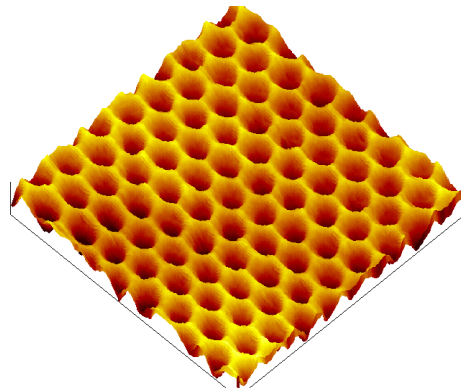


# NEUE NANOKOMPOSITE

**Goldcluster, Goldkolloide und Silizium  
in Aluminiumoxidmembranen  
- Struktur und Eigenschaften -**



Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität-GH Essen

von

Thomas Sawitowski

# **NEUE NANOKOMPOSITE**

**Goldcluster, Goldkolloide und Silizium  
in Aluminiumoxidmembranen  
- Struktur und Eigenschaften -**

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität-GH Essen

von

Thomas Sawitowski  
aus Essen

Essen 1999

Alles Leben ist Problemlösen.

(Karl R. Popper)

Think Small !



## **Diese Arbeit wäre ohne die Hilfe Vieler nicht möglich gewesen.**

Zahlreiche Ideen, Anregungen und Hilfestellungen, gerade zu Beginn dieser Arbeit, habe ich durch Herrn Dr. Gabor Louis Hornyak erhalten.

Herrn Prof. Dr. Herbert Hofmeister möchte ich für die Unterstützung in der Anfertigung elektronenmikroskopischer Aufnahmen und für seine Gastfreundschaft am MPI für Mikrostrukturphysik in Halle an der Saale danken.

Herrn Prof. Dr. Peter Jutzi danke ich für die Überlassung der Silanproben.

Herrn Martin Jerman aus dem Arbeitskreis von Herrn Dr. Erich danke ich für die Bedampfung verschiedenster Proben mit Aluminium.

Herr Dr. Andreas Heilmann hat wesentlichen Anteil an der experimentellen Arbeit zur Erzeugung und Charakterisierung photolumineszenter Silizium-Aluminiumoxid-Nanokomposite, an der Erstellung rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen und der Simulation der optischen Spektren. Insbesondere aber für unsere z.T. kontroverse Diskussionen gebührt Ihm mein Dank.

Frau Andrea Bettgen und Frau Ursula Giebel danke ich für die Bereitstellung der Clusterproben.

Für die im Rahmen eines Vertiefungspraktikums durchgeführten zahlreichen Versuche, die Eingang in diese Arbeit gefunden haben, danke ich Frau Sandra Kipke und Herrn Klaus Pollmeier.

Herrn Priv.-Doz. Dr. Ulrich Simon danke ich nicht nur für die Mühe, die er mit der Begutachtung dieser Arbeit hatte. Seine stete Bereitschaft zur Diskussion und zur Unterstützung bei offenen Fragen haben maßgeblich zu dieser Arbeit beigetragen. Dies betrifft ebenfalls die Impedanzmessungen an den clustergefüllten Membranen, durchgeführt von Herrn Jörg Jockel, dem ich dafür sehr danke.

Zahllose Diskussionen mit Herrn Michael Kröll haben nicht nur zur Lösung wichtiger Probleme, sondern vor allem zur Anregung und zur Findung neuer Ideen beigetragen. Dafür und vor allem auch für seine Geduld über viele Jahre hinweg, nicht zuletzt in der Überarbeitung der vorgelegten Arbeit, bin ich ihm sehr dankbar.

Es ist selbstverständlich, daß Herr Prof. Dr. Günter Schmid wesentlichen Anteil an dieser Arbeit hat. Nicht selbstverständlich ist jedoch die vertrauensvolle Form der Zusammenarbeit, der große Freiraum in der Erstellung der Arbeit sowie die stete Bereitschaft zur Diskussion und Hilfe bei wichtigen Problemen, die ich durch Ihn erfahren habe.

Finanziell unterstützt wurde die Arbeit durch das MFWBS des Landes Nordrhein-Westfalen, die Europäische Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH, die Henkel KGaA und die Robert Bosch GmbH.

Für Christiane

Alle experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von Juli 1996 bis Februar 1999 am Institut für Anorganische Chemie der Universität - GHS Essen mit der Unterstützung der o.g. Personen durchgeführt.

Vorsitzender: Prof. Dr. Frank-Gerrit Klärner  
1. Gutachter: Prof. Dr. Günter Schmid  
1. Gutachter: Priv.-Doz. Dr. Ulrich Simon

Tag der mündlichen Prüfung: 20. August 1999

<b>1</b>	<b><i>Einleitung und Motivation</i></b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b><i>Aluminiumoxidmembranen</i></b>	<b>4</b>
<b>2.1</b>	<b>Grundlagen der Oxidbildung</b>	<b>4</b>
2.1.1	Ventilmetalloxide	4
2.1.2	Nichtporöse Schichten	5
2.1.3	Poröse Schichten	6
2.1.3.1	Struktur	6
2.1.3.2	Chemische Zusammensetzung	10
<b>2.2</b>	<b>Elektronenmikroskopische Untersuchung der Aluminiumoxidmembranen</b>	<b>11</b>
2.2.1	Transmissionselektronenmikroskopie	11
2.2.1.1	Untersuchungen in der Aufsicht	11
2.2.1.2	Untersuchung der Querschnittstruktur	18
2.2.2	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	20
2.2.3	FIB-Technik	21
<b>2.3</b>	<b>Rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Aluminiumoxidmembranen</b>	<b>22</b>
2.3.1	Unbehandelte Aluminiumoxidmembranen - Vorderseite	23
2.3.2	Ionenstrahlgeätzte Aluminiumoxidmembranen - Vorderseite	29
2.3.3	Unbehandelte Aluminiumoxidmembranen - Rückseite	38
<b>2.4</b>	<b>Vergleich TEM -RKM</b>	<b>44</b>
2.4.1	Porendurchmesser	44
2.4.2	Porendichte	44
2.4.3	Chemische Nachbehandlung der Aluminiumoxidmembranen	46
2.4.3.1	40 V-Aluminiumoxidmembran - Vorderseite	46
2.4.3.2	15 V-Aluminiumoxidmembran - Rückseite	49
<b>3</b>	<b><i>Metallnanopartikel - Aluminiumoxid - Komposite</i></b>	<b>51</b>
<b>3.1</b>	<b>Eindimensionale Anordnung von Metallnanoteilchen</b>	<b>51</b>
3.1.1	Grundlagen	51
3.1.1.1	Metallische Nanopartikel	51
3.1.1.2	Größenquantisierungseffekte - SET	54
3.1.1.3	Cluster-Quantendraht	58
3.1.2	Metallkolloiddrähte	60
3.1.2.1	Untersuchung durch HRTEM	60
3.1.2.1.1	40 V-Aluminiumoxidmembran	60
3.1.2.1.2	40 V- / 30 V- / 20 V-Chimären-Schicht	63
3.1.2.2	Untersuchung durch RKM	64
3.1.2.2.1	50 V-Aluminiumoxidmembran	64
3.1.2.2.2	60 V-Aluminiumoxidmembran	65

3.1.3 Au <sub>55</sub> - Clusterdrähte	66
3.1.3.1 Füllen durch Tauchen	67
3.1.3.1.1 Untersuchung durch HRTEM	68
3.1.3.1.2 Untersuchung durch RKM	71
3.1.3.2 Füllen durch Elektrophorese	72
3.1.3.2.1 Untersuchung durch HRTEM	74
3.1.4 Messung der elektrischen Eigenschaften	76
3.1.4.1 Gleichstromleitfähigkeit	76
3.1.4.2 Tunnelspektroskopie	77
3.1.4.3 Impedanzmessungen	77
3.1.5 Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen	78
<b>3.2 Optische Eigenschaften von Metallkolloid-Aluminiumoxid-Nanokompositen</b>	<b>81</b>
3.2.1 Grundlagen	81
3.2.2 Herstellung und Untersuchung der Komposite	86
3.2.2.1 HRTEM-Untersuchung	87
3.2.2.2 DSC-Untersuchung	91
3.2.2.3 Auswertung der Komposituntersuchung	97
3.2.3 UV-VIS-Transmissionsmessungen	101
3.2.3.1 Ungetempertes Aluminiumoxid	101
3.2.3.2 Getempertes Aluminiumoxid	105
3.2.3.3 Auswertung der Transmissionsmessungen	109
3.2.4 Einfluß der Porosität auf die Plasmonenresonanz	113
3.2.5 UV-VIS-Reflexionsmessungen	114
3.2.5.1 Ungetempertes Aluminiumoxid	115
3.2.5.2 Getempertes Aluminiumoxid	120
3.2.5.3 Auswertung der Reflexionsmessungen	122
3.2.5.3.1 Lichtstreuung an der Aluminiumoxidoberfläche	122
3.2.5.3.2 Geometrische Anordnung der Kolloide	125
3.2.6 Optische Untersuchung porös beschichteter Keramik	129
<b>4 LUMINESZIERENDE SILIZIUMVERBINDUNGEN IN ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN</b>	<b>133</b>
<b>4.1 Grundlagen</b>	<b>133</b>
<b>4.2 Untersuchung ungefüllter Aluminiumoxidmembranen</b>	<b>137</b>
4.2.1 Photolumineszenzspektroskopie	137
<b>4.3 Erzeugung der Komposite</b>	<b>140</b>
<b>4.4 Untersuchung der Komposite</b>	<b>141</b>
4.4.1 HRTEM	141
4.4.2 IR-Untersuchung	141
4.4.3 Photolumineszenzspektroskopie	145
<b>4.5 Auswertung der Komposituntersuchung</b>	<b>148</b>

<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG</b>	<b>152</b>
<b>6</b>	<b>AUSBLICK</b>	<b>156</b>
<b>7</b>	<b>ALLGEMEINE VERSUCHSBESCHREIBUNG</b>	<b>158</b>
<b>7.1</b>	<b>Aluminiumoxid</b>	<b>158</b>
	7.1.1 Vorbehandlung der Aluminiumsubstrate	158
	7.1.2 Anodische Oxidation	158
	7.1.3 Membranherstellung	159
	7.1.3.1 Aluminiumfolie	159
	7.1.3.2 Aluminiumbleche	160
<b>7.2</b>	<b>Herstellung der Metallkolloide / Metallcluster - Aluminiumoxidkomposite</b>	<b>160</b>
	7.2.1 Kolloid- und Clusterfüllung	160
	7.2.2 Präparation der Proben zur Leitfähigkeitsmessung	161
	7.2.3 Kolloidbildung	163
<b>7.3</b>	<b>Herstellung der Silizium-Aluminiumoxid-Nanokomposite</b>	<b>163</b>
<b>8</b>	<b>LISTE DER VERWENDETEN GERÄTE</b>	<b>164</b>
<b>9</b>	<b>LISTE DER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE</b>	<b>165</b>
<b>10</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>168</b>

Das Titelbild zeigt die rasterkraftmikroskopische Aufnahme einer mit 40 V erzeugten Aluminiumoxidmembran nach Ionenstrahlätzen.

## 1 Einleitung und Motivation

Die Erzeugung neuer Verbindungen durch chemische Synthese wird in zunehmenden Maße durch Verfahren zur Bildung chemisch bekannter, allerdings nur wenige Millionstel Millimeter großer Materialien ergänzt [1]. In diesem Bereich der nanostrukturierten Materialien kommt es zu einer drastischen Veränderung nahezu aller bekannten Eigenschaften [2-25].

Die Ursache dafür ist die elektronische Veränderung beim Übergang in den Nanometerbereich<sup>1</sup>. Die Elektronen erfahren durch die strukturelle Verkleinerung der Materie eine Beschränkung in ihrem Aufenthaltsort bis in den Bereich ihrer de Broglie Wellenlänge. Die elektronischen Eigenschaften der Materialien können daher nicht mehr durch die Kontinuumsphysik beschrieben werden. Vielmehr muß die Beschreibung quantenmechanisch erfolgen.

Hinzu kommt ein geometrischer Effekt. Durch Verkleinerung der Materialien nimmt der Anteil der Grenzflächenatome an der Gesamtatomzahl drastisch zu. Für kleine Teilchen mit Durchmesser  $D$  kann der Anteil der Oberflächenatome  $OA$  (deren Durchmesser  $d$  ist) durch  $OA \approx 6d/D$  abgeschätzt werden<sup>2</sup> [6]. So besteht ein 2 nm großes Goldteilchen zu über 80 % aus Oberflächenatomen, bei 10 nm sind es immerhin noch 20 %. Dies ist mit einer Erhöhung der Grenzflächenenergie verbunden, wodurch alle auf der Wechselwirkung der Oberfläche mit ihrer Umgebung beruhenden Eigenschaften verändert werden [26-29].

Zur Erzeugung dieser Materialien bestehen prinzipiell zwei Zugänge, „top-down“ und „bottom-up“ [5]. Im „top-down“-Verfahren wird die Größe bekannter Strukturen verkleinert. Dies führt häufig zu in Größe und Form uneinheitlichen Materialien. Daneben besteht die Möglichkeit, aus atomaren oder molekularen Vorstufen nanostrukturierte Materialien zu synthetisieren (bottom-up). Dieser vom Kleinen zum Großen gehende Ansatz führt zu einheitlicheren Strukturen, vorausgesetzt das Wachstum wird zu einem definierten Zeitpunkt beendet. Dazu ist es erforderlich, die Grenzflächenenergie zu verringern und / oder die Grenzfläche räumlich zu blockieren, so daß weiteres Wachstum nicht möglich ist.

Durch das Belegen der Oberfläche mit grenzflächenaktiven Verbindungen, wie z.B. Liganden aus der Komplexchemie, Tensiden oder auch Polymeren kann das Wachstum gezielt gestoppt werden. Allen gemeinsam ist die Herabsetzung der Grenzflächenenergie unter sterischer, elektrostatischer oder elektrosterischer Stabilisierung der Strukturen.

---

<sup>1</sup>: Bereich zwischen 1 nm und 100 nm.

<sup>2</sup>: Dies gilt für Teilchen mit  $D \gg d$ .



Die Größe der Partikel kann ebenfalls durch eine Beschränkung des Reaktionsraums unter Verwendung Nanometer großer Hohlräume gesteuert werden [30-54]. Diese bezeichnet man als Template (von engl.: template = Schablone), wenn durch chemisch-physikalische Prozesse Verbindungen in ihnen erzeugt werden. Ebenso können die Hohlräume dazu genutzt werden, zuvor bereits gebildete Teilchen anzuordnen. In diesem Fall spricht man von Matrices (von lat.: mater = Mutter).

Beispiele für dieses Prinzip sind die Verwendung von Micellen aus Blockcopolymeren [55-63], von mikro- und mesoporösen Festkörpern wie Zeolithe oder (Alumo-) Silikate wie MCM-41 [42-50], in denen sphärische, ellipsoidale und auch stäbchenförmige Nanopartikel erzeugt werden können.

Neben der reinen Größe ist für die Eigenschaften dieser Materialien auch die Form und Anordnung der Substanz in den Hohlräumen maßgeblich. So führt die 1-dimensionale Anordnung in den Kanalstrukturen abhängig von der Untersuchungsrichtung (parallel oder quer zu den Kanälen) zu einer Anisotropie in den Eigenschaften [64, 65].

Daher finden mesoporöse Aluminiumoxide, die durch anodische Oxidation von Aluminium erhalten werden, zunehmend Anwendung in der Erzeugung nanostrukturierter Materialien [30-41]. Es handelt sich dabei um Membranen, die Poren mit einer Länge zwischen wenigen Nanometern und einigen hundert Mikrometern besitzen, wobei die Porendurchmesser zwischen ca. 5 nm und 250 nm frei variiert werden können. Die Größe dieser Schichten ist nahezu beliebig und nur durch das verwendete Aluminiumsubstrat begrenzt.

In den u.U. extrem anisotropen Hohlräumen<sup>3</sup> lassen sich sowohl neue Nanomaterialien erzeugen, als auch zuvor erzeugte Partikel im Idealfall eindimensional anordnen [46-54]. Derartige Komposite besitzen zudem Eigenschaften, die sich aus der Kombination von Aluminiumoxid und Füllmaterial ergeben. Diese beruhen zum einen auf der elektronischen Wirt-Gast-Wechselwirkung, zum anderen auf der durch die Membran bedingten Anisotropie, die sich z.B. in veränderten optischen Eigenschaften bemerkbar macht [35, 66-68].

Aus diesen grundsätzlichen Überlegungen zur Erzeugung und Strukturierung von Nanometer großen Kompositmaterialien leitet sich die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit ab.

---

<sup>3</sup>: Das Aspektverhältnis ist zwischen 1 und 2500 einstellbar.

Ziel war es, nanoporöse Aluminiumoxidmembranen in Form freistehender Filme oder auf Substraten zu erzeugen. Diese sollten durch mikroskopische Verfahren wie hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) und Rasterkraftmikroskopie (RKM) im Hinblick auf die Poren- und Oberflächenstruktur charakterisiert werden.

In diese Schichten sollten dann zum einen zuvor erzeugte Metallnanoteilchen in Form eindimensionaler Anordnungen eingebracht werden. Zum anderen sollten durch chemisch-physikalische Reaktionen in den Hohlräumen neuartige Nanokomposite erzeugt werden.

Neben größeren Metallkolloiden konnten insbesondere der ligandstabilisierte  $Au_{55}$ -Metallcluster in Form von eindimensionalen Packungen strukturiert angeordnet werden. Von diesem Metallcluster ist bekannt, daß er aufgrund seiner Größe und Struktur den elektronischen Übergang zwischen Festkörper und Molekül darstellt [2-4, 13-19]. Eine eindimensionale Anordnung müßte interessante elektrische Eigenschaften aufweisen. Die Charakterisierung dieser Komposite erfolgte ebenfalls mittels HRTEM, RKM, UV-Vis- und IR-Spektroskopie. Die elektrischen Eigenschaften wurden durch Rastertunnelspektroskopie (RTS), Gleichstromleitfähigkeits- und Impedanzmessungen untersucht.

Im weiteren wurden Metallkolloid-Aluminiumoxid-Nanokomposite ebenso wie Halbleiter-Aluminiumoxid-Nanokomposite durch chemisch-physikalische Reaktionen erzeugt. Diese konnten ebenfalls durch mikroskopische und spektroskopische Verfahren charakterisiert werden, um so Materialeigenschaften als Summe der Eigenschaften der Matrix und der Füllung zu bestimmen.

## 2 Aluminiumoxidmembranen

Die hohe Affinität von Aluminium zu Sauerstoff führt an Luft zur Bildung einer kompakten dünnen Oxidschicht auf jeder Aluminiumoberfläche. Diese schützt das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation (Passivierung). Durch die elektrolytische Oxidation von Aluminium (Eloxal-Verfahren) wird dieser Schutz durch eine Vergrößerung der Oxidschichtdicke weiter verbessert. Dabei kommt es zur Bildung hochporöser Oxidschichten, wenn das Metall anodisch in polyprotischen Säuren oxidiert wird [69-75].

Der Porendurchmesser ist zwischen 5 nm und 250 nm in einem Bereich, in dem sich zahlreiche Materialeigenschaften erheblich verändern, frei einstellbar. Damit sind nanoporöse<sup>4</sup> Aluminiumoxidschichten ideale anorganische Templat- und Matrixmaterialien zur Erzeugung neuartiger Nanokomposite. Dies gilt um so mehr, da die Möglichkeit besteht, vom Aluminiummetall abgelöste, optisch transparente Schichten zu erzeugen, die aufgrund ihrer anorganischen Natur eine hohe chemische, mechanische und thermische Stabilität aufweisen [73].

### 2.1 Grundlagen der Oxidbildung

#### 2.1.1 Ventilmetalloxide

Aluminium zählt aufgrund seiner elektrochemischen Eigenschaften zu den sog. Ventilmetallen, zu denen z.B. auch Titan, Tantal und Hafnium gehören [76]. Ventilmetalle zeichnen sich durch die Bildung einer isolierenden Oxidschicht aus, falls das Metall Anode in einer elektrochemischen Redox-Reaktion ist. Der auf Ionentransport (Ionenleitung im Hochfeldbereich, d.h. keine thermische Diffusion der Ionen sowie keine Raumladung in der Schicht) beruhende Strom kommt beim Erreichen einer material-, temperatur- und spannungsabhängigen Grenze zum Erliegen. Dies ist Folge der Verringerung des elektrischen Feldes (Spannungsabfall über der Ventilmetalloxidschicht) durch die zunehmende Oxidschichtdicke. Bei kathodischer Schaltung eines Ventilmetalls kommt es unter permanentem Stromfluß zur Entwicklung von Wasserstoff.

---

<sup>4</sup>: Nach IUPAC wird dieser Größenbereich als mesoporös bezeichnet. In dieser Arbeit wird die Vorsilbe „nano“ verwendet, um den Bezug zu Nanomaterialien direkt herzustellen.

Diesen Unterschied im elektrischen Verhalten beschreibt der Begriff des Ventilmetalls, der in dieser strengen Form jedoch nur für Elektrolyte ohne Lösungsvermögen für das jeweilige Metalloxid gilt. Kommt es zur Auflösung der Oxidschicht durch den Elektrolyten, so kommt der Strom nicht zum Erliegen (keine echte Ventilwirkung).

### 2.1.2 Nichtporöse Schichten

Für Aluminium beträgt die spezifische Oxidschichtdicke, die durch anodische Oxidation in neutralen Elektrolyten gebildet wird,  $1,4 \text{ nmV}^{-1}$  [77]. Je nach Elektrolytart erfolgt der Stromtransport im wesentlichen durch Aluminiumkationen und Protonen (phosphathaltiger Elektrolyt) oder durch Anionen, wie  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  und Elektrolytanionen (in borathaltigen Elektrolyten) [72]. Die Stromdichte  $j$  ist dabei eine exponentielle Funktion (siehe auch Abbildung 1) der Spannung  $U$  und Schichtdicke  $d_{\text{Ox}}$ .

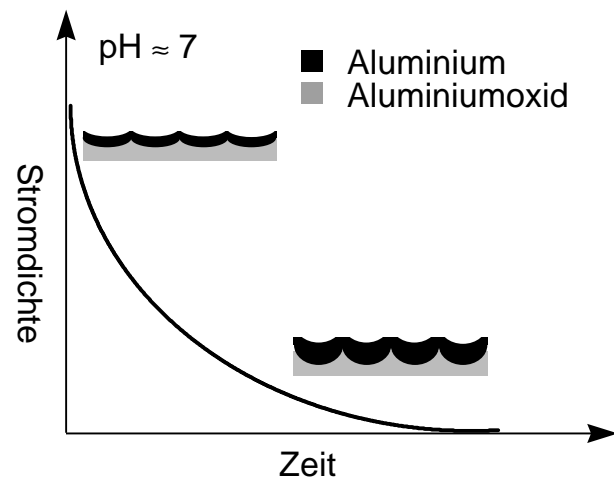


ABBILDUNG 1: STROMDICHTZEIT-VERLAUF DER BARRIEREOXIDBILDUNG [69]

$$j = A \cdot e^{\frac{BU}{d_{\text{Ox}}}}$$

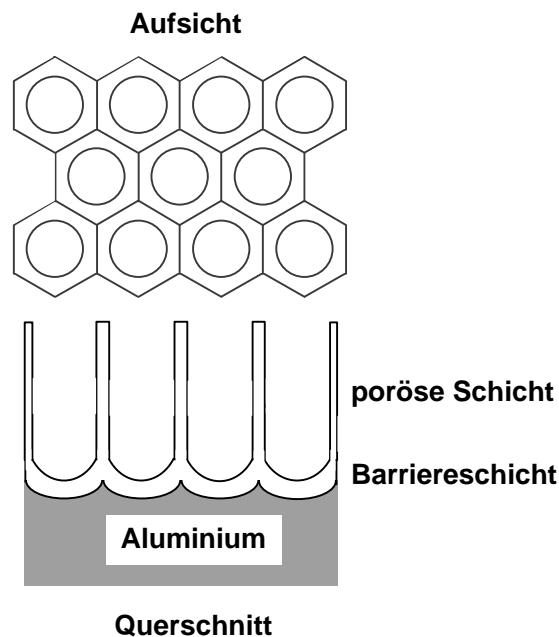
GLEICHUNG 1

A und B sind stoffabhängige Konstanten [69, 72, 76, 79, 79]. Diese Gleichung gilt für den Fall hoher Feldstärken, wodurch die Diffusion der Ionen ebenso wie die Ausbildung einer ionischen Raumladung in der Schicht ausgeschlossen wird. Die Wanderung sowohl der Anionen als auch der Kationen bewirkt, daß an beiden Grenzflächen (Metall / Metalloxid und Metalloxid / Elektrolyt) Aluminiumoxid gebildet wird [69, 72, 76, 80, 81]. Dabei kommt es durch Reaktion von Hydroxid- und Oxidionen an der Metalloberfläche zur Bildung einer amorphen Aluminiumoxidhydratschicht, während an der Elektrolytgrenzfläche mikrokristalline Partikel entstehen, die durch Anioneneinlagerung stabilisiert werden [70, 72, 81].

### 2.1.3 Poröse Schichten

#### 2.1.3.1 Struktur

In alkalischen, insbesondere aber in sauren Elektrolyten entstehen bei anodischer Oxidation poröse Oxidschichten. Diese zeigen einen 2-Schichtaufbau aus Barriere- und poröser Schicht (Abbildung 2).

