster of Excellence vorgesehen:

Prof. Piccarolo	Universität Palermo, Struktur und Strukturformation bei schneller Abkühlung, teilweise Probenpräparation
Prof. Strobl	Universität Freiburg/Br., Struktur und Strukturformation in teilkristallinen Polymeren, Konsultation/ Ergebnisdiskussion
Prof. Wunderlich	Knoxville (USA), Struktur und Strukturformation in teilkristallinen Polymeren, Konsultation/ Ergebnisdiskussion
Prof. Schick	Universität Rostock, Methodik der Hochgeschwindigkeitsabkühlung, Konsultation

5.3 Arbeiten im Ausland und Kooperation mit ausländischen Partnern

Im Rahmen des beantragten Forschungsprojektes wird die Herstellung von Proben unter praxisnahen Bedingungen in der Arbeitsgruppe von Prof. Piccarolo an der Universität Palermo (Italien) erfolgen. Es ist geplant, dass der das Projekt bearbeitende Doktorand (Qamer Zia) einen etwa dreiwöchigen Aufenthalt in Palermo nutzen wird, um die für das Projekt notwendigen Proben zu präparieren. Einzig an der Universität von Palermo sind die technischen Voraussetzungen gegeben, um Polymerproben mit hoher Kühlgeschwindigkeit präzise und reproduzierbar herzustellen. Zur Arbeitsgruppe von Prof. Piccarolo existiert ein enger Kontakt, welcher zum Beispiel mit der kürzlich abgeschlossenen gemeinsam betreuten Dissertation von Frau Dr. Scharnowski dokumentiert ist. Die Durchführung der im beantragten Projekt zu realisierenden Experimente ist mit Prof. Piccarolo bereits abgesprochen.

5.4 Apparative Ausstattung

am Lehrstuhl Kunststofftechnik an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Extrusionstechnik, Filmpressen

Optische Mikroskopie einschließlich Mikrotom und Heiztisch

Rasterkraftmikroskopie einschließlich Mikrotom und Heiztisch

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) einschließlich Temperaturmodulation

Röntgenweitwinkelbeugung (WAXS)

Fouriertransformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) einschließlich Heiztisch

Dynamisch-mechanische Analyse (DMA)

Miniaturzugprüfmaschine, Zugprüfmaschine

Nanocomposite (NC)

an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

Röntgenkleinwinkelstreuung Prof. Thurn-Albrecht, Fachbereich Physik

Elektronenmikroskopie Prof. Michler, Fachbereich Ingenieurwissenschaften

außeruniversitäre Einrichtungen

Intensivkühl-Spritzgusstechnik zwecks Herstellung von Filmproben mit definierter Kühlrate

Prof. Piccarolo, Universität Palermo

6 Einbettung in die Struktur des Clusters

a) im Research Topic „Nanocomposites“:

Das hier beantragte Projekt „Fabrikation und Eigenschaften einkomponentiger nanostrukturierter bzw. nanopartikelmodifizierter, kristallisationsfähiger Homopolymere“ soll einen Beitrag zur weiteren Entwicklung von Polymerwerkstoffen auf Grundlage einer Strukturierung in Nanometerdimensionen liefern. Wesentliches Werkzeug ist die kontrollierte inhärente Nanostrukturierung durch Kristallisation und deren Beeinflussung durch Nanofüllstoffe.

Im Rahmen des Research Topics „Nanocomposites“ werden in den Themen

NC1: Einfluss des Exfolierungsgrades auf mechanische und bruchmechanische Eigenschaften von polymeren Nanocompositen (Professor Grellmann)

NC2: Modifizierung von Polyethylenblends durch Kohlenstoff-Nanoröhrchen und Aufklärung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (Professor Michler)

tangierende Zielstellungen bearbeitet.

Eine spezielle Kooperation macht sich bei der Charakterisierung der fabrizierten Strukturen mittels Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie (Prof. Michler) erforderlich. Die mechanische Charakterisierung erfolgt in Kooperation mit Prof. Grellmann (Werkstoffdiagnostik/Werkstoffprüfung).

b) im Cluster of Excellence:

Es ergeben sich Anknüpfungspunkte zu folgenden Projekten innerhalb des Clusters of Excellence:

ON5: Struktur und elektrische Polarisation von Nanoröhrchen und Nanostäben aus ferroelektrischen Polymeren (Prof. Thurn-Albrecht)

NT3: Relaxations-, Alterungs- und Kristallisationsverhalten amorpher Arzneimittel in nanostrukturierten Wirtssystemen (Dr. Beiner)

Die Verbindung zu diesen zwei Projekten ergibt sich über die Untersuchung polymerbasierter Systeme (Projekt ON5, Prof. Thurn-Albrecht) bzw. der Untersuchung der Kristallisation in

restrikierter Umgebung (Projekt NT3, Dr. Beiner) sowie über die Methodik zur Charakterisierung der Nanostrukturen.

7 Erklärungen

Der Antrag auf Finanzierung dieses Vorhabens wurde bei keiner anderen Stelle eingereicht. Wenn wir einen solchen Antrag stellen, werden wir das Kultusministerium Sachsen-Anhalt unverzüglich benachrichtigen.

8 Unterschriften

Prof. Dr.-Ing. H.-J. Radusch

Dr.-Ing. R. Androsch

Halle, im Januar 2006