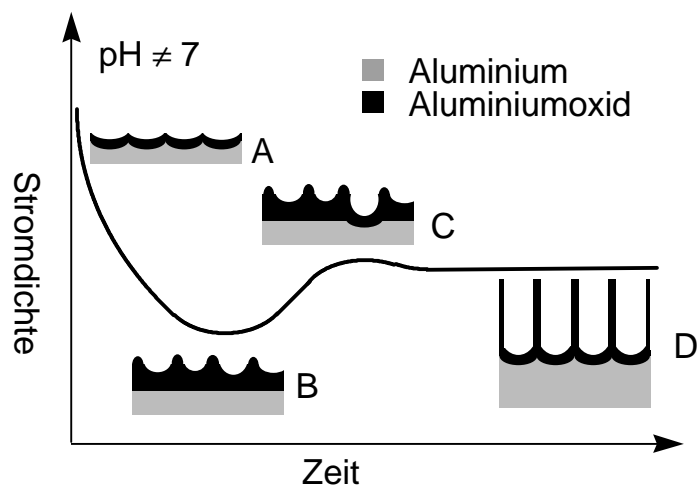


**ABBILDUNG 2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER PORÖSEN ALUMINIUMOXIDSCHICHT [72]**

An das Metall schließt sich zunächst die kompakte Barrierschicht an. Diese ist mit der Oxidschicht, wie sie in neutralen Elektrolyten gebildet wird, vergleichbar, jedoch beträgt die Dicke aufgrund der Metalloxydauflösung durch den Elektrolyten nur  $0,8 \text{ nmV}^{-1}$  bis  $1,0 \text{ nmV}^{-1}$  [69, 70, 72]. Dadurch kann ein permanenter anodischer Stromfluß erfolgen. Die Leitfähigkeit in der Oxidschicht beruht wiederum auf elektrolytabhängigem Anionen- und Kationentransport [69, 72, 76, 80, 81]. An die Barriere schließt sich die poröse Schicht an. Sie besteht aus senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Poren. Die Bildung dieser Porenschicht erfolgt durch das Zusammenwirken mehrerer Faktoren, wie elektrischer Spannung, Temperatur, Elektrolytart und -konzentration. Zur Beschreibung der Bildung dieser Porenschicht existieren im wesentlichen zwei Modelle [70, 79].

Das Modell nach O'SULLIVAN und WOOD [70] geht aus von einer Nanometer rauhen, mit einer dünnen Oxidschicht bedeckten Oberfläche (Bild A in Abbildung 3), bei der an kleinsten Metallerrhebungen<sup>5</sup> die Stromdichte stark vergrößert. An diesen Erhebungen bildet sich verstärkt Aluminiumoxid (Bild B in Abbildung 3). Durch die hohe Feldstärke (diese beträgt bis zu  $10^9$  V/m) kommt es zu einer Polarisierung der Oxidgitters. Die daraus resultierende Verzerrung im Gitter (Aluminiumkationen werden aus Gitterplätzen herausgedrängt) begünstigt die chemische Auflösung durch den Elektrolyten. Dadurch wird in Bereichen hoher elektrischer Feldstärke (= geringer Oxidschichtdicke)

Aluminiumoxid schneller aufgelöst, verbunden mit der Ausbildung konkaver Strukturen auf der Aluminiumoberfläche. Über diesen entstehen die ersten Poren (Bild C in Abbildung 3). Im weiteren Verlauf kommt es durch die Wechselwirkung der elektrischen Felder benachbarter Poren zur Ausbildung einer regelmäßigen Struktur, deren Schichtdicke sich mit der Zeit



**ABBILDUNG 3: STROMDICHTZEIT-VERLAUF DER BILDUNG VON PORÖSEM ALUMINIUMOXID [69, 72]**

vergrößert (Bild D Abbildung 3). Dieser Verlauf der Porenbildung wird durch experimentelle Stromdichte/Zeit-Kurven, wie in Abbildung 3 gezeigt, bestätigt [69]. Nachteil dieser Beschreibung ist die Voraussetzung einer rauhen Oberfläche.

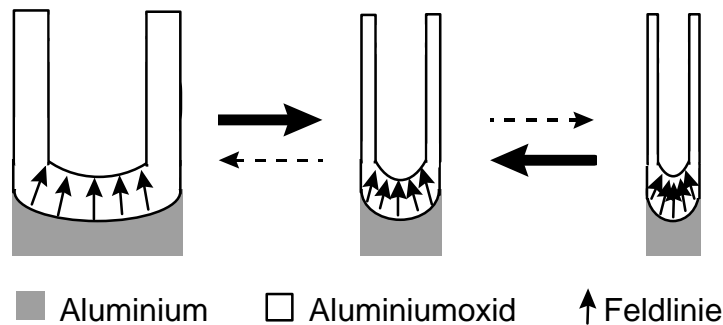
Daher geht das zweite Modell nach MACDONALD [79] davon aus, daß im Aluminiumoxid vorhandene Kationenleerstellen unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zunächst auf die Oberfläche der Anode diffundieren. Dadurch kommt es an den Stellen zu einer Unterbrechung des elektrischen Kontakts, es entstehen kleinste Erhebungen auf der Aluminiumoberfläche, wodurch der weitere Verlauf dem zuvor beschriebenen Prozeß gleicht.

Die feldunterstützte Auflösung des Oxids (Polarisation bei hohen Feldstärken) ist ebenfalls die Ursache dafür, daß die Poren eine der Spannung proportionale Größe aufweisen (Abbildung 4 Mitte). Wenn diese unterschritten wird, kommt es zu einer verstärkten Krümmung der Porenbasis, verbunden mit einer Feldverstärkung (in Abbildung 4 rechts gezeigt).

<sup>5</sup>: Diese können durch mechanische und / oder elektrochemische Vorbehandlungen entstehen.

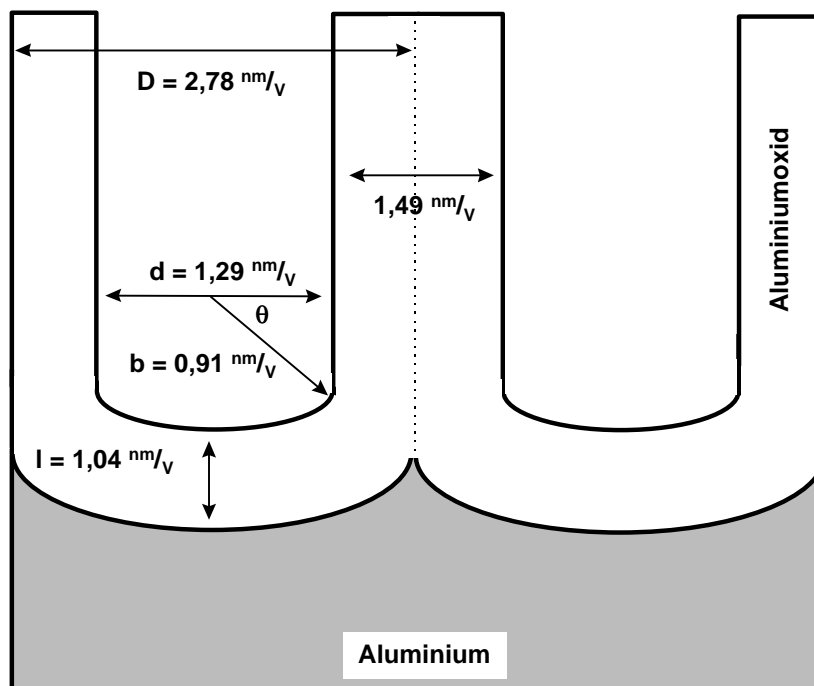
Die erhöhte Polarisierung des Gitters bewirkt eine schnellere Oxidauflösung durch den Elektrolyten, so daß der Gleichgewichtswert wieder erreicht wird [70].

Kommt es zufällig zu einer Vergrößerung des Porendurchmessers, nehmen Feldliniendichte und Polarisierung ab, Aluminiumoxid wird mit geringerer Geschwindigkeit aufgelöst und die Pore wird wieder kleiner (Abbildung 4 links).



**ABBILDUNG 4: EINFLUß DER FELDLINIENDICHTE AUF DIE PORENSTRUKTUR**

Damit oszilliert der Porendurchmesser um den elektrochemisch vorbestimmten Gleichgewichtswert, wobei mit zunehmender Schichtdicke die Poren eine chemische Aufweitung durch den Elektrolyten erfahren. Die ideale Geometrie der Pore wird in Abbildung 5 gezeigt, wobei geringe Unterschiede in den Werten durch den Elektrolyteinfluß nicht berücksichtigt sind



**ABBILDUNG 5: SCHEMA DER PORENGEOMETRIE [72]**

Danach beträgt der Porendurchmesser  $d = 1,29 \text{ nmV}^{-1}$ , der Zelldurchmesser  $D = 2,78 \text{ nmV}^{-1}$ . Die Dicke der Barrierschicht beträgt  $l = 1,04 \text{ nmV}^{-1}$ . Daraus ergibt sich für den Porenboden ein konstanter Krümmungsradius von  $b = 0,91 \text{ nmV}^{-1}$  [70]. Ausgehend von einer hexagonalen Zellstruktur beträgt die Porosität  $\eta$  für alle Schichten

$$\eta = \frac{F_{\text{Pore}}}{F_{\text{Hexagon}}} = \frac{\pi \cdot d^2}{2\sqrt{3} \cdot D^2} = 0,195 \approx 20\% \quad \text{GLEICHUNG 2}$$

Die Skizze in Abbildung 6 zeigt eine hexagonale Ordnung der Poren. Diese wird experimentell nur für wenige Versuchsbedingungen realisiert (siehe dazu auch „2.2.1.1 Untersuchungen in der Aufsicht“ und „2.3.2 Ionenstrahlgeätzte Aluminiumoxidmembranen - Vorderseite“). Zur Bildung dieser geordneten Strukturen existieren zwei Modelle [82, 83]. So wird die mechanische Spannung in der Oxidschicht (verursacht durch die Volumenausdehnung während der Oxidbildung) in Kombination mit der Oxidbildungsgeschwindigkeit dafür verantwortlich gemacht, daß sich die Struktur ordnet. Nur die geeignete Kombination beider Einflußgrößen führt zur Ordnung [82].

In einer zweiten Beschreibung wird von einer veränderten Porennukleation auf der Oberfläche ausgegangen [83]. Um jede erste Pore soll unabhängig von äußeren Parametern eine hexagonale Porenanordnung entstehen. Bei einer hohen „Keimzahl“ entstehen kleinste hexagonale Bereiche mit einer geringen Ordnung in der gesamten Schicht. Bei kleiner „Keimzahl“ bilden sich hingegen große geordnete Bereiche. Die Defektdichte nimmt darüber hinaus mit zunehmender Reaktionszeit ab. Für dieses Modell spricht die Beobachtung, daß die Porenstruktur durch äußere Einflüsse vorbestimmt werden kann. So induziert eine hexagonale Struktur kleinster Vertiefungen (Keime der Porenbildung), die auf das zu anodisierende Aluminium nanolithographisch aufgebracht wird, die Bildung hoch geordneter Schichten [84].

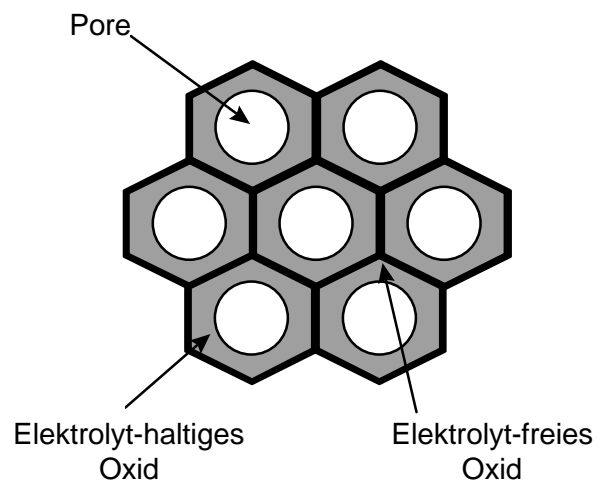
Die Porenbildung kann zusammenfassend als eine Folge der konkurrierenden Oxidbildung und -auflösung unter dem Einfluß hoher elektrischer Feldstärken im Bereich konkaver Strukturen auf Aluminiummetalloberflächen beschrieben werden.



### 2.1.3.2 Chemische Zusammensetzung

Die kompakten Schichten bestehen im Bereich der Aluminiumanode aus röntgenamorphen hydratisierten Aluminium-Sauerstoff-Verbindungen. Die Zusammensetzung entspricht einer pseudo  $\gamma$ -Böhmitstruktur [70]. In dem zum Elektrolyten weisenden Randbereich der Schicht sind zunehmend Elektrolytanionen eingelagert. Diese Einlagerung erfolgt durch die Reaktion von Aluminiumkationen mit dem Elektrolyten an der Grenzfläche unter Bildung amorph oder mikrokristalliner Aluminiumoxide und weiterer Adsorption der Elektrolytanionen, die z.T. unter dem Einfluß des elektrischen Feldes in die Schicht hinein wandern [70, 72, 79, 83].

Poröse Schichten bestehen aus hydratisierten Aluminiumoxiden. Sie sind ebenfalls amorph und zeigen eine elektrolythaltige Randschicht und einen inneren Bereich aus elektrolytfreien Aluminiumoxidhydraten mit einer Böhmitstöchiometrie -  $\text{AlOOH}$  (siehe Abbildung 6) [69, 72, 73, 76]. Dabei ist die Dicke der elektrolytfreien Aluminiumoxidschicht variiert mit dem Elektrolyten, sie nimmt in der Reihenfolge Schwefelsäure, Oxalsäure, Phosphorsäure und Chromsäure zu. Die verunreinigte Randschicht entsteht durch Hydratisierung der Oxidschicht unter



**ABBILDUNG 6: STRUKTUR PORÖSER SCHICHTEN [72]**

Bildung von gelartigem Aluminiumoxid sowie durch Metallhydroxidabscheidung, jeweils verbunden mit einer Einlagerung von Elektrolytanionen. Deren Gehalt kann bis zu 14 % für Sulfat, 7 % für Phosphat und 3 % für Oxalat betragen [69, 72, 76, 85].

Hydrothermale Behandlung führt zur Bildung kristalliner Böhmitschichten, thermische Behandlung führt über die thermodynamisch nicht stabile  $\gamma$ -Aluminiumoxidform (ab ca. 450 C°) schließlich zum stabilen  $\alpha$ -Aluminiumoxid (ab ca. 1200 °C) [73].

## 2.2 Elektronenmikroskopische Untersuchung der Aluminiumoxidmembranen

Die Untersuchung mit Hilfe elektronenmikroskopischer Verfahren soll Aussagen über Porendurchmesser, Porendichte sowie über die Schichtstruktur selbst geben.

### 2.2.1 Transmissionselektronenmikroskopie

#### 2.2.1.1 Untersuchungen in der Aufsicht

Die große Schichtdicke der Aluminiumoxidmembranen ( $> 5 \mu\text{m}$ ) ermöglicht keine direkte Untersuchung durch die Transmissionselektronenmikroskopie. Alle zu untersuchenden Proben werden daher zunächst mittels Ionendünnung präpariert. Die erhaltenen Aufnahmen werden digitalisiert und in Bezug auf Porendurchmesser und Porendichte ausgewertet.

**Spannung: 15 V**

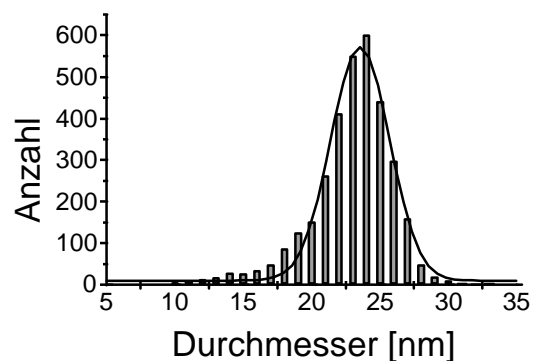
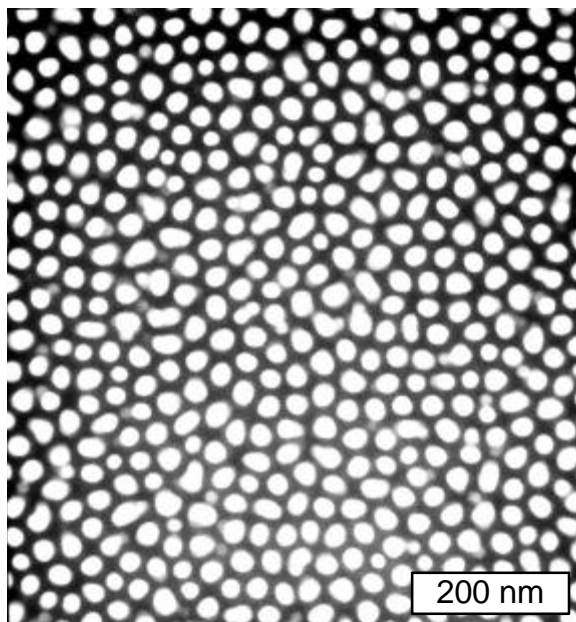
Stromdichte:  $1,4 - 1,7 \text{ mA/cm}^2$

Porendichte:  $p = 7,47 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Elektrolyt: 10 % Schwefelsäure

Reaktionszeit: 17,5 h

Porendurchmesser:  $d_{\text{Gauß}} = 23,6 \pm 4,3 \text{ nm}$



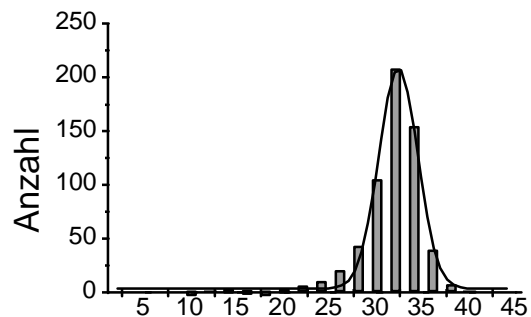
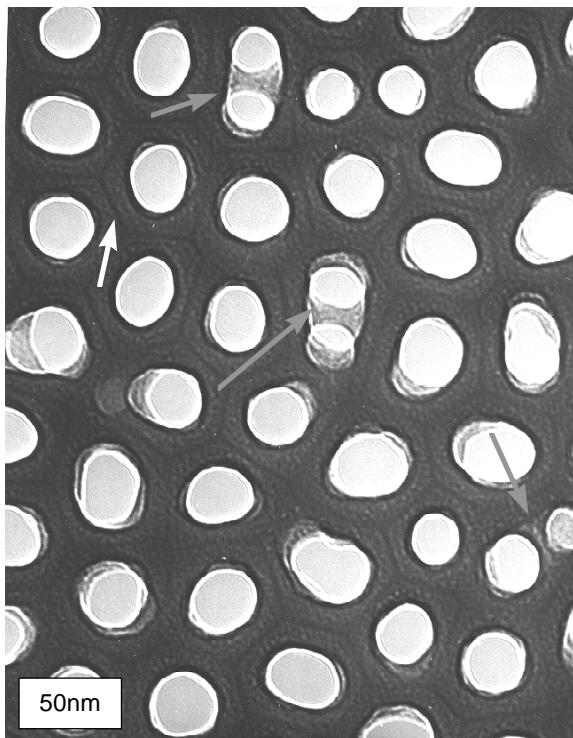
**ABBILDUNG 7: HRTEM-BILD EINER 15 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Das HRTEM-Bild zeigt leicht ellipsoidale Poren, deren Durchmesser-Verteilung vorzugsweise durch eine schmale Gauß-Verteilung beschrieben wird.

**Spannung: 20 V**Stromdichte: 3,8 - 2,9 mA/cm<sup>2</sup>Porendichte:  $p = 4,95 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ 

Elektrolyt: 5 % Schwefelsäure

Reaktionszeit: 5 h

Porendurchmesser:  $d_{\text{Gauß}} = 32,3 \pm 4,2 \text{ nm}$ 

**ABBILDUNG 8: HRTEM-BILD EINER 20 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Die grauen Pfeile in Abbildung 8 zeigen Poren, die in- oder auseinander wachsen. Obwohl die Vielzahl der Poren hier unverzweigt erscheint, muß davon ausgegangen werden, daß die Struktur aus sich überschneidenden Poren besteht. Diese Defekte treten bei allen untersuchten Aluminiumoxidmembranen in unterschiedlicher Häufigkeit auf.

Der weiße Pfeil zeigt exemplarisch auf den Bereich in der Mitte zweier Poren, in dem ein erhöhter Kontrast in Form einer Linienstruktur zu erkennen ist. Hierbei handelt es sich um den zuvor beschriebenen elektrolytfreien inneren Bereich der Porenwand. Dieser ist deutlicher bei den nachfolgend gezeigten, in Oxalsäure erzeugten Aluminiumoxidmembranen sichtbar.

**Spannung: 40 V**

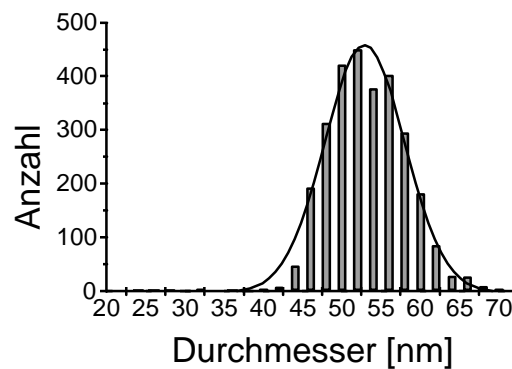
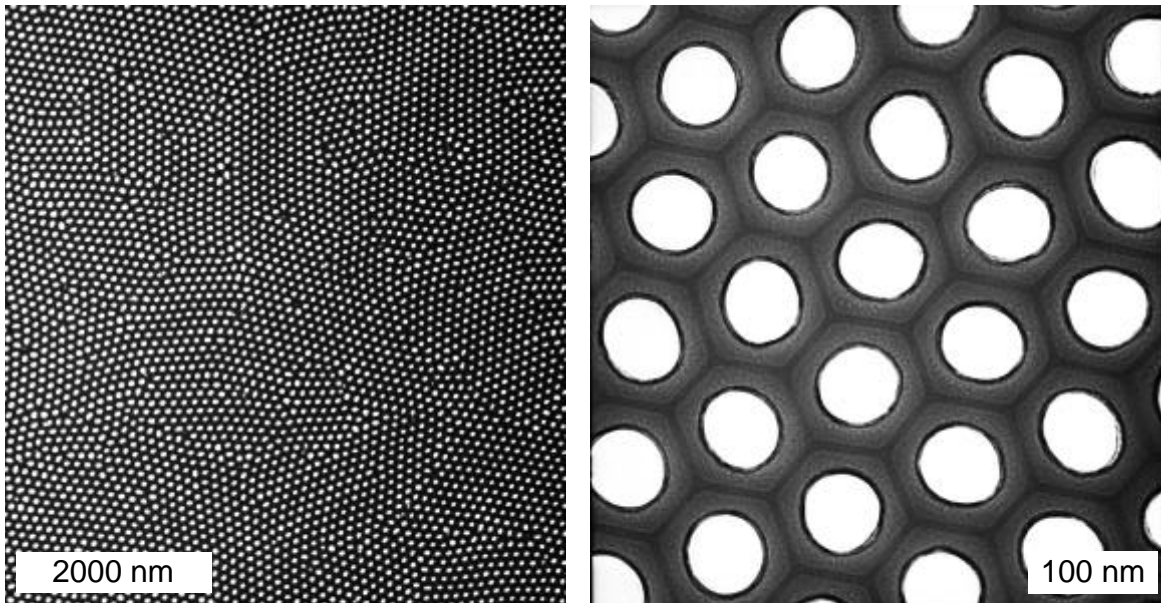
Stromdichte:  $0,9 \text{ mA/cm}^2$

Porendichte:  $p = 1,00 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Elektrolyt: 4 % Oxalsäure

Reaktionszeit: 46 h

Porendurchmesser:  $d_{\text{Gauß}} = 53 \pm 10 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 9: HRTEM-BILD EINER 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Auch hier ist der erhöhte Kontrast zwischen den Poren zu erkennen. Der innere Bereich ist breiter, da Oxalatanionen nur in geringerem Maße in das Aluminiumoxid eingelagert werden.

**Spannung: 60 V**

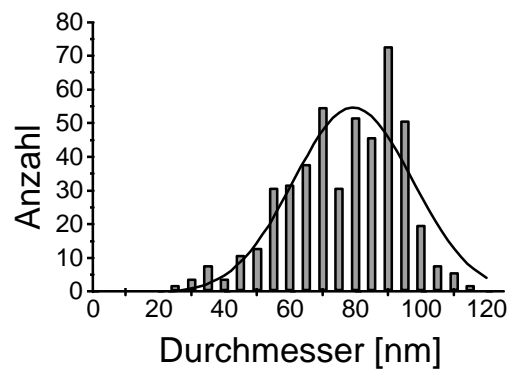
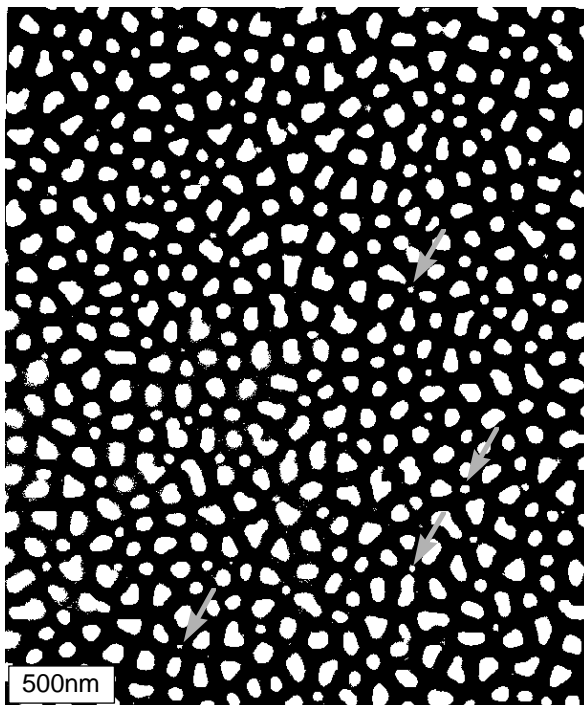
Stromdichte: 3,3 - 1,9 mA/cm<sup>2</sup>

Porendichte:  $p = 5,1 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$

Elektrolyt: 1 % Oxalsäure

Reaktionszeit: 5 h

Porendurchmesser:  $d_{\text{Gauß}} = 79 \pm 36 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 10: HRTEM-BILD EINER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Ab 60 V verliert die Schicht, sowohl in Bezug auf die Porenanordnung als auch die Porenform an Ordnung, die Verteilung der Porendurchmesser wird breiter. Die Pfeile zeigen auf signifikant kleinere Öffnungen in der Schicht. Bei diesen handelt es sich nicht um Kanäle, sondern vielmehr um Hohlräume im Aluminiumoxid, welche Folge der Aluminiumleerstellendiffusion während der Oxidbildung sind (vgl. Modelle der Porenbildung im Abschnitt „2.1.3 Poröse Schichten“).

**Spannung: 80 V**

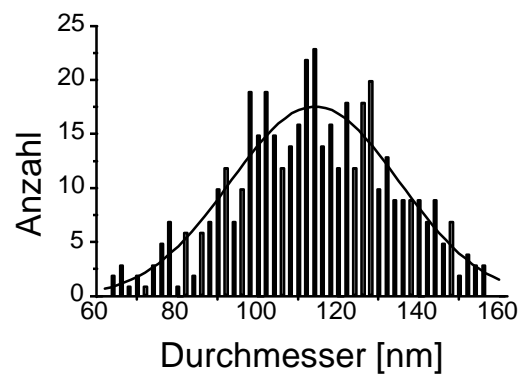
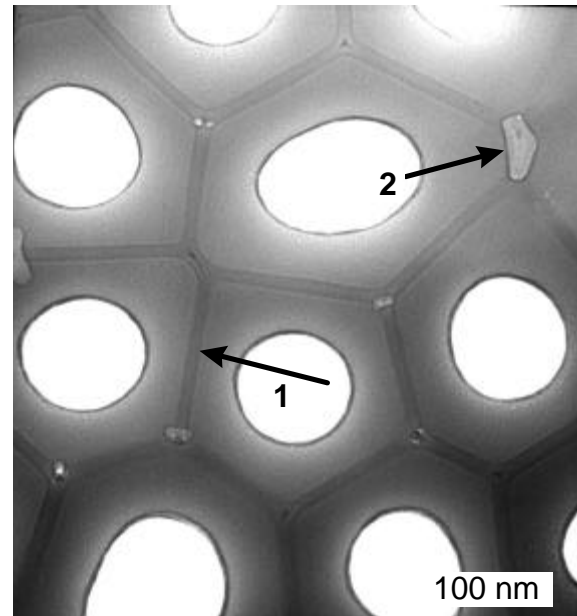
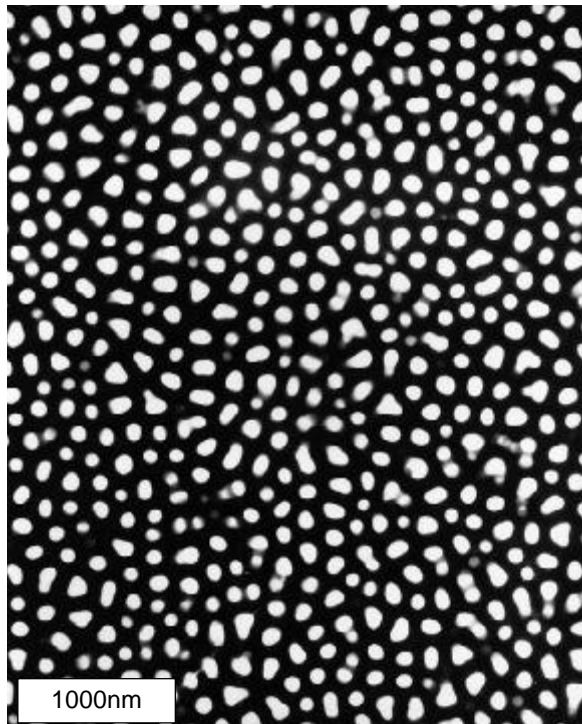
Stromdichte: 4,8 - 1,0 mA/cm<sup>2</sup>

Porendichte:  $p = 2,9 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$

Elektrolyt: 1 % Oxalsäure

Reaktionszeit: 15 h

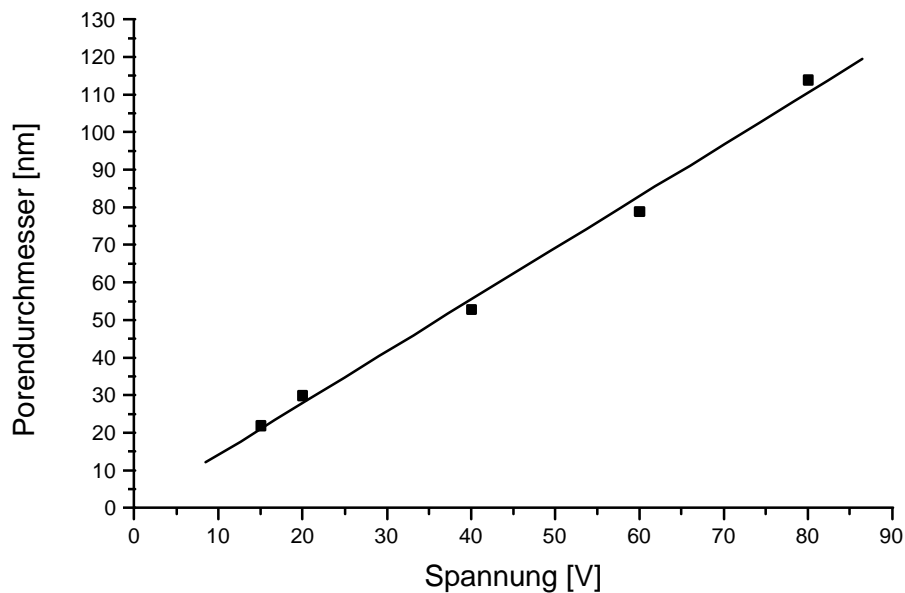
Porendurchmesser:  $d_{\text{Gauß}} = 114 \pm 41 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 11: HRTEM-BILD EINER 80 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Mit 1 markiert ist wiederum der innere Aluminiumoxidbereich mit erhöhtem Kontrast. Pfeil 2 zeigt auf einen Hohlraum aus der Leerstellendiffusion.

Abbildung 12 zeigt den Zusammenhang zwischen dem experimentell bestimmten Porendurchmesser und der Anodierspannung.



**ABBILDUNG 12: ABHÄNGIGKEIT DES PORENDURCHMESSERS VON DER SPANNUNG - HRTEM**

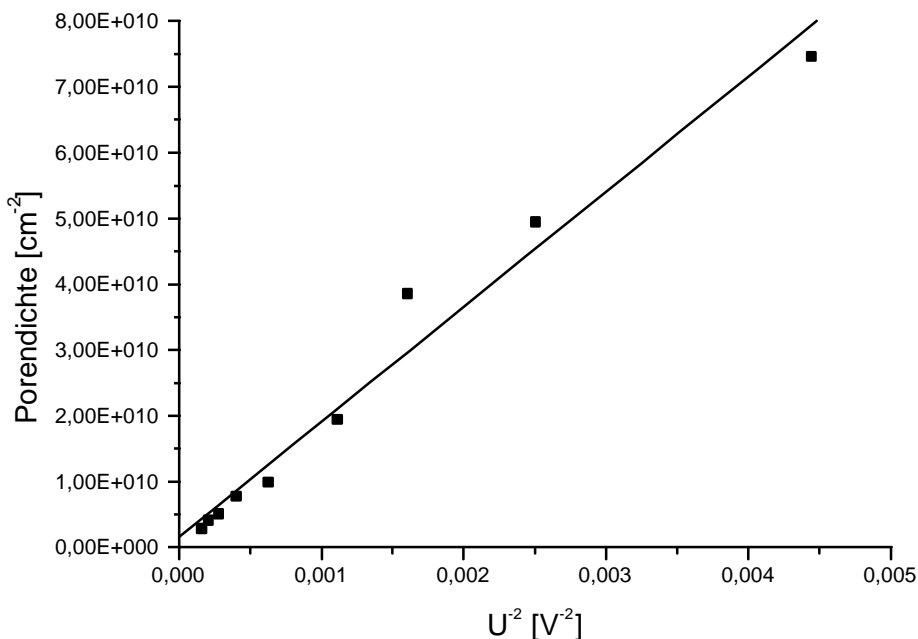
Die lineare Regression der Meßwerte ergibt für den spezifischen Porendurchmesser  $d_{HRTEM}$

$$d_{HRTEM} = 1,37 \frac{nm}{V} \cdot U + 0,36nm \quad \text{GLEICHUNG 3}$$

Für die Porendichte  $p$  (Anzahl  $n$  der Poren mit der Fläche  $F$  bezogen auf eine Membranfläche  $A$ ) gilt folgender Zusammenhang, wobei  $A'$  der experimentell ausgewerteten Membranfläche entspricht.

$$p = \frac{n}{A} = \frac{A'/F}{A} = \frac{A'}{A \cdot p \cdot \left(U \cdot \frac{d_{Zelle}}{2}\right)^2} = \frac{4 \cdot A'}{A \cdot p \cdot d_{Zelle}^2} \cdot \frac{1}{U^2} \quad \text{GLEICHUNG 4}$$

Die Porendichte ist damit dem reziproken Quadrat der Spannung linear proportional, wie dies in Abbildung 13 gezeigt ist.

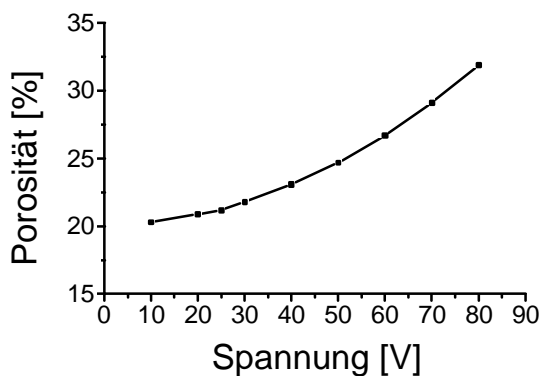


**ABBILDUNG 13: ABHÄNGIGKEIT DER PORENDICHTE VOM REZIPROKEN QUADRAT DER SPANNUNG - HRTEM**

Die spezifische Porendichte beträgt

$$p_{HRTEM} = \frac{1,75 \cdot 10^{13} V^2}{cm^2} \cdot \frac{1}{U^2} + \frac{1,6 \cdot 10^9}{cm^2} \quad \text{GLEICHUNG 5}$$

Die aus Porendichte und Porenfläche resultierende Porosität sollte unabhängig von der Spannung einen konstanten Wert besitzen, da die Porenfläche mit  $U^2$  ansteigt, während die Porendichte mit  $U^2$  abnimmt (siehe „2.1.3.1 Struktur“). Abbildung 14 zeigt jedoch, daß die Porosität mit der Spannung ansteigt, was auf den Einfluß der unterschiedlichen Elektrolyten zurückzuführen ist.



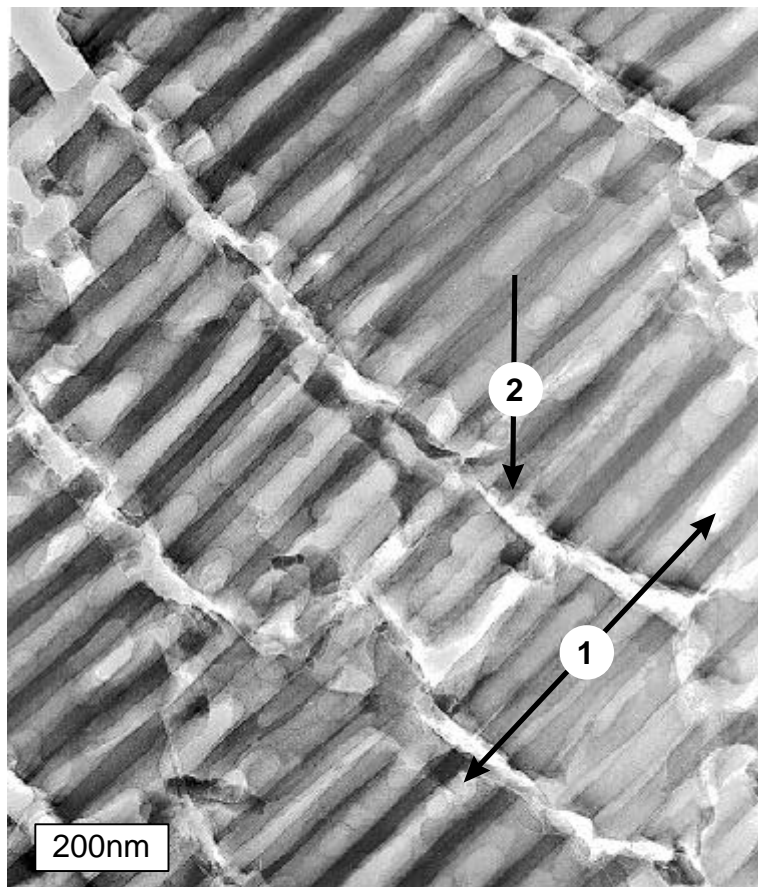
**ABBILDUNG 14. POROSITÄT ALS FUNKTION DER SPANNUNG - HRTEM**



Die Aluminiumoxidschichten bestehen aus einem System z.T. hochgeordneter Poren, deren spezifischer Porendurchmesser  $1,37 \text{ nmV}^{-1}$  und deren Porendichte  $1,75 \cdot 10^{13} \text{ V}^2 \text{ cm}^{-2}$  beträgt. Die Porosität liegt zwischen 20 und 35 %.

### 2.2.1.2 Untersuchung der Querschnittstruktur

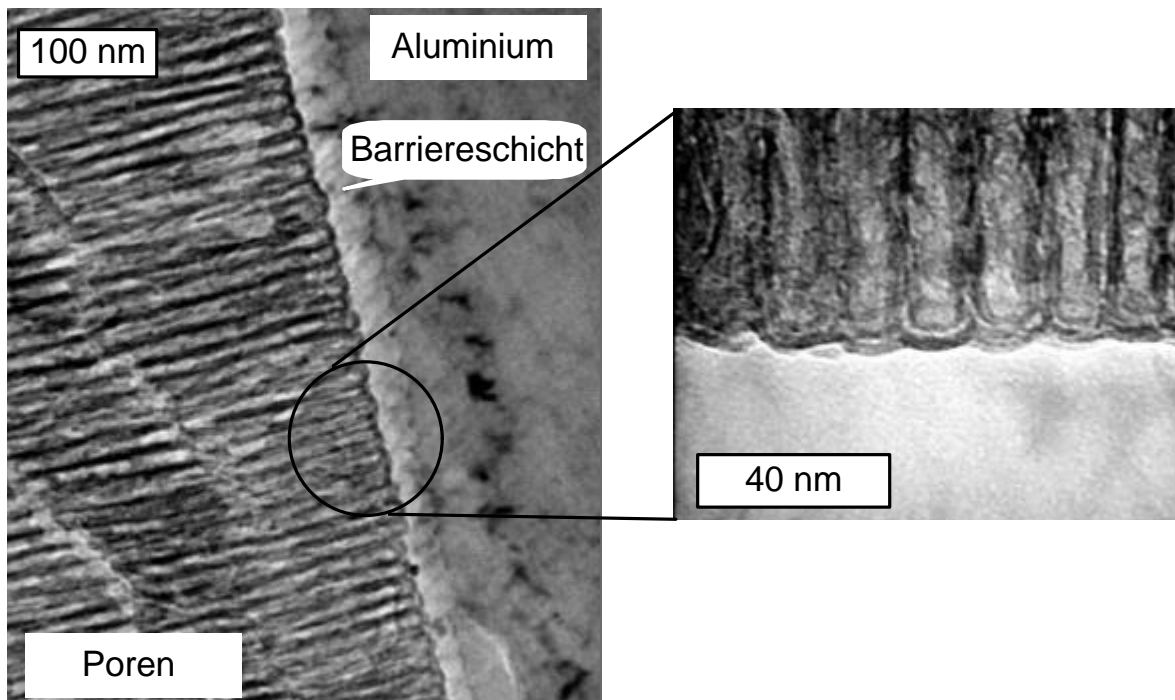
Die Untersuchung der Membranquerschnitte belegt den parallelen Verlauf der Poren durch die Schicht. Abbildung 15 zeigt dies am Beispiel einer 60V Aluminiumoxidmembran.



**ABBILDUNG 15: HRTEM-QUERSCHNITTSBILD EINER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Die Poren verlaufen parallel durch die Schicht, im Bild durch „1“ angedeutet. Die Unterbrechungen „2“ sind Brüche in der Schicht als Folge der Probenpräparation. Da in dem 200 nm dicken Membranschnitt mehrere Poren übereinander liegend abgebildet werden, ist eine exakte Auswertung in Bezug auf den Porendurchmesser nicht möglich.

Abbildung 16 zeigt eine mit 7,5 V erzeugte, noch auf dem Metall befindliche Oxidschicht.

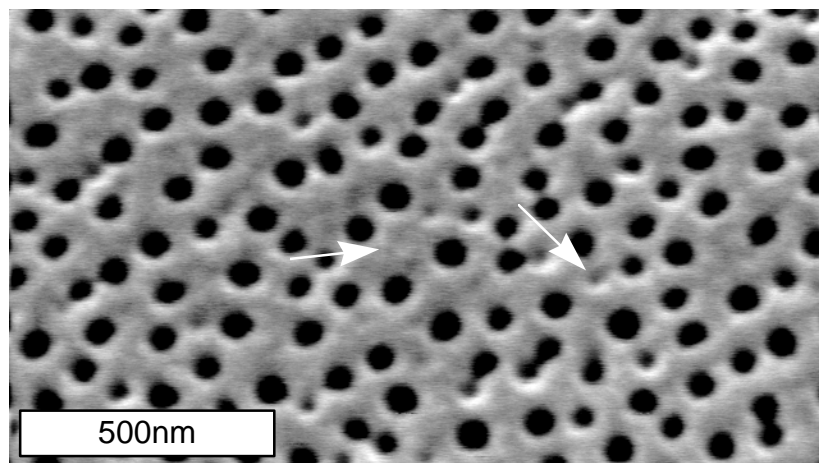


**ABBILDUNG 16: HRTEM-QUERSCHNITTSBILD EINER 7,5 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN AUF ALUMINIUM; LINKS IN DER ÜBERSICHT, RECHTS VERGRÖßERUNG DER RANDSCHICHT ZUM ALUMINIUM**

Deutlich sind die parallel verlaufenden Poren und die darunter liegende Barrierschicht zu erkennen, an die sich das Metall anschließt. Die Porenenden bilden dabei konkave Vertiefungen in der Metallschicht.

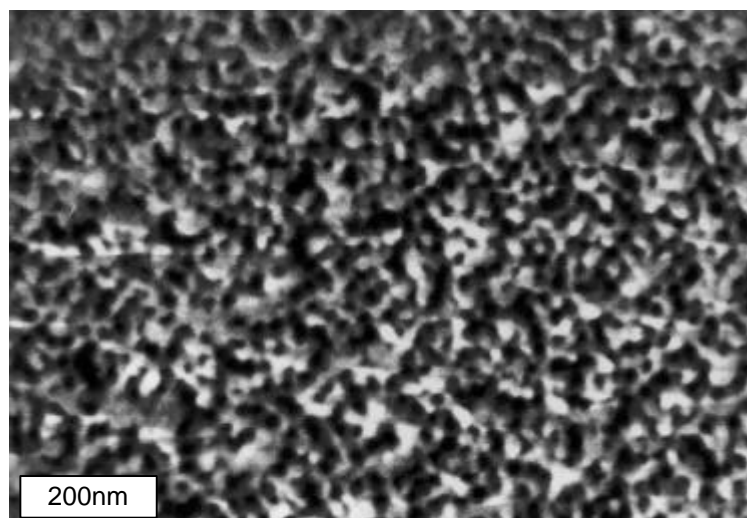
### 2.2.2 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Die REM bietet ebenfalls die Möglichkeit, die Aluminiumoxidoberfläche abzubilden. Jedoch müssen bei der herkömmlichen REM isolierende Proben zur Vermeidung der Aufladung mit einer dünnen Metallschicht bedampft werden. Dies führt dazu, daß die Poren z.T. verschlossen werden, wie die mit einem Pfeil markierten Stellen in Abbildung 17 zeigen.



**ABBILDUNG 17: REM-ABBILDUNG EINER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

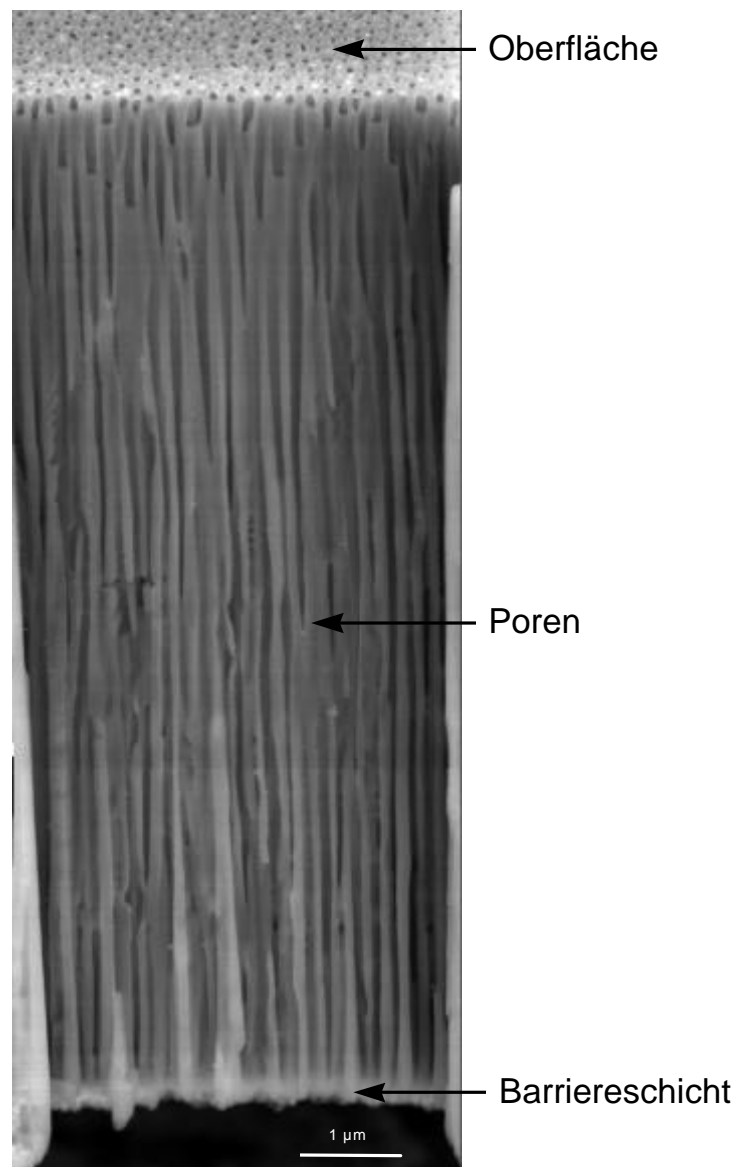
Neuere auf der Feldemission basierende Rasterelektronenmikroskope erlauben die Abbildung ohne vorherige Beschichtung mit einem dünnen Metallfilm. Hier ist die Oberfläche mit den offenen Poren, wie das Beispiel der 7,5 V-Aluminiumoxidmembran belegt, gut zu erkennen (Abbildung 18).



**ABBILDUNG 18: REM-ABBILDUNG EINER 7,5 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

### 2.2.3 FIB-Technik

Die in situ Probenpräparation in einem modifizierten REM durch Beschuß mit einem fokussierten Galliumionenstrahl (**F**ocused **I**on **B**eam - FIB) ermöglicht es, die Kante einer Aluminiumoxidmembran anzuätzen und im Anschluß daran vollständig abzubilden [86]. Abbildung 19 zeigt das REM-Bild einer derartig präparierten Probe, mit parallel durch die Schicht (Dicke ca. 10 µm) verlaufenden Poren, die in der Barrierschicht beginnen und an der Oberfläche enden.



**ABBILDUNG 19: REM-BILD EINER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN NACH FIB-PRÄPERATION**

### 2.3 Rasterkraftmikroskopische Untersuchung der Aluminiumoxidmembranen

In der Untersuchung von Oberflächen nehmen die Rastersondenmethoden (RSM) seit der Entdeckung des Rastertunnelmikroskops (RTM) ständig an Bedeutung zu [87 - 90]. Die verschiedenen Wechselwirkungen (Strom, Kraft, Magnetismus, opt. Emission, opt. Absorption, Temperatur uvm.) im Nahfeld zwischen einer Sonde und der zu untersuchenden Oberfläche können zur Abbildung von Strukturen mit z.T. atomarer Auflösung genutzt werden. Insbesondere die Rasterkraftmikroskopie (RKM) bietet die Möglichkeit, (nahezu) jede Oberfläche unter Umgebungsbedingungen zu untersuchen [91 - 95]. Dabei wird eine zwischen Spitze und Oberfläche wirkende Kraft zur Abbildung der Strukturen verwendet. Bei der Abbildung der Oberfläche im Kontakt mit der Spitze (Kontaktmodus) ist diese Kraftwirkung repulsiv, bei vergrößertem Abstand (nicht-Kontaktmodus) zwischen Spitze und Probe wirken anziehende Kräfte. In der vorliegenden Arbeit werden mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie die erzeugten Schichten im Hinblick auf die Parameter

- ◆ Porendurchmesser
- ◆ Zellstruktur
- ◆ Porosität
- ◆ allg. Oberflächenbeschaffenheit (z.B. Rauigkeit)

charakterisiert. Diese Untersuchungen, sowie die transmissionselektronenmikroskopischen Messungen sind Grundlage zur Interpretation der Ergebnisse an den Aluminiumoxidnanokompositen.

Alle Proben werden im Kontaktmodus untersucht. Die erhaltenen Rohdaten werden einem „plane-removal“ (Subtraktion einer schiefen Ebene) sowie einem „line-removal“ (Ausgleich der Cantilever-Torsion entlang einzelner Rasterlinien) unterzogen. Die erhaltenen Porendurchmesser (Verteilung und Mittelwerte) werden durch Auswertung von 40 - 50 Einzelwerten erhalten. Nach Möglichkeit werden die Verteilungen durch eine Gauß-Funktion unter Angabe von Maximum und Breite beschrieben.

### 2.3.1 Unbehandelte Aluminiumoxidmembranen - Vorderseite

Die Aluminiumoxidschichten werden durch anodische Oxidation bei 0 °C in verschiedenen Elektrolyten erzeugt. Die Abbildungen 20 bis 22 zeigen die Oberfläche der Aluminiumoxidmembranen anhand ausgewählter Beispiele nach Ablösung vom Metall, sowie die Verteilung der Porendurchmesser, die an diesen Proben bestimmt worden sind.

**Spannung: 40 V**

Elektrolyt: 3 % Oxalsäure

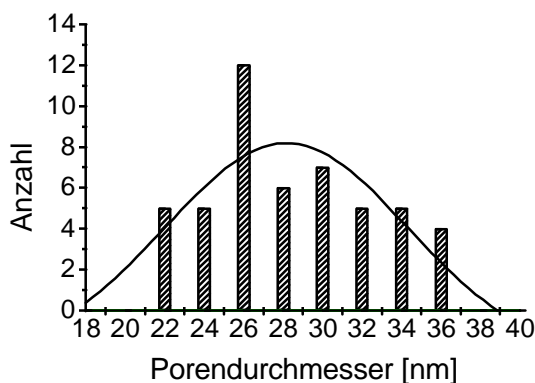
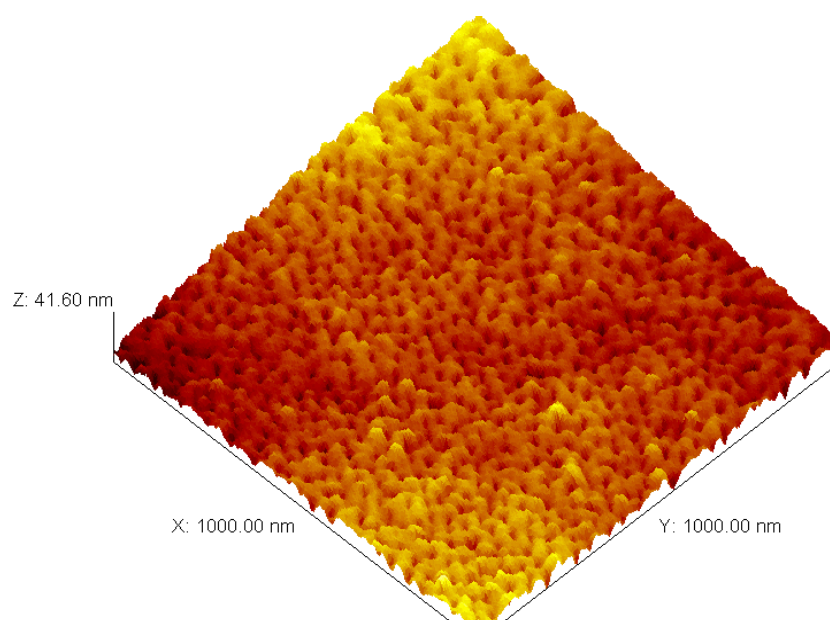
Stromdichte: 0,9 mA/cm<sup>2</sup>

Reaktionszeit: 46 h

Porendichte:  $p = 4,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Porendurchmesser:  $d_{\text{mittel}} = 29,6 \pm 4,1 \text{ nm}$

$d_{\text{Gauß}} = 28 \pm 12 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 20: RKM-BILD EINER 15 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - VORDERSEITE UNBEHANDELT**

Die Membran, erzeugt mit 40 V in 3 prozentiger Oxalsäure, besitzt eine homogene Struktur. Auf der Oberfläche sind um die Poren herum kleine Erhebungen zu erkennen, die typisch für alle Oxidschichten sind. Der mittlere Porendurchmesser beträgt  $\approx 30$  nm.

**Spannung: 60 V**

Elektrolyt: 1 % Oxalsäure

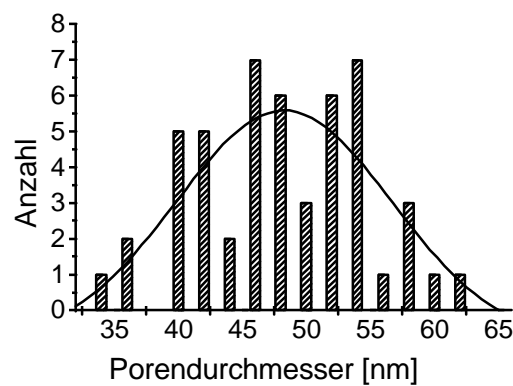
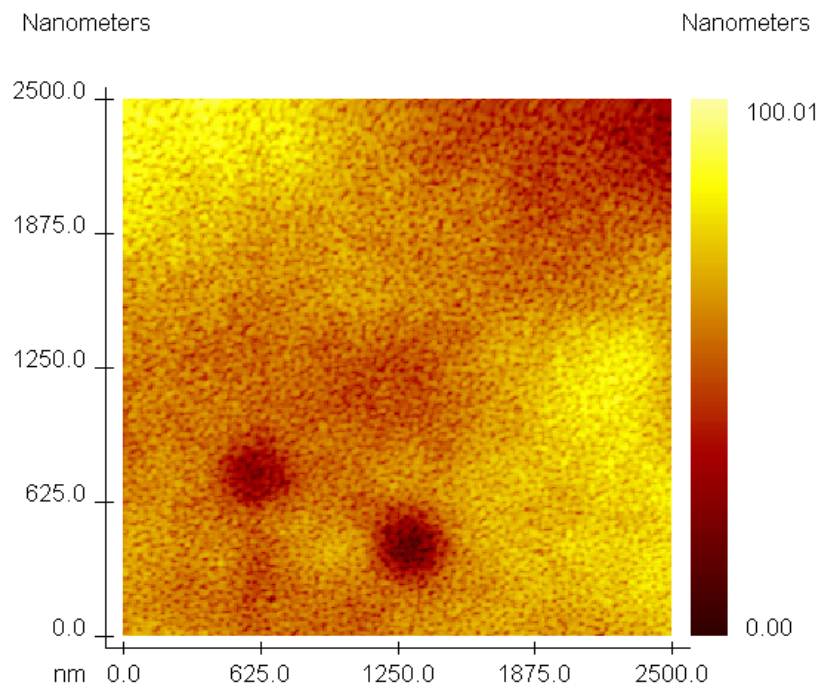
Stromdichte: 3,3 - 1,9 mA/cm<sup>2</sup>

Reaktionszeit: 5 h

Porendichte:  $\rho = 2,7 \cdot 10^{10}$  cm<sup>-2</sup>

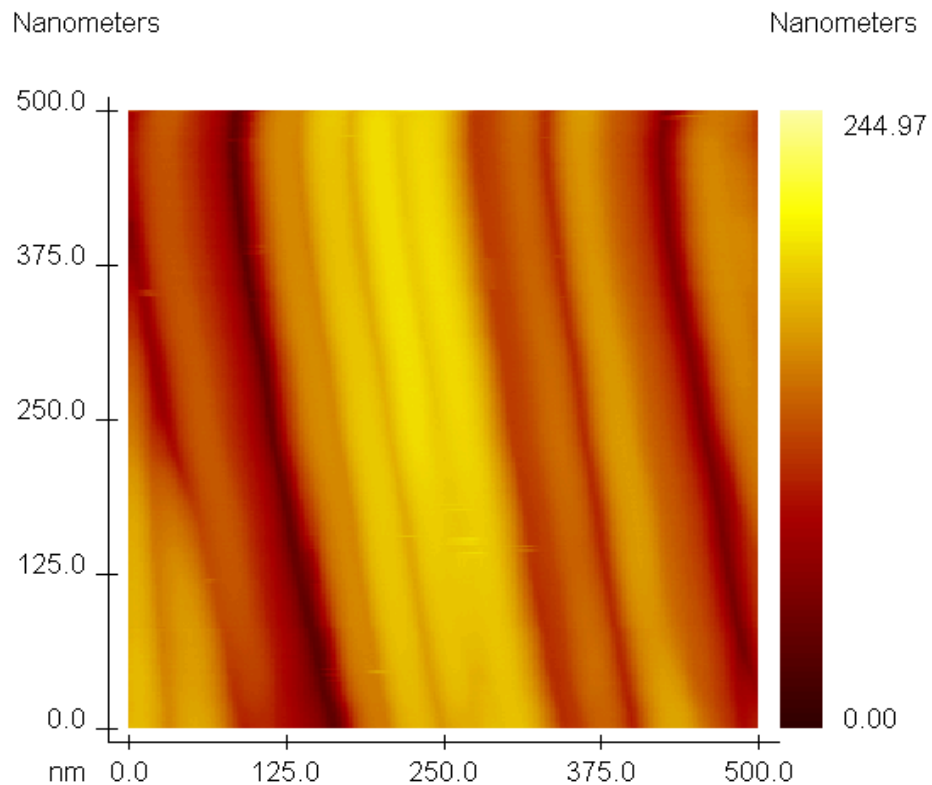
Porendurchmesser:  $d_{\text{mittel}} = 49,6 \pm 6,9$  nm

$d_{\text{Gauß}} = 48,3 \pm 16,9$  nm



**ABBILDUNG 21: RKM-BILD EINER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - VORDERSEITE UNBEHANDELT**

Die Abbildung der Membrankante zeigt diagonal verlaufende Poren. Tiefere Einschnitte in der Struktur stellen in der Längsrichtung teilweise geöffnete Kanäle dar.

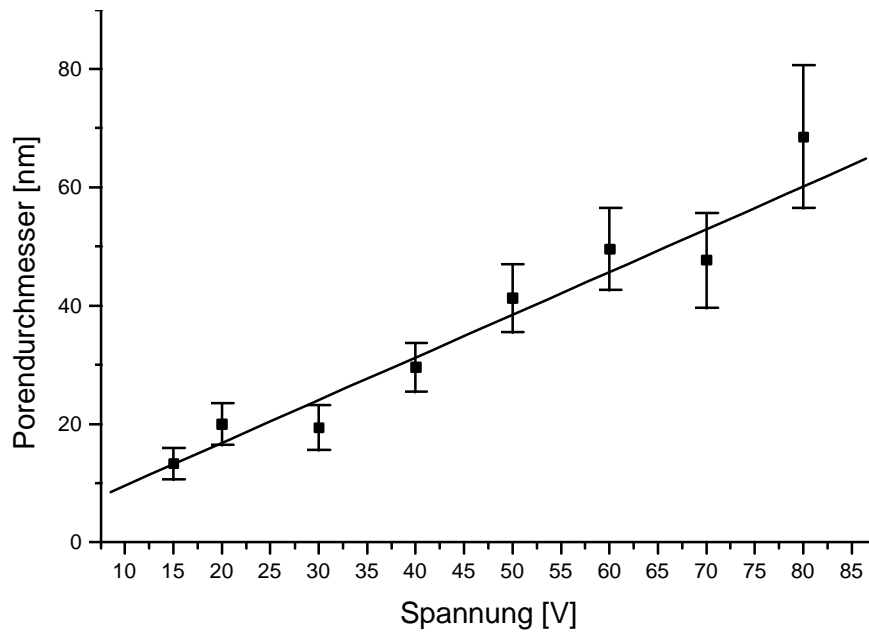


**ABBILDUNG 22: RKM-BILD EINER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - SEITENANSICHT**

Alle untersuchten Proben zeigen eine regelmäßige Porenstruktur. Die Oberflächen besitzen eine Rauigkeit im Bereich zwischen 10 nm und 50 nm.

Abbildung 23 zeigt die erhaltenen Porendurchmesser als Funktion der verwendeten Spannung.





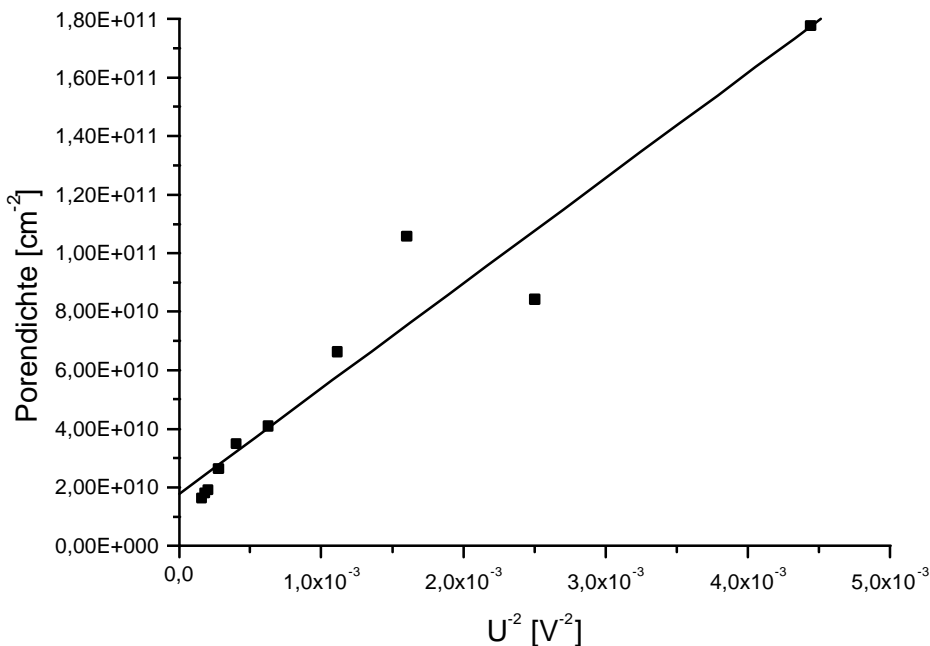
**ABBILDUNG 23: ABHÄNGIGKEIT DES PORENDURCHMESSERS VON DER SPANNUNG - RKM**

Der lineare Fit ergibt für die Spannungsabhängigkeit des Porendurchmessers folgende Funktion.

$$d_{RKM,unbehandelt} = 0,72 \frac{nm}{V} \cdot U + 0,07 nm \quad \text{GLEICHUNG 6}$$

Der spezifische Porendurchmesser beträgt  $d_{RKM,unbehandelt} = 0,72 \text{ nmV}^{-1}$  für einen Bereich von 15 V bis 80 V. Die unterschiedlichen Elektrolyte haben keinen erkennbaren Einfluß auf den Porendurchmesser.

Die Porendichte  $p$  ist dem reziproken Quadrat der Spannung linear proportional. Dies wird durch Abbildung 24 belegt.

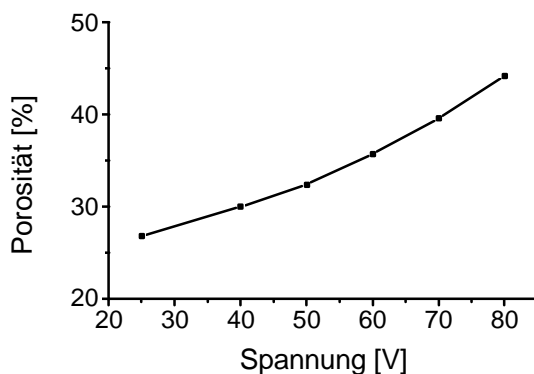


**ABBILDUNG 24: ABHÄNGIGKEIT DER PORENDICHTE VOM REZIPROKEN QUADRAT DER SPANNUNG - RKM**

Der lineare Fit der Porendichte beträgt

$$p_{RKM,unbehandelt} = \frac{3,60 \cdot 10^{13} V^2}{cm^2} \cdot \frac{1}{U^2} + \frac{1,8 \cdot 10^9}{cm^2} \quad \text{GLEICHUNG 7}$$

Aus den gemessenen Werten kann die Porosität der Schichten berechnet werden. Diese nimmt mit steigender Spannung leicht zu.



**ABBILDUNG 25: POROSITÄT ALS FUNKTION DER SPANNUNG - RKM**

**Die rasterkraftmikroskopische Untersuchung unbehandelter Aluminiumoxid-schichten ergibt einen spezifischen Porendurchmesser von  $0,72 \text{ nmV}^{-1}$  und eine Porendichte  $3,6 \cdot 10^{13} \text{ V}^2 \text{ cm}^{-2}$ . Die Porosität liegt zwischen 25 und 45 %. Diese Werte weichen erheblich von den durch HRTEM bestimmten ab. Die Abweichung ist sowohl in der Methode als auch in der Probenvorbereitung begründet sein, da alle Proben der HRTEM-Untersuchung ionenstrahlgeätzt worden sind.**

### 2.3.2 Ionenstrahlgeätzte Aluminiumoxidmembranen - Vorderseite

Alle untersuchten Proben sind in einem Winkel von 2° mit 10 U/min und 3,5 keV Strahlenergie für 20 Minuten ionengeätzt.

**Spannung: 20 V**

Elektrolyt: 5 % Schwefelsäure

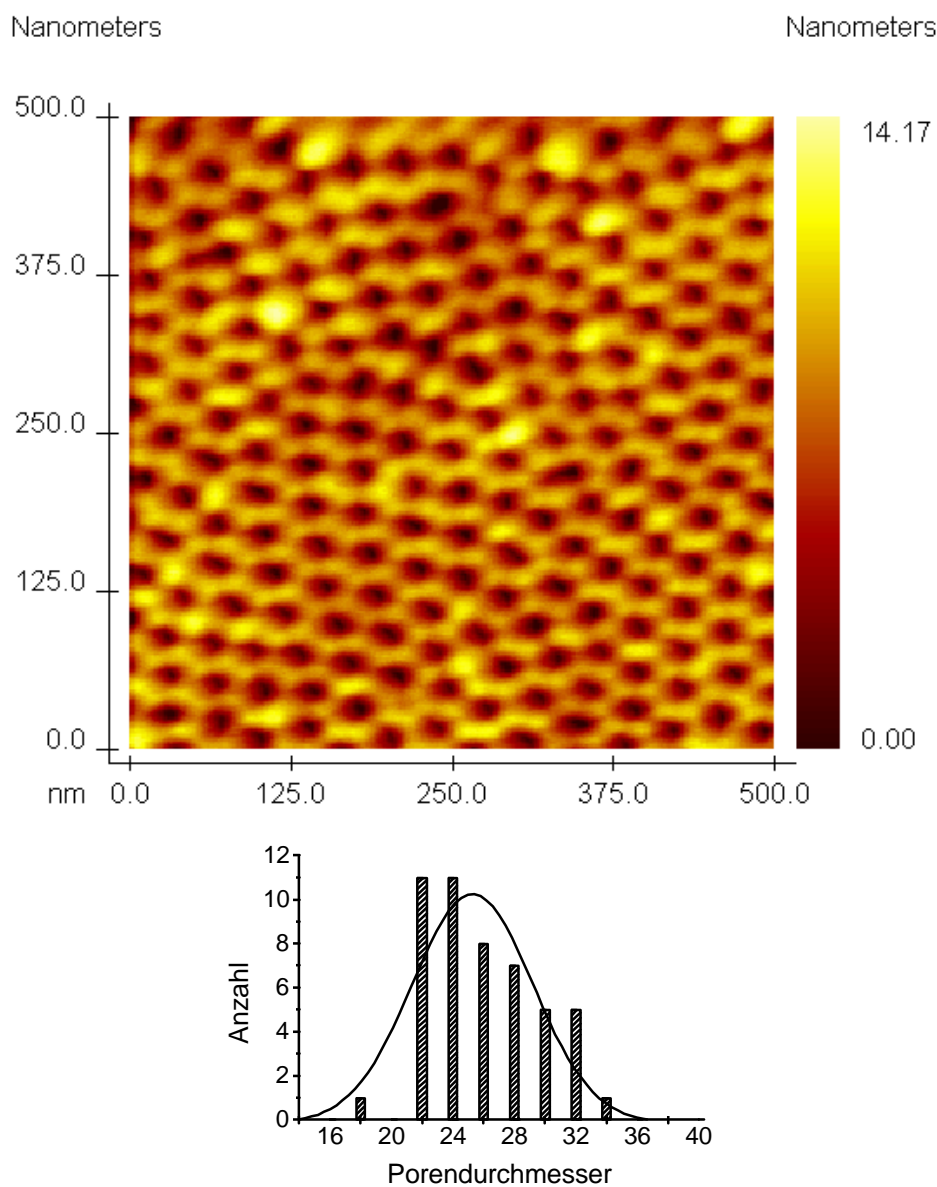
Stromdichte: 3,8 - 2,9 mA/cm<sup>2</sup>

Reaktionszeit: 5 h

Porendichte:  $p = 2,16 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$

Porendurchmesser:  $d_{\text{mittel}} = 26,4 \pm 3,4 \text{ nm}$

$d_{\text{Gauß}} = 25,3 \pm 7,8 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 26: RKM-BILD EINER 20 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - VORDERSEITE NACH IONENSTRAHLÄTZEN**

**Spannung: 40 V**

Stromdichte: 0,9 mA/cm<sup>2</sup>

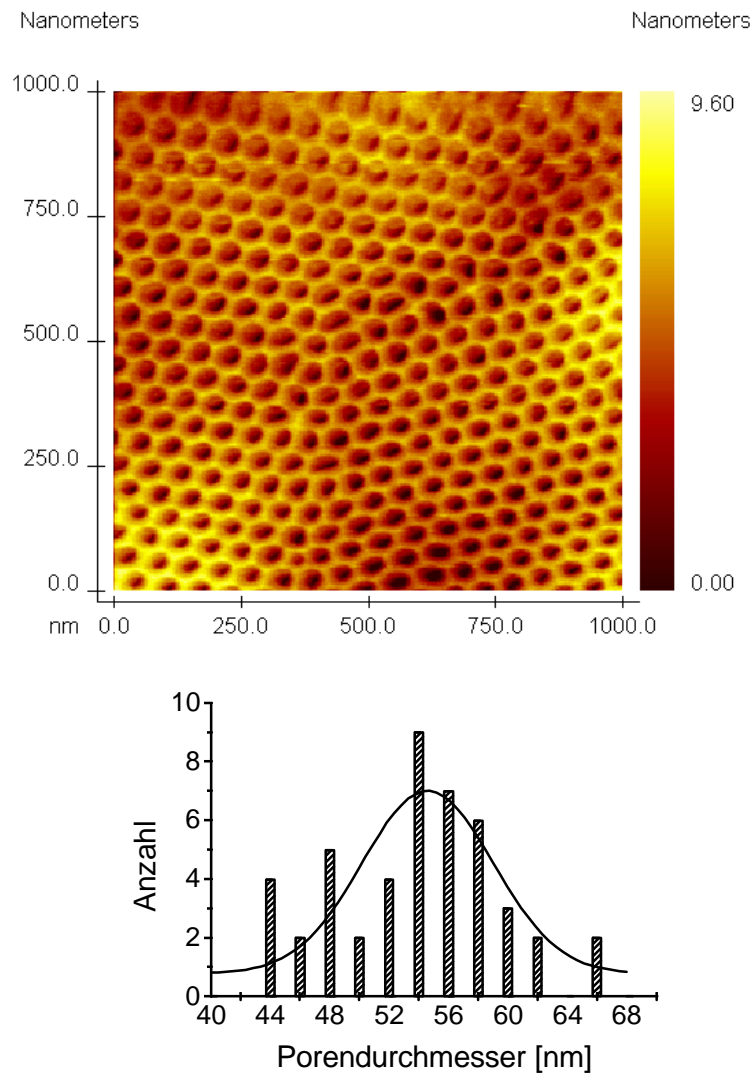
Porendichte:  $p = 3,87 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Porendurchmesser:  $d_{\text{mittel}} = 55,4 \pm 5,6 \text{ nm}$

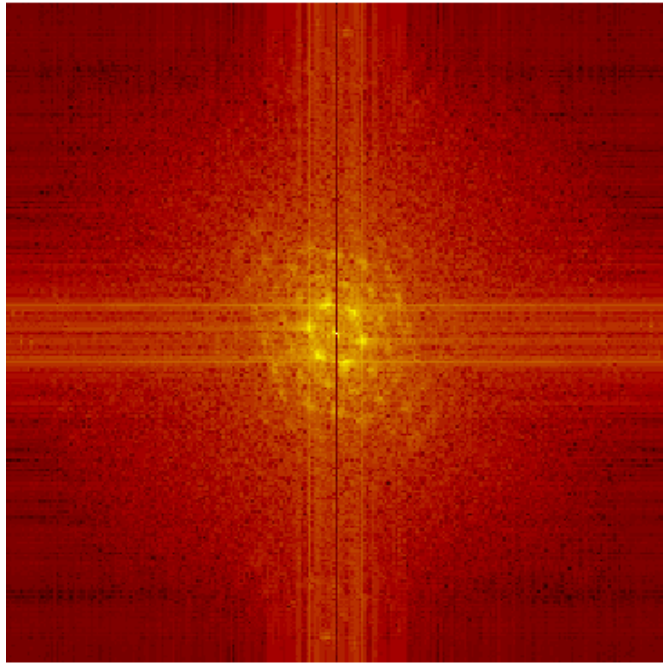
Elektrolyt: 4 % Oxalsäure

Reaktionszeit: 46 h

$d_{\text{Gauß}} = 54,6 \pm 8,8 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 27: RKM-BILD EINER 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - VORDERSEITE NACH IONENSTRAHLÄTZEN**



**ABBILDUNG 28: FOURIERTRANSFORMATION DES RKM-BILDS AUS**

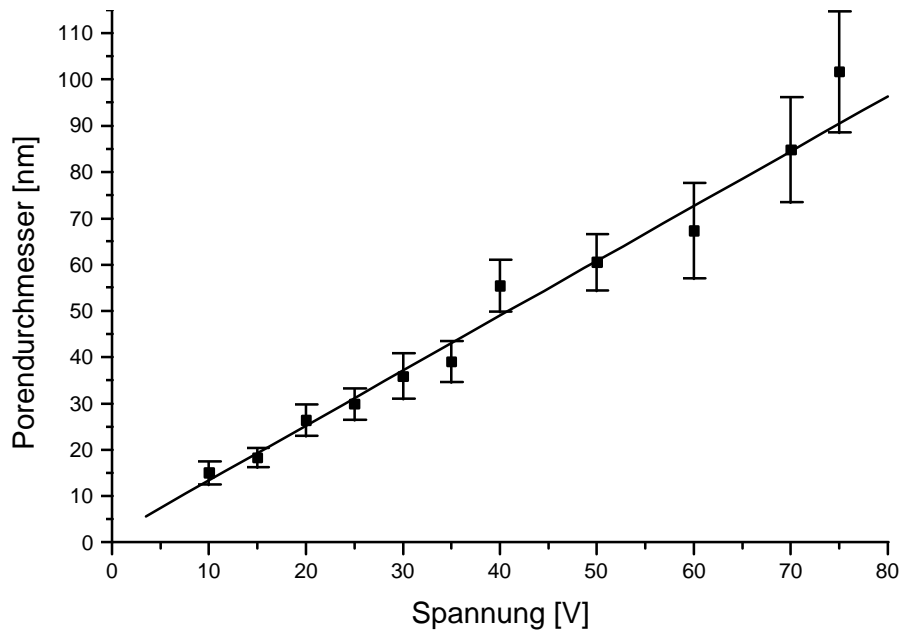
Die Fourieranalyse der Bilddaten durch die RKM-Software belegt die hexagonale Struktur in Form eines punktförmigen Beugungsmusters. Die geringere Ordnung der übrigen Schichten führt lediglich zu einem Ringmuster.

Die Porenstruktur der Aluminiumoxidmembranen ist nach dem Ionenstrahlätzen deutlicher zu erkennen. Die zuvor beobachteten Erhebungen zwischen den Poren sind entfernt worden, die Rauigkeit hat abgenommen<sup>6</sup>.

Die Meßwerte können ebenfalls als eine Funktion der verwendeten Spannung dargestellt werden (Abbildung 29).

---

<sup>6</sup>: Versuche mit größerem Ätzwinkel führen zu einer erheblichen Verstärkung der Rauigkeit.



**ABBILDUNG 29: ABHÄNGIGKEIT DES PORENDURCHMESSERS VON DER SPANNUNG - RKM**

Der lineare Fit ergibt für die Spannungsabhängigkeit des Porendurchmessers folgende Funktion.

$$d_{RKM,ionengeätzt} = 1,19 \frac{nm}{V} \cdot U + 0,02nm \quad \text{GLEICHUNG 8}$$

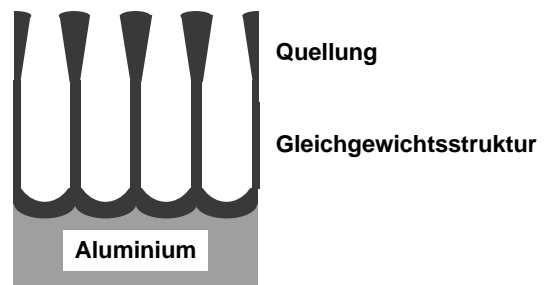
Der spezifische Porendurchmesser der so vorbehandelten Schichten ist mit  $1,19 \text{ nmV}^{-1}$  um ca. 65 % gegenüber den unbehandelten Aluminiumoxidmembranen vergrößert. Dafür sind folgende Ursachen denkbar.

◆ **Instationäre Porenbildung zu Beginn der Anodisierung**

Zu Beginn der Reaktion, d.h. im Moment wenn der Stromkreis geschlossen wird, befindet sich auf der Aluminiumoberfläche nur eine dünne Oxidschicht. Daher kommt es zu einem hohen Stromfluß, der durch einen geringen Spannungsabfall über der Oxidschicht verursacht wird. Die ersten Poren entstehen damit bei einer geringeren als der eingestellten Anodisierspannung. Die Porenöffnungen sollten also kontinuierlich an Größe zunehmen, bis schließlich der Gleichgewichtswert erreicht ist. Durch Ionenstrahlätzen wird die oberste Schicht entfernt, so daß die Gleichgewichtsstruktur sichtbar wird.

◆ Chemische Reaktion der Poren

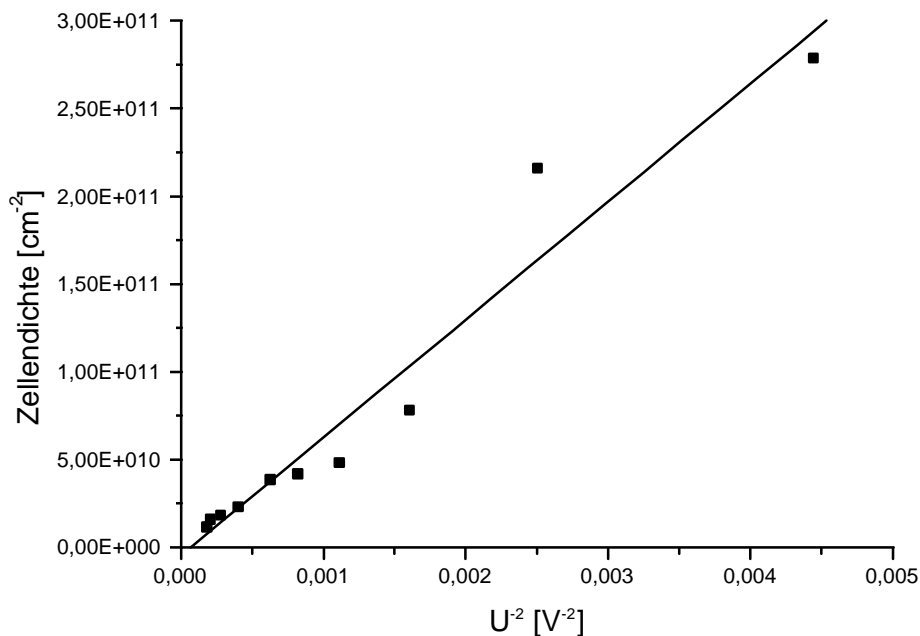
Der mittels der RKM abgebildete Teil der Schicht, die Membranoberfläche, ist die insgesamt längste Zeit dem chemischen Einfluß des Elektrolyten ausgesetzt. Dadurch kann es zu einer Quellung der Porenwand kommen, die zu einer verkleinerten Porenöffnung führt (Abbildung 30) [81]. Durch Ionenstrahlätzen kann auch diese Schicht entfernt werden.



**ABBILDUNG 30: OXIDSTRUKTUR IM QUERSCHNITT [81]**

Da die Schichtdicke der erzeugten Membranen nach längerer Reaktionszeit einen Grenzwert erreicht, muß es zu einem Gleichgewicht zwischen Schichtbildung und -auflösung kommen. Somit ist die Quellung der Schicht die wahrscheinlichere Ursache für die Verringerung der Porendurchmesser. Die nicht-Gleichgewichtsoberfläche könnte nur beobachtet werden, wenn es (in verdünnten oder schwächeren Säuren) nicht zur Auflösung der Oberfläche käme.

Die Porendichte ist wiederum eine lineare Funktion des reziproken Quadrats der Spannung (Abbildung 31).



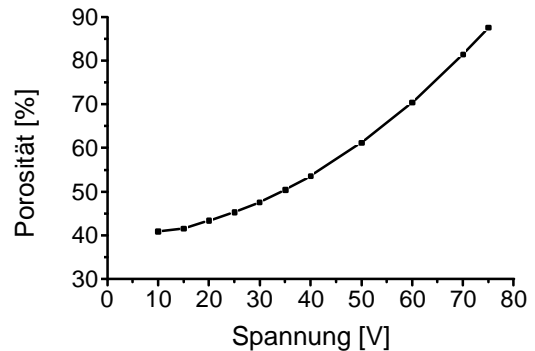
**ABBILDUNG 31: ABHÄNGIGKEIT DER PORENDICHTE VOM REZIPROKEN QUADRAT DER SPANNUNG - RKM**



Der lineare Fit von

$$p_{RKM, ionengeätzt} = \frac{6,7 \cdot 10^{13} V^2}{cm^2} \cdot \frac{1}{U^2} - \frac{4,4 \cdot 10^9}{cm^2} \quad \text{GLEICHUNG 9}$$

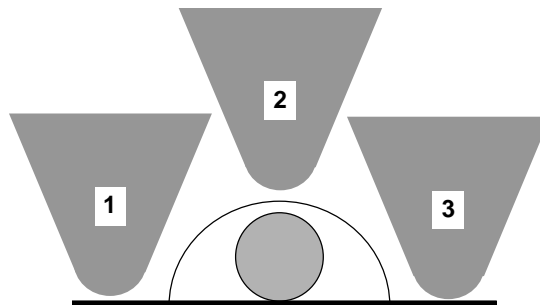
ergibt einen Wert von  $6,7 \cdot 10^{13} V^2 cm^{-2}$  für die Porendichte. Im Vergleich zu den unbehandelten Proben nimmt die spezifische Porendichte um ca. 90 % zu. Die berechneten Porositäten liegen zwischen 40 % und 90 % und damit um den Faktor 2 - 5 über den theoretischen Werten (siehe Seite 9).



**ABBILDUNG 32 ABHÄNGIGKEIT DER POROSITÄT VON DER SPANNUNG - RKM**

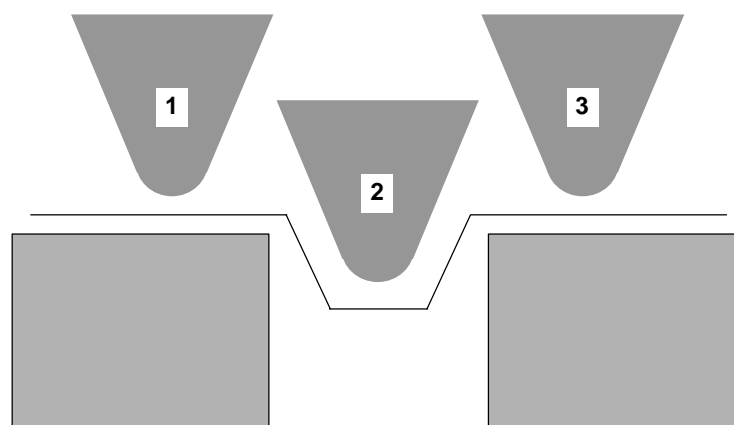
Die ionengeätzten Oberflächen zeigen eine geringe Abweichung in den Porengrößen von den elektronenmikroskopisch ermittelten Werten. So ist der durch RKM bestimmte Porendurchmesser um  $0,18 \text{ nmV}^{-1}$  (= 13 %) geringer, als der durch HRTEM bestimmte Wert. Die Ursache kann ein verfahrensspezifischer Abbildungsfehler sein. Für isolierte nanometergroße Strukturen auf glatten Oberflächen ist bekannt, daß diese durch Rastersondenverfahren (erheblich) vergrößert abgebildet werden. Durch den im Vergleich zum zu untersuchenden Objekt großen Krümmungsradius der Rasterspitze kommt es bereits vor und auch deutlich nach dem zu untersuchenden Objekt zu einer Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze.

Die Folge ist eine in Abbildung 33 gezeigte Bewegung der Spitze mit der resultierenden Kontur des Objekts [96].



**ABBILDUNG 33: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER RASTERLINIE ÜBER EINEM ISOLIERTEN TEILCHEN [96 - 98]**

In diesem Sinne stellen Poren das Negativ zu Partikeln dar. Die Wechselwirkung der Spitze mit der Porenwand bewirkt eine Abweichung der Rasterbewegung von der realen Geometrie. Die Spitze „taucht“ verspätet in die Pore ein und wird bereits frühzeitig durch Repulsion mit der gegenüberliegenden Wand aus ihr heraus gedrückt. Abbildung 34 zeigt die schematische Rasterlinie.

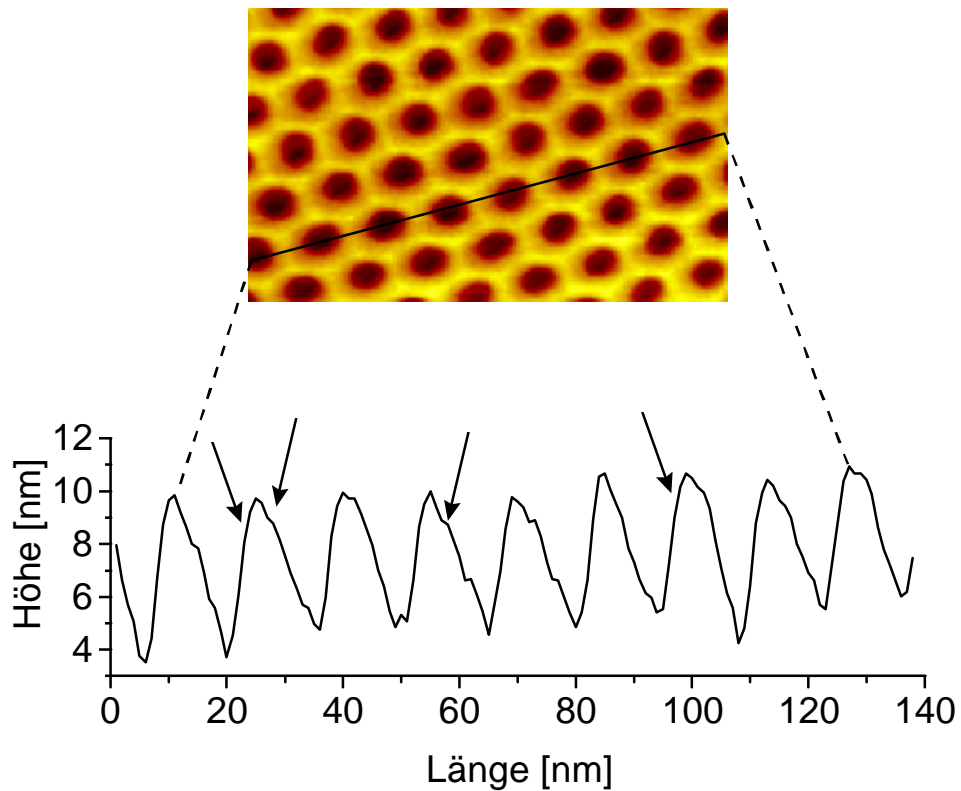


**ABBILDUNG 34: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER RASTERLINIE ÜBER EINER IDEALEN PORE**

Durch das Ionenstrahlätzen unter flachem Winkel werden die oberen Bereiche der Porenwand zusätzlich zu einer Spitze ausgedünnt<sup>7</sup>. Dadurch kommt es wiederum zu einer veränderten Abbildung der Porenstruktur, die diesmal den Porendurchmesser und auch die Porenwandstärke betrifft. Abbildung 35 zeigt den gemessenen Verlauf einer Rasterlinie über einen solchen Porenbereich.

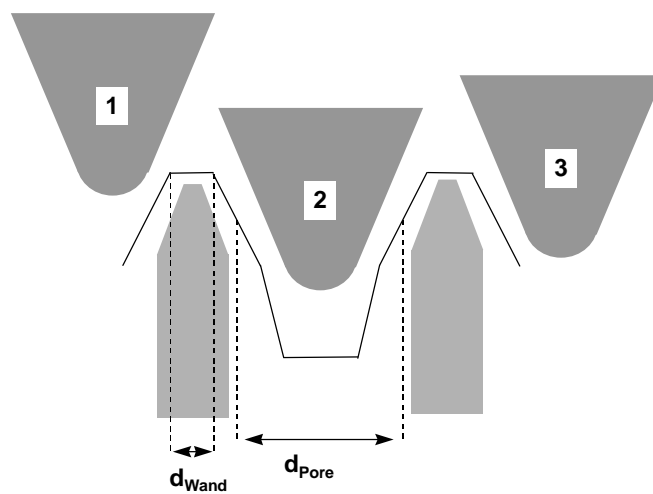
---

<sup>7</sup>: Das verbliebene innere Material ist reines und damit vermutlich durch die Ionenbehandlung kristallisiertes Aluminiumoxid. Dieses wird deutlich langsamer geätzt als der amorphe Innenbereich der Porenwand.



**ABBILDUNG 35: RASTERLINIE, BESTIMMT AN EINER IONENSTRAHLGEÄTZTEN 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Gut zu erkennen ist ein „Knick“ in der Rasterlinie (durch Pfeile gekennzeichnet) im Bereich der Poren selbst, sowie die spitze Form der Porenzwischenwand. Daraus folgt, daß die Rasterbewegung zunächst durch den Porenrand und danach durch die nicht veränderte Poreinnenwand bestimmt wird, wie dies Abbildung 36 belegt.



**ABBILDUNG 36: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER RASTERLINIE ÜBER EINER IONENSTRAHLGEÄTZTEN PORE**

Durch eine Kombination aus Probenpräparation und Abbildungsfehler wird die Abbildung der Ionenstrahlgeätzten Aluminiumoxidmembranen mittels der RKM verfälscht. Durch den fließenden Übergang von spitzer Porenwand hin zu Poreninnenraum kann der Porenradius und die Wandstärke nicht immer exakt bestimmt werden. Insgesamt weicht der über zahlreiche Messungen erhaltene Mittelwert für den Porenradius um ca. 13 % vom elektronenmikroskopisch bestimmten Wert ab.

**Nach Ionenstrahlätzen beträgt die Porendichte  $6,7 \cdot 10^{13} \text{ V}^2 \text{ cm}^{-2}$  und liegt damit um ca. 250 % über dem durch HRTEM bestimmten Wert. Der spezifische Porendurchmesser von  $1,19 \text{ nmV}^{-1}$  ist geringfügig kleiner als der elektronenmikroskopisch gemessene Wert von  $1,37 \text{ nmV}^{-1}$ . Eine Erklärung für die Abweichung ergibt sich aus einem verfahrensbedingten Abbildungsfehler in der Rasterkraftmikroskopie. Die insgesamt Vergrößerung der Porenöffnung kann durch das Entfernen einer bei allen Proben vorhandenen oberflächlichen Quellschicht aus hydratisierten Aluminiumoxiden erklärt werden.**

### 2.3.3 Unbehandelte Aluminiumoxidmembranen - Rückseite

Wenn das verbliebene Aluminium nach erfolgter Anodisierung oxidativ entfernt wird, so bleibt die Barrierschicht weitgehend unverändert erhalten. Die Untersuchung der Rückseite mittels RKM zeigt somit direkt die Porenbasis.

**Spannung: 25 V**

Elektrolyt: 5 % Schwefelsäure

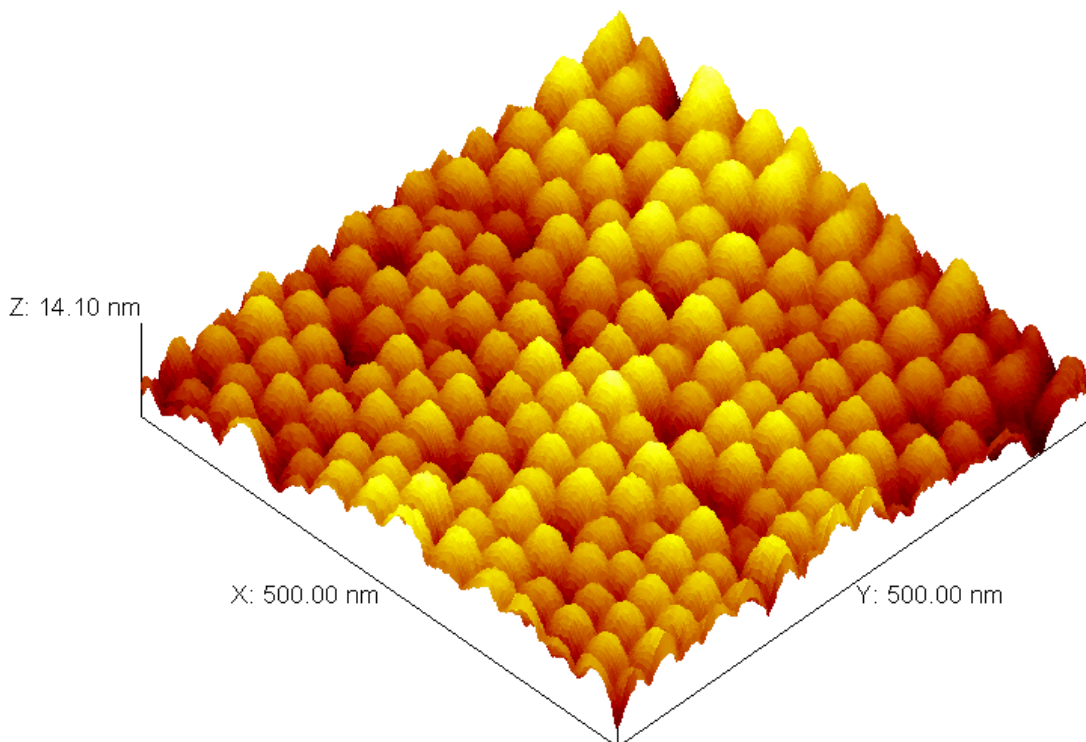
Stromdichte: 5 mA/cm<sup>2</sup>

Reaktionszeit: 0,5 h

Zelldichte:  $P = 7,3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Zelldurchmesser:  $D_{\text{mittel}} = 36,0 \pm 3,8 \text{ nm}$

$D_{\text{Gauß}} = 36,5 \pm 6,9 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 37: RKM-BILD EINER 15 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - BARRIERESCHICHT**

Zu erkennen sind polyedrische Erhebungen, die dicht gepackt die Rückseite der Oxidschicht bilden. Diese Erhebungen stellen die geschlossenen Porenrückseiten (Barrierschicht) dar.

**Spannung: 40 V**

Stromdichte: 0,9 mA/cm<sup>2</sup>

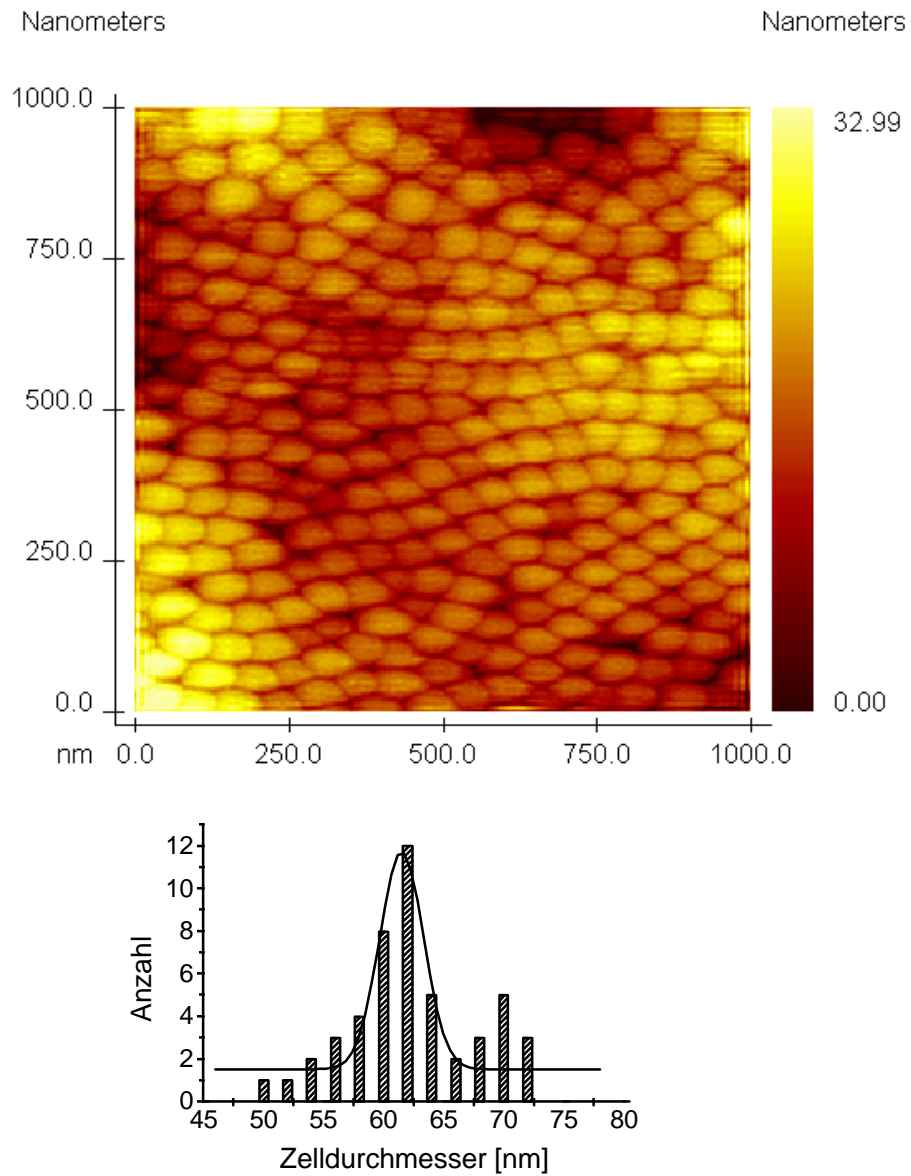
Zelldichte: P = 3·10<sup>10</sup> cm<sup>-2</sup>

Zelldurchmesser: D<sub>mittel</sub> = 63,1 ± 5,3 nm

Elektrolyt: 4 % Oxalsäure

Reaktionszeit: 1 h

D<sub>Gauß</sub> = 61,5 ± 3,7 nm



**ABBILDUNG 38: RKM-BILD EINER 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - BARRIERESCHICHT**

**Spannung: 80 V**

Stromdichte: 4,8 mA/cm<sup>2</sup>

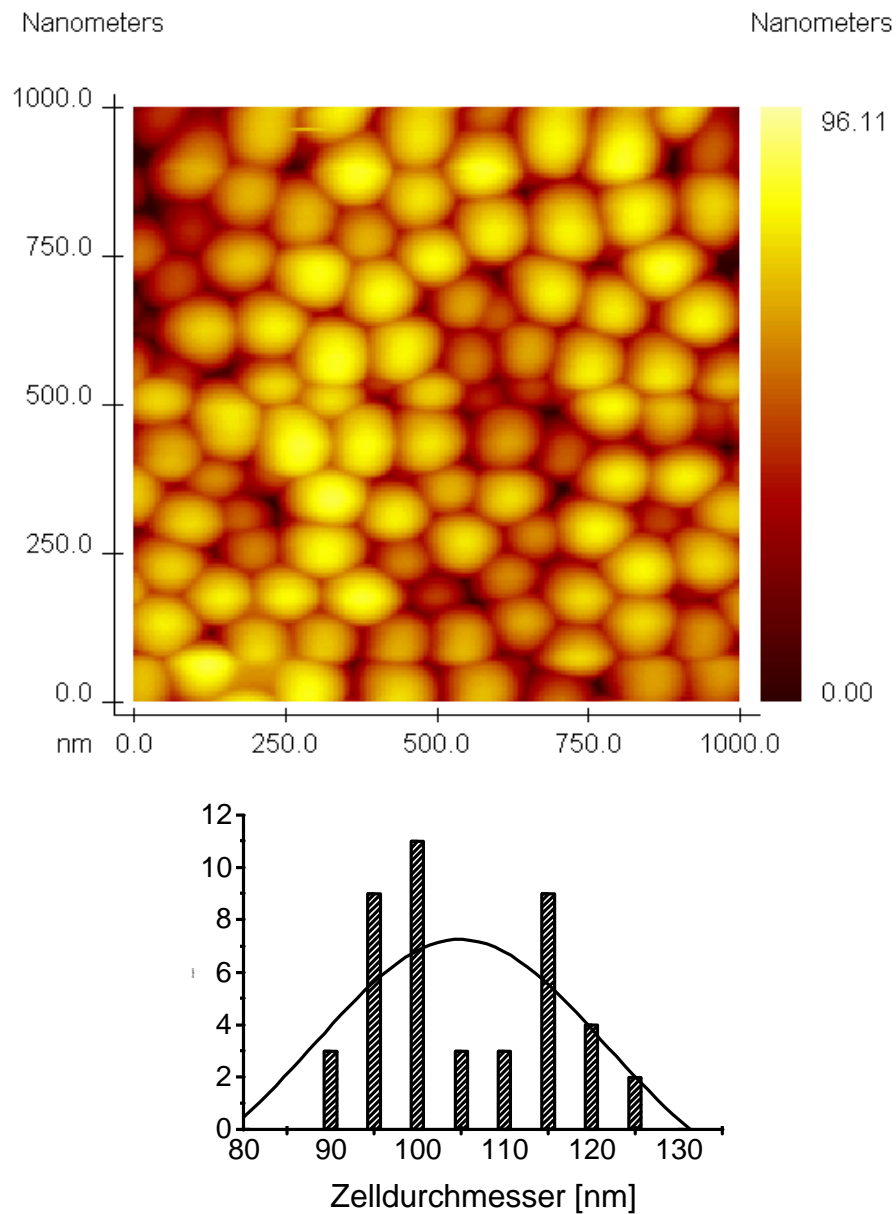
Zelldichte:  $P = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$

Zelldurchmesser:  $D_{\text{mittel}} = 107,6 \pm 12,1 \text{ nm}$

Elektrolyt: 1 % Oxalsäure

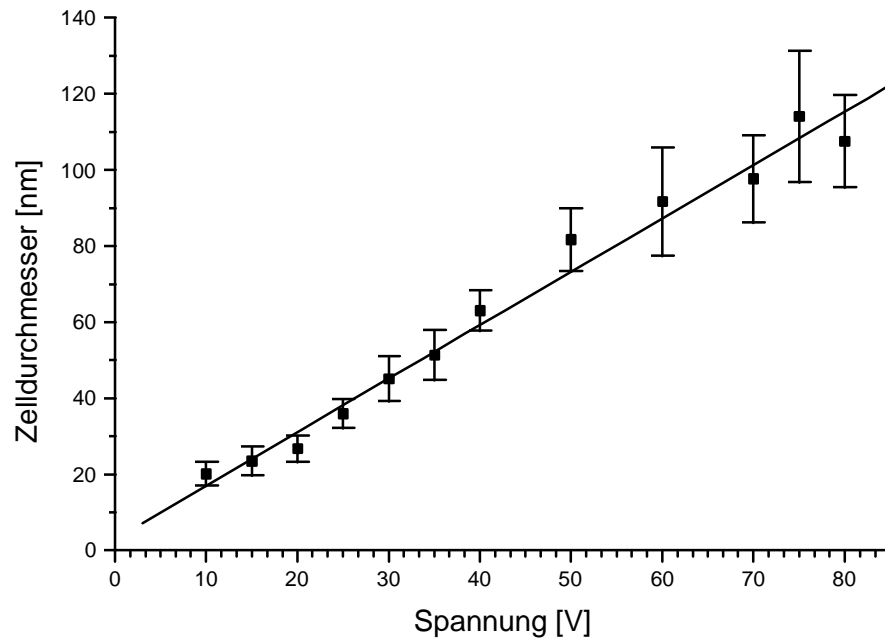
Reaktionszeit: 1 h

$D_{\text{Gauß}} = 105 \pm 33 \text{ nm}$



**ABBILDUNG 39: RKM-BILD EINER 80 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - BARRIERESCHICHT**

Die untersuchten Barrierschichten bestehen aus dichtest gepackten, konvexen Polyedern, die den geschlossenen Porenrückseiten entsprechen. Der Durchmesser dieser Strukturen ist ebenfalls eine lineare Funktion der Spannung (Abbildung 40).



**ABBILDUNG 40: ABHÄNGIGKEIT DES ZELLDURCHMESSERS VON DER SPANNUNG**

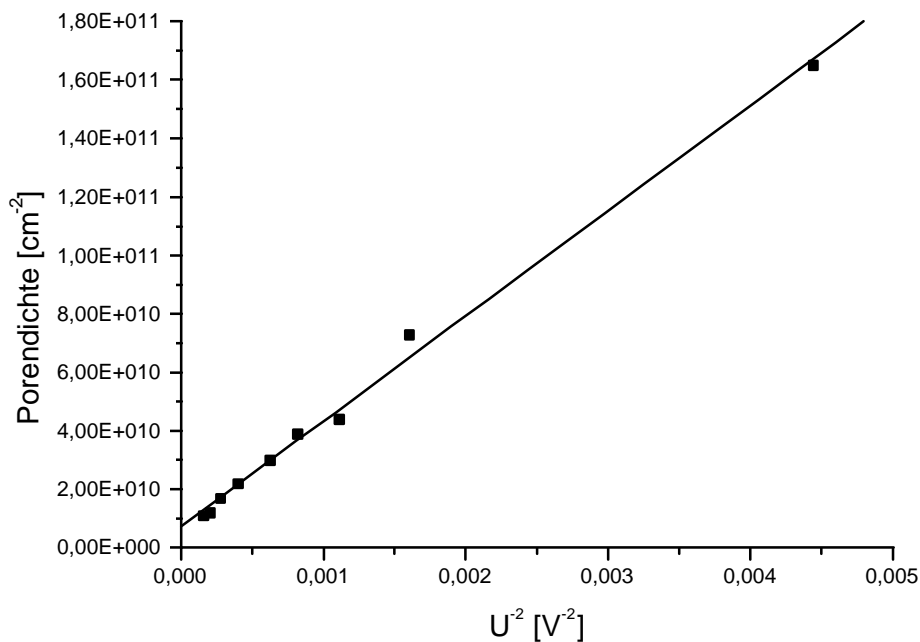
Der Fit ergibt für die Spannungsabhängigkeit des Zelldurchmessers folgende Funktion.

$$D_{RKM,Rückseite} = 1,40 \frac{nm}{V} \cdot U + 0,07 nm \quad \text{GLEICHUNG 10}$$

Der spezifische Zelldurchmesser  $D_{RKM, Rückseite}$  beträgt  $1,40 \text{ nmV}^{-1}$ . Er ist um ca. 80 % größer als der Porendurchmesser unbehandelter und nur um 10 % größer als der ionenstrahlgeätzter Membranen.



Die Zelldichte ist ebenfalls dem reziproken Spannungsquadrat proportional (siehe Abbildung 41).

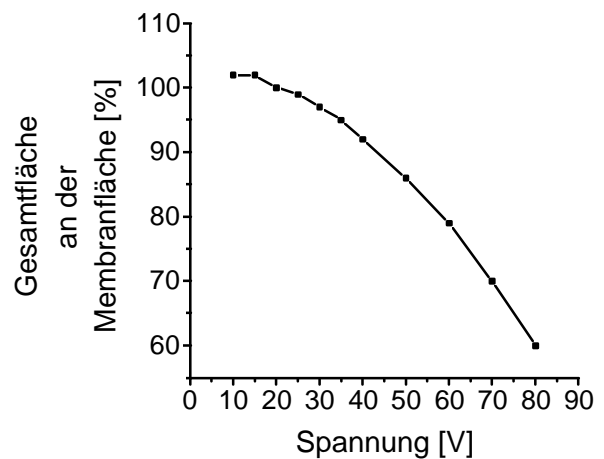


**ABBILDUNG 41: ABHÄNGIGKEIT DER ZELLDICHTE VOM REZIPROKEN QUADRAT DER SPANNUNG**

Sie beträgt

$$P_{RKM,Rückseite} = \frac{3,6 \cdot 10^{13} V^2}{cm^2} \cdot \frac{1}{U^2} + \frac{7,4 \cdot 10^9}{cm^2} \quad \text{GLEICHUNG 11}$$

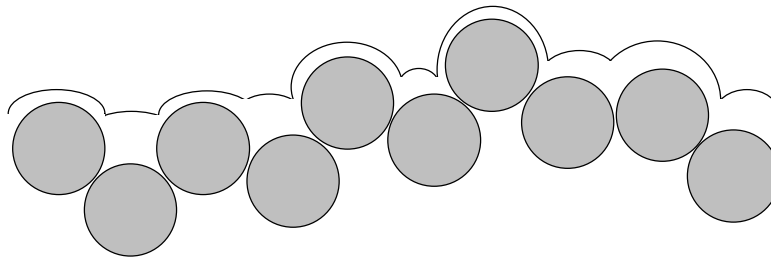
und ist identisch mit der Porendichte unbehandelter Aluminiumoxidmembranen. Die aus den experimentellen Werten bestimmbare Zellfläche<sup>8</sup> sollte bei einer dichten Packung die Gesamtfläche der Schicht ergeben. Wie Abbildung 42 zeigt, nimmt die Zellfläche mit zunehmender Spannung ab.



**ABBILDUNG 42: GESAMTZELLFÄCHE**

<sup>8</sup>: Vorausgesetzt ist eine hexagonale Form der Porenrückseite mit D als äußerem Durchmesser.

Die Ursache für diese Abweichung kann wiederum in der RKM gesehen werden. Wie bereits unter „2.3.2 Ionenstrahlgeätzte Aluminiumoxidmembranen - Vorderseite“ gezeigt, weicht die Rasterlinie über einem isolierten Partikel erheblich von der realen Geometrie ab. Liegen mehrere Teilchen in einer wie in Abbildung 43 gezeigten, fehlgeordneten Reihe, so werden die tieferliegenden deutlich kleiner, die oberen dagegen zu groß abgebildet [97, 98].



**ABBILDUNG 43: RASTERLINIE ÜBER EINE REIHE FEHLGEORDNETER, ABER IDENTISCH GROßER PARTIKEL [97]**

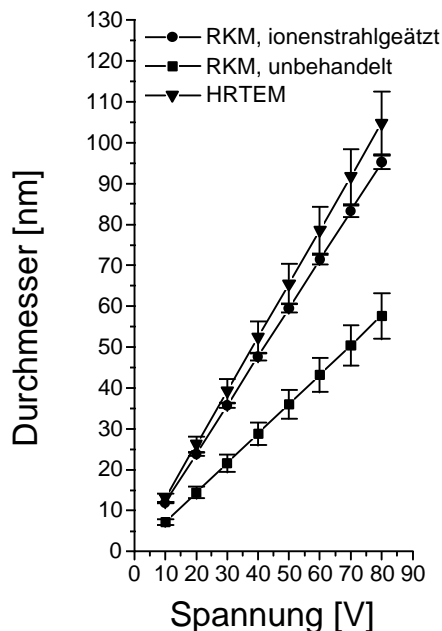
Dies führt zu einer Verbreiterung der Größenverteilung und u.U. zu einer Abweichung im Mittelwert. Insbesondere bei hohen Spannungen nimmt die Rauigkeit der Rückseite zu, so daß hier die Abbildung fehlerhaft werden kann.

**Die Porenrückseiten zeigen eine polyedrische Gestalt, der äußere Polyederdurchmesser beträgt  $1,40 \text{ nmV}^{-1}$ . Die Zelldichte von  $3,6 \cdot 10^{13} \text{ V}^2 \text{ cm}^{-2}$  ist identisch mit der für nicht ionenstrahlgeätzte Membranen erhaltenen Porendichte. Insgesamt ist der Zelldurchmesser erheblich zu gering, was die Berechnung der Gesamtzellfläche im Vergleich zu Membranfläche zeigt.**

## 2.4 Vergleich TEM -RKM

### 2.4.1 Porendurchmesser

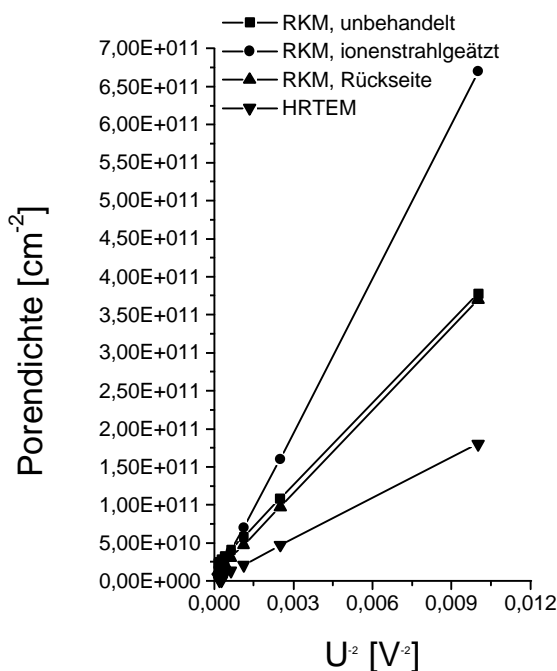
Der durch die RKM bestimmte Porendurchmesser der unveränderten Aluminiumoxidmembranen weicht erheblich von dem Wert, wie er durch HRTEM oder auch an ionenstrahlgeätzten Proben durch RKM bestimmt wird, ab. Diese Abweichung kann auf eine Veränderung der Oberflächenstruktur durch den Elektrolyten (Quellung) zurückgeführt werden. Die Abweichung des spezifischen Porendurchmessers von 13 % nach Ionenstrahlätzen kann auf einen rasterkraftmikroskopisch verursachten Abbildungsfehler zurückgeführt werden.



ABILDUNG 44: PORENDURCHMESSER IM VERGLEICH

### 2.4.2 Porendichte

Die experimentell bestimmten Porendichten weichen erheblich voneinander ab. Durch HRTEM werden die geringsten Porendichten gemessen. Aufgrund der fehlerfreien Abbildung der Strukturen durch HRTEM ist dies ein verlässlicher Wert. Die Ursache für die wesentlich höheren Porendichten, die durch RKM bestimmt werden, ist bisher nicht geklärt.



ABILDUNG 45: PORENDICHTEN IM VERGLEICH

TABELLE 1: SPEZIFISCHE WERTE DES PORÖSEN ALUMINIUMOXIDS

Methode	Größe	Spezifischer Wert
RKM	$d_{\text{RKM, unbehandelt}}$	$0,72 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \cdot U + 0,07 \text{ nm}$
	$\rho_{\text{RKM, unbehandelt}}$	$\frac{1,8 \cdot 10^{10} \text{ nm}}{\text{cm}^2} + \frac{3,6 \cdot 10^{13} \text{ V}^2}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1}{U^2}$
	$d_{\text{RKM, ionengeätzt}}$	$1,19 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \cdot U + 0,02 \text{ nm}$
	$\rho_{\text{RKM, ionengeätzt}}$	$\frac{-4,4 \cdot 10^9 \text{ nm}}{\text{cm}^2} + \frac{6,7 \cdot 10^{13} \text{ V}^2}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1}{U^2}$
	$D_{\text{RKM, Rückseite}}$	$1,40 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \cdot U + 0,07 \text{ nm}$
	$P_{\text{RKM, Rückseite}}$	$\frac{7,4 \cdot 10^9 \text{ nm}}{\text{cm}^2} + \frac{3,6 \cdot 10^{13} \text{ V}^2}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1}{U^2}$
HRTEM	$d_{\text{HRTEM}}$	$1,37 \frac{\text{nm}}{\text{V}} \cdot u + 0,36 \text{ nm}$
	$\rho_{\text{HRTEM}}$	$\frac{1,75 \cdot 10^{13} \text{ V}^2}{\text{cm}^2} \cdot \frac{1}{U^2} + \frac{1,6 \cdot 10^9}{\text{cm}^2}$

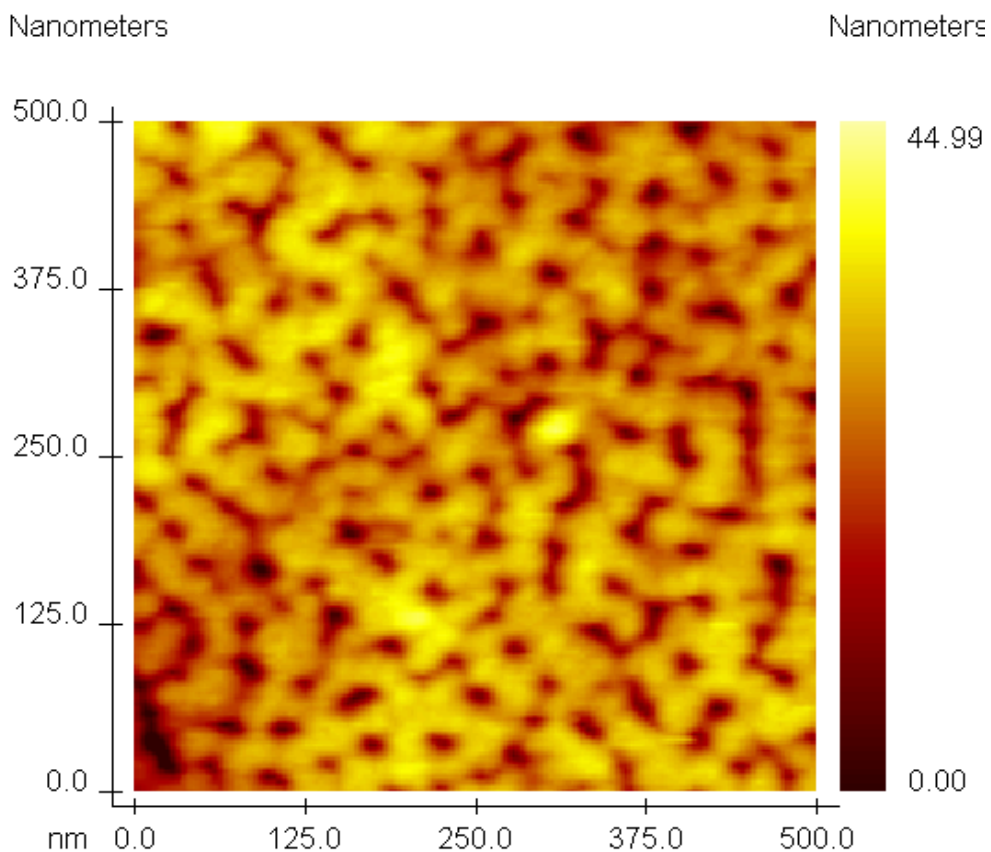
Durch anodische Oxidation erhaltene Aluminiumoxidmembranen besitzen bei Porendichten von  $10^9$  bis  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  Poren mit einem Durchmesser zwischen 100 nm und 10 nm. Die Porosität beträgt ca. 20 - 45 %. Bei der Charakterisierung durch Rasterkraftmikroskopie ist zu beachten, daß die Poren durch die Wechselwirkung mit der Spitze um ca. 13 % verkleinert abgebildet werden. Hinzu kommt, daß eine an der Oberfläche vorhandene Quellschicht, die aufgrund der Probenpräparation elektronenmikroskopisch nicht festzustellen ist, die Porenöffnung um nahezu 50 % verkleinert. Die Porenrückseiten bestehen aus polyedrischen Strukturen, deren Größe durch die Rasterkraftmikroskopie nur sehr ungenau bestimmt werden kann. Der äußere Polyederdurchmesser wird, wie Berechnungen der Gesamtfläche zeigen, um ca. 50 % zu gering bestimmt.

### 2.4.3 Chemische Nachbehandlung der Aluminiumoxidmembranen

Für die Erzeugung und Charakterisierung leitfähig gefüllter Aluminiumoxidmembranen ist es notwendig, beide Seiten der offenen Oxidschicht zu kontaktieren. Dazu muß die Barrierschicht entfernt werden. Zunächst werden daher chemisch geätzte Membranvorderseiten und im Anschluß geöffnete Rückseiten untersucht.

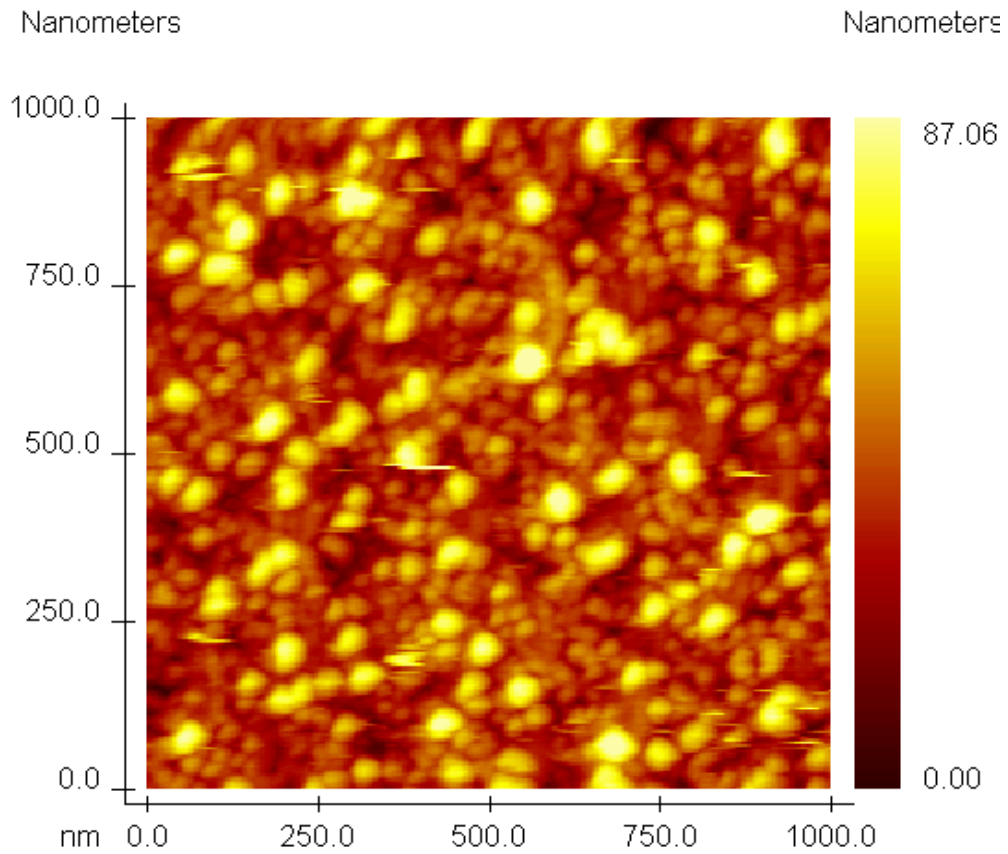
#### 2.4.3.1 40 V-Aluminiumoxidmembran - Vorderseite

Die Aluminiumoxidmembran wird zunächst mit der RKM untersucht. Die Probe zeigt eine glatte Oberfläche mit einer gleichmäßigen Porenstruktur (vgl. Abbildung 46).



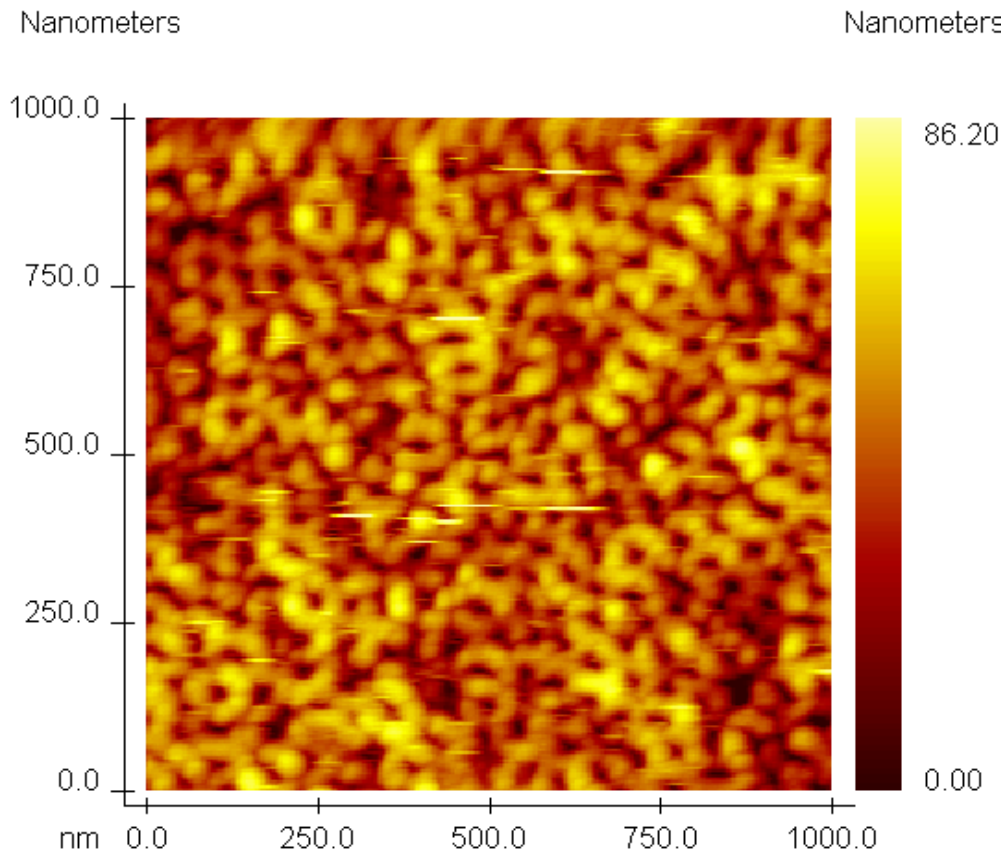
**ABBILDUNG 46: UNBEHANDELT**

Nach 10 minütiger Behandlung mit einer 0,1M Kaliumhydroxidlösung in 1,2-Ethandiol ist die Oberfläche deutlich rauher (87 nm), die Poren sind nicht zu erkennen. Durch das Quellen der Oxidschicht kommt es zu einem Verschuß der Porenöffnungen (siehe Abbildung 47).



**ABBILDUNG 47: 10 MIN 0,1 M KOH**

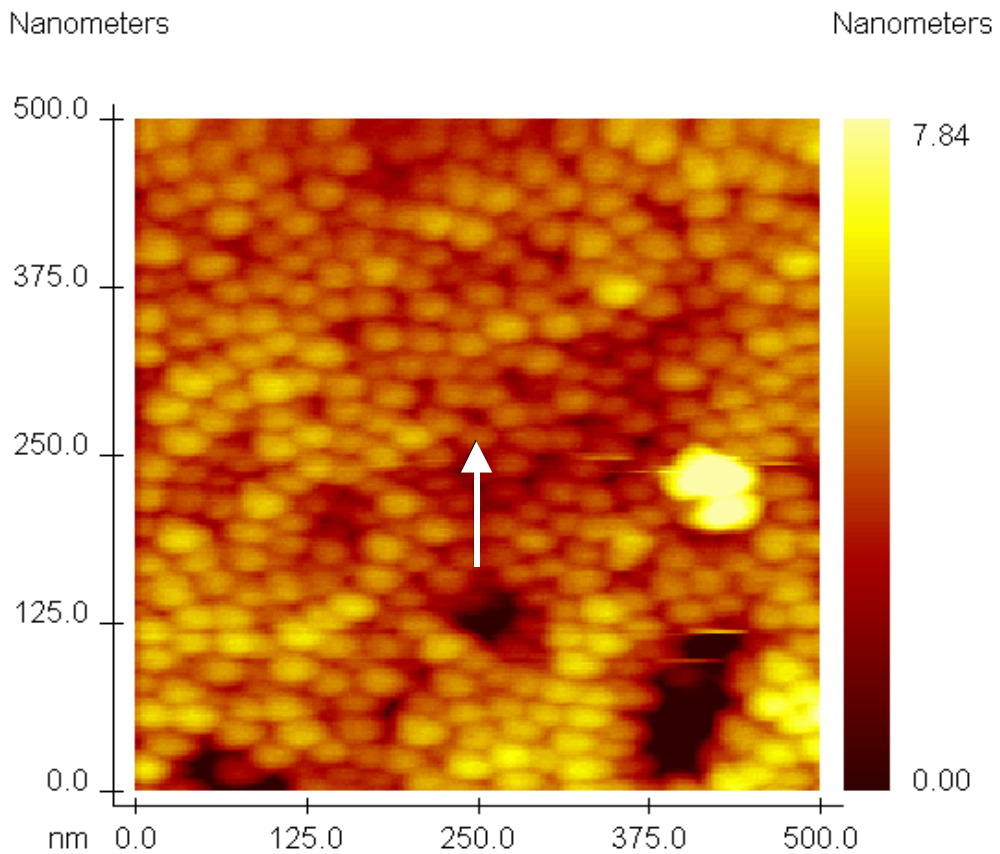
Die Quellschicht kann durch eine Behandlung mit 25 prozentiger wässriger Phosphorsäure wieder entfernt werden. Die Säure löst vorzugsweise die Aluminiumhydroxide an der Schichtoberfläche auf, so daß die Poren wieder zu erkennen sind, wie Abbildung 48 zeigt. Die Rauigkeit bleibt dabei mit 86 nm unverändert.



**ABBILDUNG 48: 10 MIN 0,1 M KOH - 10 MIN 25 %  $H_3PO_4$**

2.4.3.2 15 V-Aluminiumoxidmembran - Rückseite

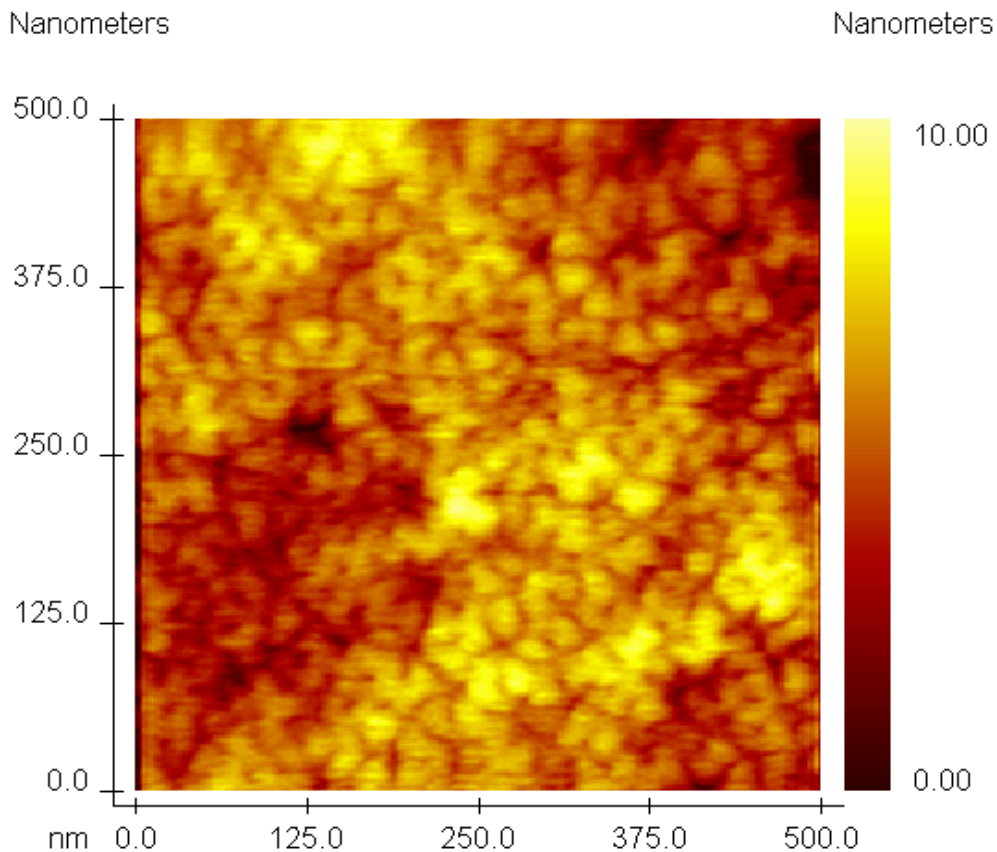
Die Barrierschicht einer 15 V-Aluminiumoxidmembran kann ebenfalls durch chemisches Ätzen entfernt werden. Bei Verwendung von 0,1 M Kaliumhydroxidlösung in 1,2-Ethandiol sind nach 20 Minuten nur vereinzelt, kleine Poren zu erkennen (Pfeil in Abbildung 49). Auch hier kommt es zur Quellung.



**ABBILDUNG 49: 20 MIN 0,1 M KOH**



Diese kann partiell durch eine Behandlung mit 25 prozentiger wäßriger Phosphorsäure über 20 Minuten rückgängig gemacht wird. Die direkte Entfernung der Barrierschicht mit Phosphorsäure gelingt ebenfalls, wie Abbildung 50 belegt. Hier ist die Porenstruktur deutlich zu erkennen. Die Rauigkeit bleibt nahezu unverändert.



**ABBILDUNG 50: 20 MIN 25 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

**Gegenüber Säuren und Basen verhält sich anodisch erzeugtes Aluminiumoxid amphoter. Durch Behandlung mit Laugen kommt es unter Oxidauflösung zu einer Quellung der Oberfläche, die zu einem Verschuß der Poren führt. Diese Quellschicht wird durch verdünnte Säuren entfernt. Bei direkter Behandlung mit z.B. Phosphorsäure ist kein Verschuß der Poren zu erkennen.**

### 3 Metallnanopartikel - Aluminiumoxid - Komposite

Durch Einlagerung sowohl von Metallclustern und -kolloiden in die Membranen als auch durch die Erzeugung von Metallkolloiden in den Schichten werden Nanokomposite erzeugt.

#### 3.1 Eindimensionale Anordnung von Metallnanoteilchen

Es werden Verfahren zur Erzeugung eindimensionaler Anordnungen von Metallnanoteilchen, sowohl von Kolloiden als auch Clustern (zur Definition siehe Seite 53), in Aluminiumoxidmembranen beschrieben und die Komposite charakterisiert.

##### 3.1.1 Grundlagen

###### 3.1.1.1 Metallische Nanopartikel

Die spezifischen, makroskopischen Eigenschaften der Metalle, wie die elektrische Leitfähigkeit, der Glanz, die Verformbarkeit uvm., basieren auf der besonderen elektronischen Struktur des Festkörpers [99 -102]. Durch die Wechselwirkung der Elektronen mit dem periodischen Potentialfeld des Metallgitters, welches durch die Metallatomrümpfe gebildet wird, kommt es zur Ausbildung von kontinuierlichen Energiebereichen (Bändern) im Festkörper. Die geringen Energieunterschiede zwischen den in einem Band befindlichen Einzelelektronen, sowie deren Beweglichkeit im Festkörper sind die wesentlichen Ursachen für die metallischen Eigenschaften [99]. Dabei ist vorausgesetzt, daß die de Broglie Wellenlänge der Elektronen im Vergleich zur Dimension des Festkörpers klein ist<sup>9</sup>.

Bei entsprechender Verkleinerung des Materials kommt es zu einer räumlichen Begrenzung der Elektronen in den Größenbereich der de Broglie Wellenlänge. Damit ändert sich sowohl deren Energie als auch die Materialeigenschaften [2-4, 11-19, 25].

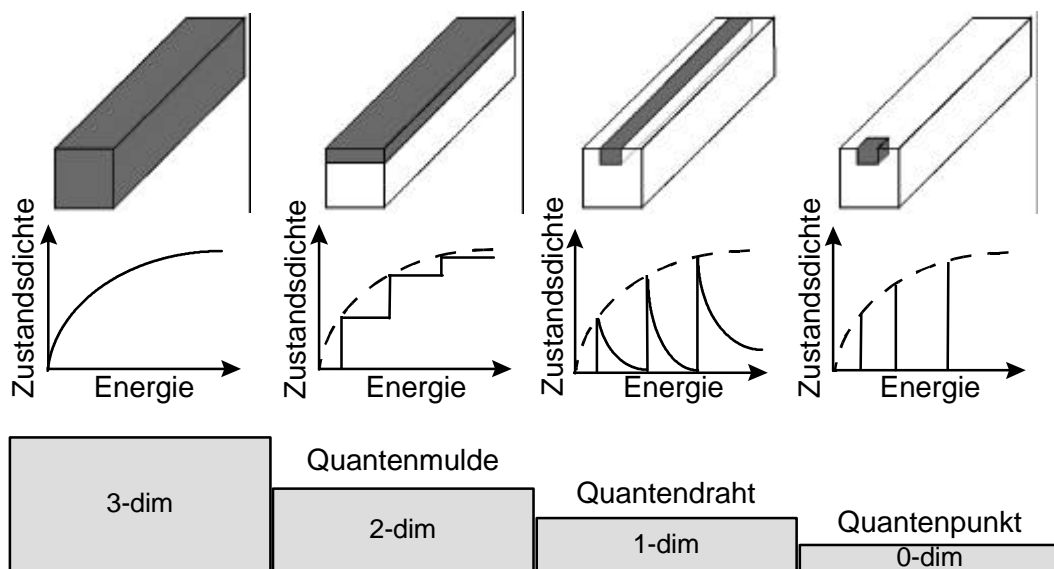
Die Verkleinerung der Struktur in nur einer Dimension in den Nanometerbereich, wie in einer nur wenige Atome dicken Schicht, führt zur Bildung einer sogenannten Quantenmulde [8, 24, 103, 104] (siehe Abbildung 51).

---

<sup>9</sup>: Der Temperatureinfluß wird hier vereinfachend nicht berücksichtigt.

Die elektronische Zustandsdichte in dieser Schicht steigt immer dann sprunghaft an, wenn die Elektronenwellenlänge ein Vielfaches der Schichtausdehnung erreicht. In den verbleibenden zwei Dimensionen sind die Elektronen frei beweglich. Quantenmulden lassen sich insbesondere durch physikalische oder chemische Aufdampfverfahren (PVD, CVD), aber auch durch elektrochemische Abscheidung z.T. epitaktisch zum Substrat erzeugen [25].

Bei einer Begrenzung in zwei Dimensionen können sich die Elektronen nur noch entlang der 3. Dimension frei bewegen. Diese drahtähnliche Struktur (Quantendraht) weist eine Quantisierung der Energie in zwei Richtungen auf. Zur Erzeugung von Drähten bieten sich verschiedenste Techniken, wie Elektronenstrahlolithographie, elektrochemische Abscheidung oder auch Rastersondenmethoden an [105 - 107]. Insbesondere Clusterdrähte werden in zunehmendem Maße erzeugt und untersucht [108 - 110]. Auch durch die elektrochemische Abscheidung in Templaten lassen sich eindimensionale Strukturen erzeugen [22, 23, 30, 39, 40, 54].



**ABBILDUNG 51: ELEKTRONISCHE ZUSTANDSDICHTE 3-, 2-, 1- UND 0-DIMENSIONALEN NANOSTRUKTUREN [9, 24]**

Bei der Begrenzung aller drei Dimensionen in den Bereich der de Broglie Wellenlänge kommt es zur Ausbildung diskreter Energieniveaus in dem entstehenden Teilchen, wie es die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte widerspiegelt. Im einfachsten Fall können die Elektronen als in einem Kasten befindlich angesehen werden, dessen Potential im Inneren durch die (ortsfesten) Metallatomrümpfe bestimmt wird [2]. Wenn sich an der Oberfläche eine Isolationsschicht befindet, so steigt dort das Potential

sprunghaft an. Im Teilchen sind für die Elektronenwellenlänge nur ganzzahlige Vielfache des Teilchenradius erlaubt. Dieser Zustand wird als Quantenpunkt (QP) bezeichnet.

Die Möglichkeiten zur Erzeugung von Quantenpunkten sind vielfältig. Dies beginnt mit der elektronenstrahlolithographischen Strukturierung von Oberflächen, führt über die Erzeugung kleinster Teilchen durch physikalische Methoden im Hochvakuum schließlich zu klassischen chemischen Fällungsreaktionen [2, 8, 12, 16, 17, 25, 111 - 113].

Die zur Erfüllung der o.g. Beschränkungen in der elektronischen Struktur noch hinreichende Teilchengröße ist im wesentlichen material- und temperaturabhängig. Durch Variation in der Teilchengröße werden damit die Eigenschaften eines Kollektivs ebenfalls beeinflusst [18, 19, 46 - 50]. Daher ist es das Ziel, Partikel mit einer einheitlichen Größe (und Struktur) zu erzeugen. Derartige exakt bestimmte Teilchen sollen im weiteren **Cluster**, alle übrigen **Kolloide** genannt werden.

Insbesondere Elemente der I. und VIII. Nebengruppe (Au, Pt, Pd, Rh) bilden Cluster, deren Metallkern in seiner Struktur einen Ausschnitt aus dem Gitter der Metalle (hexagonal oder kubisch dichteste Packung) darstellt [2 - 5, 114 - 118]. In den Clustern kann das zentrale Metallatom 12 Nachbaratome besitzen. Dies entspricht einer maximalen Koordination, die auch als geschlossene Schale bezeichnet wird (full-shell-cluster). Die Anzahl der Atome ergibt sich dabei durch folgende Beziehung

$$N = 1 + \sum_{g=1}^j (10g^2 + 2) \quad \text{GLEICHUNG 12}$$

wobei N die Gesamtatomzahl und j die Anzahl der geschlossenen Schalen bezeichnet.

Diese Cluster mit 13, 55, 147, 309, 561, 1415 oder 2057 Atomen weisen eine gegenüber allen anderen deutlich erhöhte Stabilität auf<sup>10</sup>. Einige Beispiele sind Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> [2], Au<sub>55</sub>(TOSS)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> [119], Pt<sub>309</sub>phen<sub>36</sub>O<sub>≈30</sub> [2], Pd<sub>1415</sub>phen<sub>54</sub>O<sub>≈1100</sub> [2]. Wie die Summenformeln bereits belegen ist es notwendig, die Metalloberfläche durch eine Ligandschicht aus z.B. phosphor-, stickstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen vor Koaleszenz zu schützen. Dies führt dazu, daß die elektronischen Eigenschaften der einzelnen Quantenpunkte auch im Verbund erhalten bleiben.

Neben diesen präzisen Verbindungen existiert eine Vielzahl schlechter definierter, in der Regel größerer Kolloide z.B. der Metalle Au, Pd, Pt und Rh.

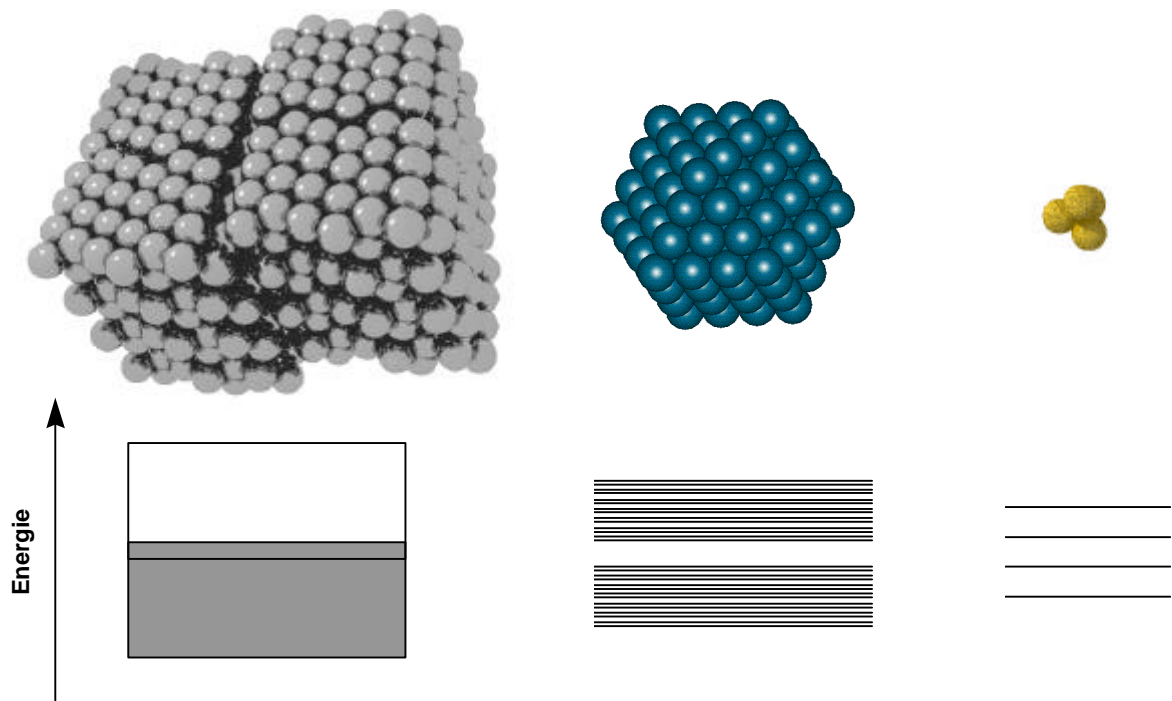
---

<sup>10</sup>: Diese Stabilität geht rein auf geometrische Effekte zurück. Daneben existiert eine analoge Reihe, die aufgrund der elektronischen Struktur eine erhöhte Stabilität besitzt [2, 120].

### 3.1.1.2 Größenquantisierungseffekte - SET

Die Veränderungen der elektronischen Eigenschaften von Materialien allein aufgrund der Verkleinerung der Strukturen werden als Größenquantisierungseffekte bezeichnet. Die resultierenden Eigenschaften lassen sich quantenmechanisch beschreiben.

Insbesondere Metallcluster sind im Hinblick auf diese Veränderungen intensiv untersucht. So verändern sich die Farbe [120 - 123], der Magnetismus [124 - 126], die Wärmeleitfähigkeit [127], die elektrische Leitfähigkeit [2 - 4, 16 - 19, 46 - 48, 128 - 133] nur aufgrund der Größe der Metallteilchen. Die Reduktion der Größe und Dimension der Metalle führt, wie oben beschrieben, zur Bildung quasi-0-dim QP, deren elektronische Struktur zwischen der des Festkörpers (beschrieben durch das Bändermodell) und der einer typischen chemischen Verbindung (mit bindenden und antibindenden Molekülorbitalen) liegt [2 - 4, 16 - 19]. Dies wird durch Abbildung 52 verdeutlicht. Während der Festkörper durch elektronische Bänder beschrieben wird, besitzen molekulare Cluster aus wenigen Atomen diskrete Energieniveaus. Dazwischen sind Strukturen wie die full-shell Cluster zu sehen, die sich entwickelnde Bänder mit noch diskreten Energieniveaus und einer größenabhängigen Bandlücke aufweisen.



**ABBILDUNG 52: VERÄNDERUNG DER ELEKTRONISCHEN ZUSTÄNDE VOM FESTKÖRPER ZUM MOLEKÜL [16]**

Dies hat Konsequenzen für die Leitfähigkeit. Metalle sind elektrische Leiter, molekulare Metallcluster in aller Regel Isolatoren. Im Größenbereich der Cluster kommt es somit zu einem Übergang vom Metall zum Isolator (**s**ize **i**nduced **m**etal **i**nsulator **t**ransition - SIMIT) [134]. Innerhalb eines eng begrenzten Größenbereichs zeigen Metallcluster Eigenschaften klassischer Halbleiter wie z.B. Silizium und könnten potentielle Materialien für neue Transistoren sein [18].

Ausgehend von  $10^7$  Elektronen pro Schaltvorgang im Jahr 1970 sind heute noch bis zu  $10^4$  Elektronen zur Schaltung auf Silizium basierender Transistoren notwendig. In der Zukunft allerdings besteht die Möglichkeit, Metallcluster mit nur einem Elektron „zu schalten“ [135].

So kann ein Quantenpunkt, der über eine dünne Isolatorschicht direkt elektrisch kontaktiert und über eine Gate-Spannung kapazitiv angesteuert wird, ein Schaltelement (Transistor) einer Einelektronenlogik sein. Dabei entspricht die Anwesenheit eines zusätzlichen Elektrons auf dem Quantenpunkt dem Zustand „1“, das Fehlen eines Elektrons dem Zustand „0“. Um die Information zuverlässig zu speichern, muß der Einelektronentransfer auf den QP in Form eines Tunnelschritts (**s**ingle **e**lectron **t**unneling - SET) kontrolliert erfolgen [16 - 19, 111 - 113, 136 - 138].

Bei einer Übertragung eines Elektrons auf den Cluster erhöht sich dessen Coulomb-Energie  $E_C$  um

$$E_C = \frac{e^2}{2} \cdot \frac{1}{C} \qquad \text{GLEICHUNG 13}$$

wobei  $C$  die Kapazität des QP ist. Durch thermische Bewegung der Atome des Quantenpunkts kann es zu einer Veränderung der Ladung und der Coulomb-Energie des QP kommen, so daß weitere Elektronen unkontrolliert tunneln können.

Für die Einelektronenlogik ist es erforderlich, daß die thermische Energie des Quantenpunkts wesentlich kleiner als die Coulomb-Energie ist [136 - 138]

$$kT \ll \frac{e^2}{2} \cdot \frac{1}{C}$$

**GLEICHUNG 14**

so daß die Ladung auf dem QP lokalisiert ist.

Durch die zusätzliche Ladung wird eine Spannung  $U$  der Größe

$$U = \frac{e}{C}$$

**GLEICHUNG 15**

hervorgerufen, die wiederum einen potentiellen Tunnelstrom  $I$

$$I = \frac{U}{R_T} = \frac{e}{R_T \cdot C}$$

**GLEICHUNG 16**

bei bekanntem Tunnelwiderstand  $R_T$  verursacht. Die resultierende zusätzliche Ladung hat auf dem QP eine Relaxationszeit  $t$  von

$$t = R_T \cdot C$$

**GLEICHUNG 17**

Die damit verbundene Energieunschärfe  $dE$  beträgt

$$dE = \frac{h}{t} = \frac{h}{R_T \cdot C}$$

**GLEICHUNG 18**

Diese Unschärfe führt immer dann zu unerwarteten Tunnelereignissen, wenn sie die Coulomb-Energie infolge des Elektronentransfers übersteigt. Diese kann quantenmechanisch durch den Quanten-Hall-Widerstand  $R_{QH}$ <sup>12</sup> [139, 140] und die Kapazität des QP beschrieben werden

$$E_{C,QH} = \frac{h}{R_{QH} \cdot C}$$

**GLEICHUNG 19**

---

<sup>12</sup>:  $R_{QH} = \frac{h}{e^2} \approx 25,8k\Omega$

Daher ist die zweite Voraussetzung für den SET-Effekt, daß  $E \gg dE$  und damit

$$R_{QH} \ll R_T$$

GLEICHUNG 20

ist<sup>13</sup> [136 - 138].

Die Strom-Spannungs-Kennlinie für einen idealen QP zeigt für eine Spannung bis zu

$$U_{Coulomb} = \pm \frac{e}{2C}$$

GLEICHUNG 21

keinen Strom (Coulomb-Blockade). Bei Erreichen dieses Werts wird ein Elektron übertragen. Im weiteren erfolgt ein Elektronentunnelprozess immer dann, wenn die Coulomb-Energie des QP durch eine äußere Spannung von

$$U_{Treppe} = \pm n \frac{e}{2C}, \quad n \in \mathbb{Z}$$

GLEICHUNG 22

kompensiert wird [136].

Die resultierende I-U-Kennlinie in Abbildung 53 zeigt einen treppenartigen Verlauf, wobei die Stufenhöhe  $|dI| = \frac{e}{RC}$  und die Breite  $DU = \frac{e}{2C}$  entspricht. Damit ist es möglich, den QP quantisiert zu laden und wieder zu entladen, also weitere Informationszustände neben einem einfachen „1/0“ zu erzeugen.

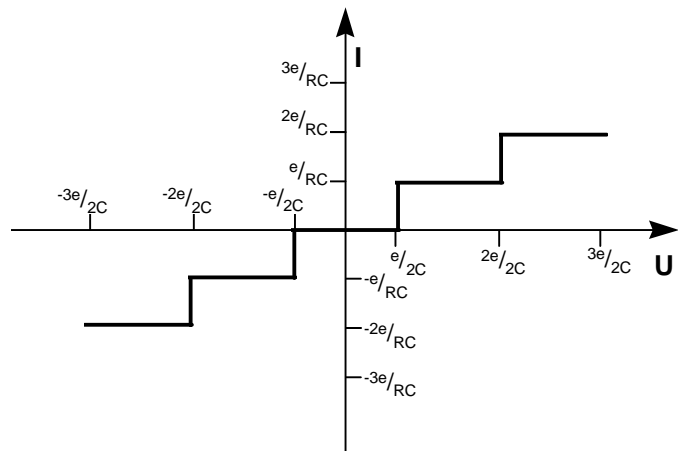


ABBILDUNG 53: I/U-KENNLINIE EINES IDEALEN EINELEKTRONENTUNNELKONTAKTS [136 - 138]

<sup>13</sup>: Eine alternative Beschreibung beruht auf der Potentialbarriere, die durch den Tunnelwiderstand entsteht. Nur bei ausreichend großer Barriere ( $R_T \gg R_Q$ ) ist die Ladung auf dem QP lokalisiert.

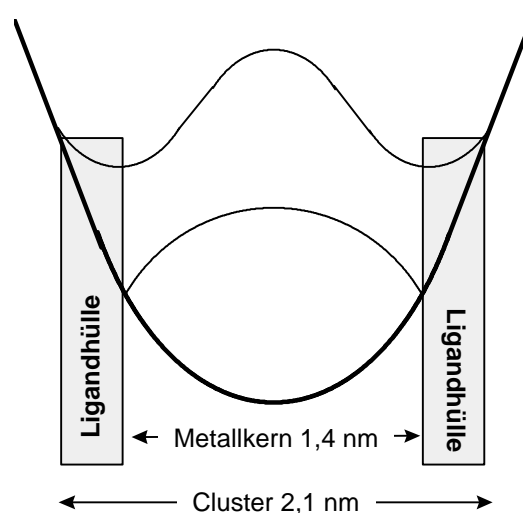


### 3.1.1.3 Cluster-Quantendraht

Um einen auf dem SET-Effekt beruhenden, bei Umgebungstemperatur ( $T = 300 \text{ K}$ ) arbeitenden Datenspeicher zu erzeugen, ist es notwendig, die Kapazität des QP hinreichend und zwar unterhalb von einigen Attifarad ( $C < 10^{-18} \text{ F}$ !) zu verringern (vgl. Gleichung 14). Die bislang durch lithographische Techniken zugänglichen Strukturen mit Kontaktflächen von einigen  $100 \text{ nm}^2$  weisen immer noch Kapazitäten auf, die um mehrere Größenordnungen über den geforderten Werten liegen<sup>14</sup> [137].

Diese Begrenzung kann durch die Verwendung weniger Nanometer großer Metallcluster, wie z.B. dem  $2,1 \text{ nm}$  großen  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , unterschritten werden. Dieser chemisch erzeugte QP besitzt aufgrund seiner Größe eine Kapazität von  $\approx 4 \cdot 10^{-19} \text{ F}$ , ausreichend für den SET-Effekt bei Umgebungstemperatur [18]. Zur Erzeugung eines solchen Transistors müssen einzelne Cluster voneinander isoliert, mit einem elektrischen Kontakt versehen, reproduzierbar und von außen ansteuerbar, angeordnet werden.

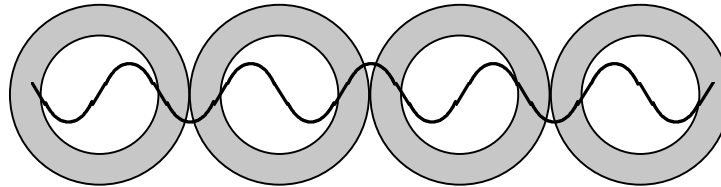
Die impedanzspektroskopische Untersuchung von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  hat gezeigt, daß es aufgrund der Größe des Clusters zur Bildung erster diskreter Energiezustände kommt [18]. Dabei ist der elektronische Grundzustand mit zwei Elektronen besetzt und durch eine de Broglie-Wellenlänge von  $\lambda_0 = 2 \cdot d_{\text{Kern}} = 2,8 \text{ nm}$  beschrieben, vom ersten angeregten Zustand ( $\lambda_1 = \frac{2}{3} \cdot d_{\text{Cluster}} = 1,4 \text{ nm}$ ) um  $\delta E = 200 \text{ meV}$  getrennt, wie dies Abbildung 54 für ein parabelförmiges Clusterpotential zeigt.



**ABBILDUNG 54: ENERGIENIVEAUSCHEMA EINES  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  CLUSTERS [16 - 18]**

<sup>14</sup>: Bekannte Techniken stoßen hier an ihre Grenzen; dagegen könnten möglicherweise neuere, wesentlich einfachere „Stempeltechniken“ Strukturgrößen bis zu  $5 \text{ nm}$  erzeugen [141, 142].

Die elektronische Leitfähigkeit des Clusters beruht zum einen auf Tunnelprozessen in Folge von Elektronensprüngen zwischen einzelnen Clustern, zum anderen kommt es in einer ideal linearen Anordnung zur Ausbildung eines elektronischen Interclusterbandes, welches resonante Tunnelprozesse erlaubt. Abbildung 55 zeigt eine solche Kette [16 - 18].



**ABBILDUNG 55: IDEALER CLUSTERDRAHT [16 - 18]**

Der erste angeregte Clusterzustand wird durch das Tunneln eines Elektrons auf einen ersten Cluster in der Kette mit einem Elektron besetzt. Durch Ausbildung des elektronischen Interclusterbandes ist das Elektron in der eindimensionalen Anordnung delokalisiert. Ein Draht in dieser Form sollte somit widerstandsfrei einzelne Elektronen leiten können.

Bislang ist es gelungen, Cluster in Form von Schichten auf Oberflächen mit z.T. hoher Ordnung zu organisieren [97, 98]. Neben dieser zweidimensionalen Anordnung konnten auch die Eigenschaften vernetzter, weniger geordneter 3-dim Körper [143] ebenso wie die von Clusterpreßlingen bestimmt werden<sup>15</sup> [18].

Mit Hilfe der Aluminiumoxidmembranen soll die eindimensionale Anordnung der Cluster realisiert und nach Möglichkeit auf ihre elektrischen Eigenschaften mit Hilfe der Tunnelspektroskopie und der Impedanzspektroskopie untersucht werden.

---

<sup>15</sup>: Aktuell ist die Bildung Mikrometer großer Kristalle aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  gelungen, deren Eigenschaften aber noch nicht bestimmt wurden [144].

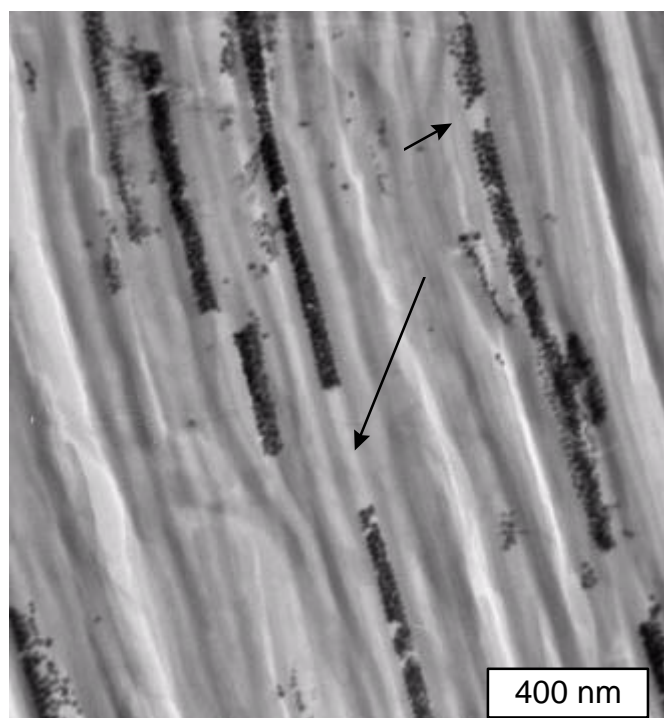
### 3.1.2 Metallkolloiddrähte

In Aluminiumoxidmembranen können drahtartige Anordnungen von Goldkolloiden ( $\varnothing = 11 - 13 \text{ nm}$ ) hergestellt werden. Die Charakterisierung dieser Komposite erfolgt im wesentlichen durch HRTEM. Ergänzend wird die Oberfläche der Schichten mit der RKM abgebildet.

#### 3.1.2.1 Untersuchung durch HRTEM

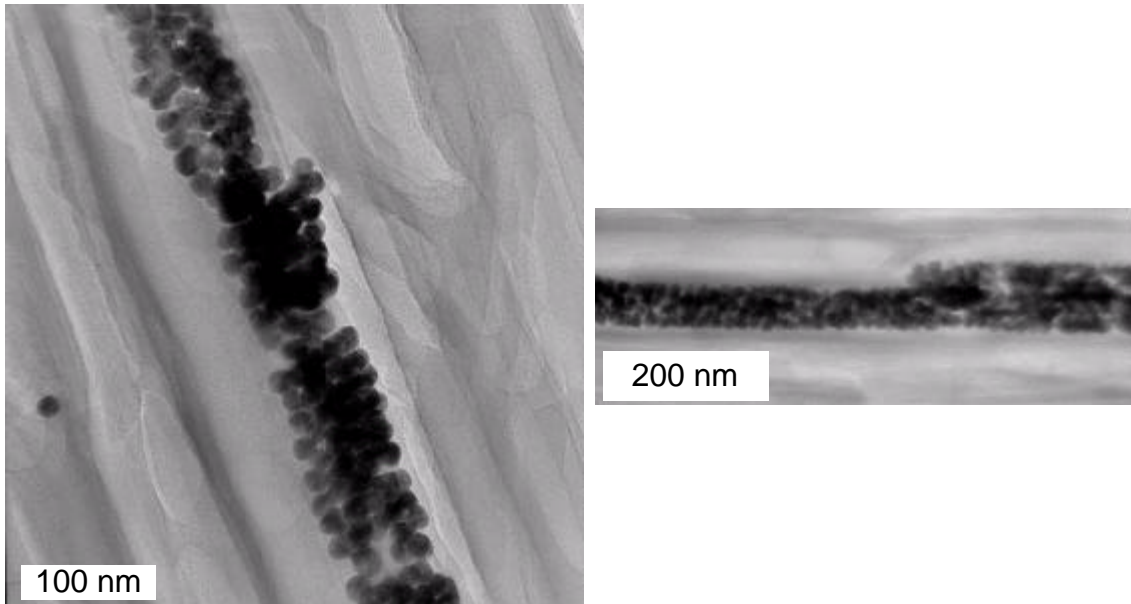
##### 3.1.2.1.1 40 V-Aluminiumoxidmembran

Abbildung 56 zeigt die HRTEM Aufnahme einer 40 V-Membran, durch Vakuuminduktion (siehe „7.2.1 Kolloid- und Clusterfüllung“) mit 13 nm Goldkolloiden gefüllt. Die gefüllten, allerdings in der Mitte der Aluminiumoxidschicht befindlichen Bereiche, weisen Längen von einigen Mikrometern auf. Die mit einem schwarzen Pfeil markierten Stellen in Abbildung 56 zeigen Bereiche, in denen die Kolloide mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Probenpräparation entfernt wurden.



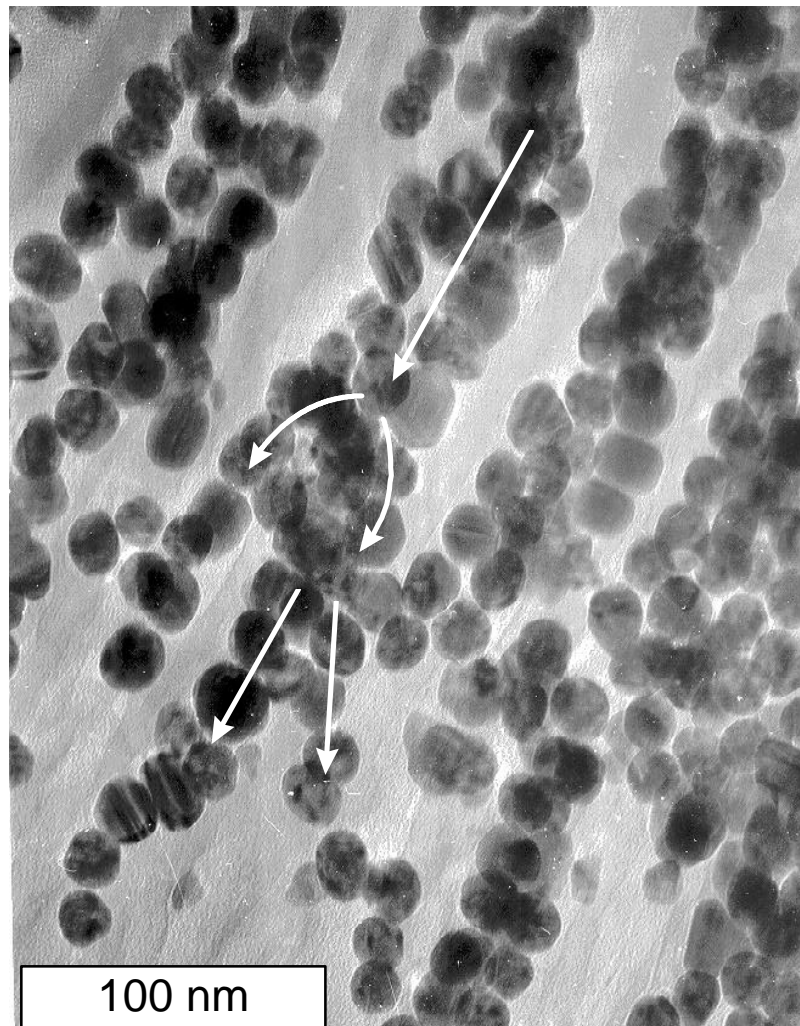
**ABBILDUNG 56: HRTEM-BILD EINER 40 V-MEMBRAN MIT GOLDKOLLOIDEN GEFÜLLT - 1**

Die vergrößerte Abbildung zeigt, daß die Kolloide eine nahezu dichte Packung in den Poren bilden. Dabei liegen maximal 3 - 4 Kolloide nebeneinander, was einem Porendurchmesser von ca. 45 - 50 nm entspricht. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem an leeren Membranen bestimmten Porendurchmesser von 52 nm.



**ABBILDUNG 57: HRTEM-BILD EINER 40 V-MEMBRAN MIT GOLDKOLLOIDEN GEFÜLLT - 2**

Eine intensivere Füllung der Schicht führt zu einer Vielzahl gefüllter Poren, allerdings ist es zu keiner Zeit möglich, alle Poren gleichmäßig zu füllen. Die Ursache hierfür ist der Verschluss der Poren an der Membranrückseite mit Kolloiden, wie Abbildung 58 belegt. Die Rückseite besteht herstellungsbedingt aus sich verzweigenden und verkleinernden Poren (siehe Pfeil), in denen einzelne Kolloide festgehalten werden.



**ABBILDUNG 58: HRTEM-ABBILDUNG DER KOLLOIDGEFÜLLTEN BARRIERESCHICHT - 40 V-MEMBRAN**

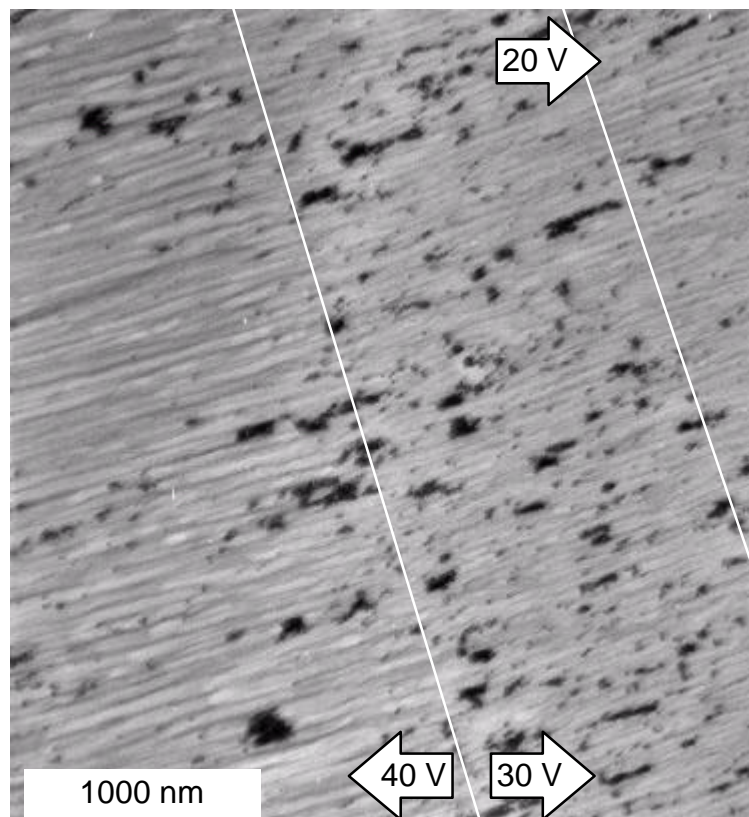
Durch den Verschluß der Poren ist eine weitere Füllung nicht mehr möglich. Wird die Rückseite vor dem Füllversuch z.B. chemisch geöffnet, verringert sich der Füllgrad deutlich, die Kolloide passieren die Aluminiumoxidmembran nahezu vollständig.

Ebenso ist es nicht möglich, Membranen mit kleineren Porendurchmessern zu füllen. Vielmehr bleiben nahezu alle Kolloide in einer Schicht auf der Oberfläche liegen. Die Ursache hierfür kann nur in einer im Vergleich zum Inneren der Poren kleineren Porenöffnung zu sehen sein. Diese Vermutung wird durch die RKM-Untersuchung nicht-ionenstrahlgeätzter Aluminiumoxidmembranen untermauert. Der spezifische Porendurchmesser beträgt demnach nur  $0,72 \text{ nmV}^{-1}$ . Damit wird bereits ab ca. 15 V die Größe des Metallkerns der Kolloide erreicht. Adsorbathüllen vergrößern zudem den Durchmesser, so daß Poren wahrscheinlich erst ab 20 V zu füllen wären. Daß dennoch 40 V erforderlich sind, kann auf die Adsorption einzelner Kolloide in den oberen Porenbereichen

zurückgeführt werden<sup>16</sup>. Die darüber hinaus stark saure Oberfläche der Aluminiumoxid-schicht führt zu einer Koaleszenz der Kolloide auf der Oberfläche und somit ebenfalls zum teilweisen Verschluß der Struktur.

#### 3.1.2.1.2 40 V- / 30 V- / 20 V-Chimären-Schicht

Das zur Membranablösung genutzte Prinzip der Spannungsreduktion kann auch im Verlauf der Aluminiumoxidmembranbildung dazu verwendet werden, Schichten mit sich änderndem Porendurchmesser zu erzeugen. Dazu wird nach einer bestimmten Reaktionszeit die Spannung reduziert. Nach kurzer Zeit kommt es zu einer weiteren anodischen Oxidation, wobei eine Schicht mit kleineren Poren gebildet wird. Eine so erzeugte 3-stufige Aluminiumoxidmembran (40 V → 30 V → 20 V) kann vereinfacht als trichterförmig angesehen werden, so daß die Füllung mit Kolloiden erleichtert sein sollte. Abbildung 59 zeigt die HRTEM-Aufnahme einer solchen, mit Goldkolloiden gefüllten, Schicht.



**ABBILDUNG 59: HRTEM-ABBILDUNG DER KOLLOIDGEFÜLLTEN CHIMÄREN-SCHICHT**

<sup>16</sup>: Diese Vermutung wird durch rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Oberfläche (siehe „3.1.2.2 Untersuchung durch RKM“) bestätigt.

Im linken, bei 40 V erzeugten Teil der Schicht ist zu erkennen, daß nur wenige gefüllte Poren vorhanden sind. Nach Reduktion auf 30 V verengen sich die Poren auf ca. 40 nm. Der Füllgrad nimmt zu, wobei dicht gepackte Bereiche ebenso wie vereinzelte Kolloide in den Poren zu erkennen sind. Dies zeigt, daß die Füllung auch kleiner Poren mit Kolloiden möglich ist, und im Falle „normaler“ Membranen durch die Quellung der Porenöffnung verhindert wird. Die sich anschließende 20 V-Schicht zeigt wiederum nur noch vereinzelte Kolloide, obwohl der Porendurchmesser mit 25 nm noch deutlich größer als der Kolloiddurchmesser ist. Dies kann darauf zurückzuführen sein, das die Kolloide durch adsorbierte Citratmoleküle vor allem aber durch eine Hydrathülle einen wesentlichen größeren hydrodynamischen Durchmesser aufweisen und somit nur wenige in die Schicht hinein wandern können.

#### 3.1.2.2 Untersuchung durch RKM

Die Untersuchung der gefüllten Aluminiumoxidmembranen mittels Rasterkraftmikroskopie kann lediglich eine Aussage über die in der Porenöffnung befindlichen Kolloide geben, da die Spitze im Kontaktmodus maximal bis zu 20 nm tief in die Poren eindringt. Dennoch ergänzt diese Untersuchung die anhand der Querschnitte erhaltenen Aussagen und dient der Vorbereitung der Messungen elektrischer Eigenschaften (Leitfähigkeit, Kapazität) mittels der Rastersondenmikroskopie.

##### 3.1.2.2.1 50 V-Aluminiumoxidmembran

Bei allen Proben sind nur vereinzelt Poren mit einem Kolloid zu erkennen, da tieferliegende Kolloide nicht abgebildet werden und die entsprechenden Bereiche somit leer erscheinen.

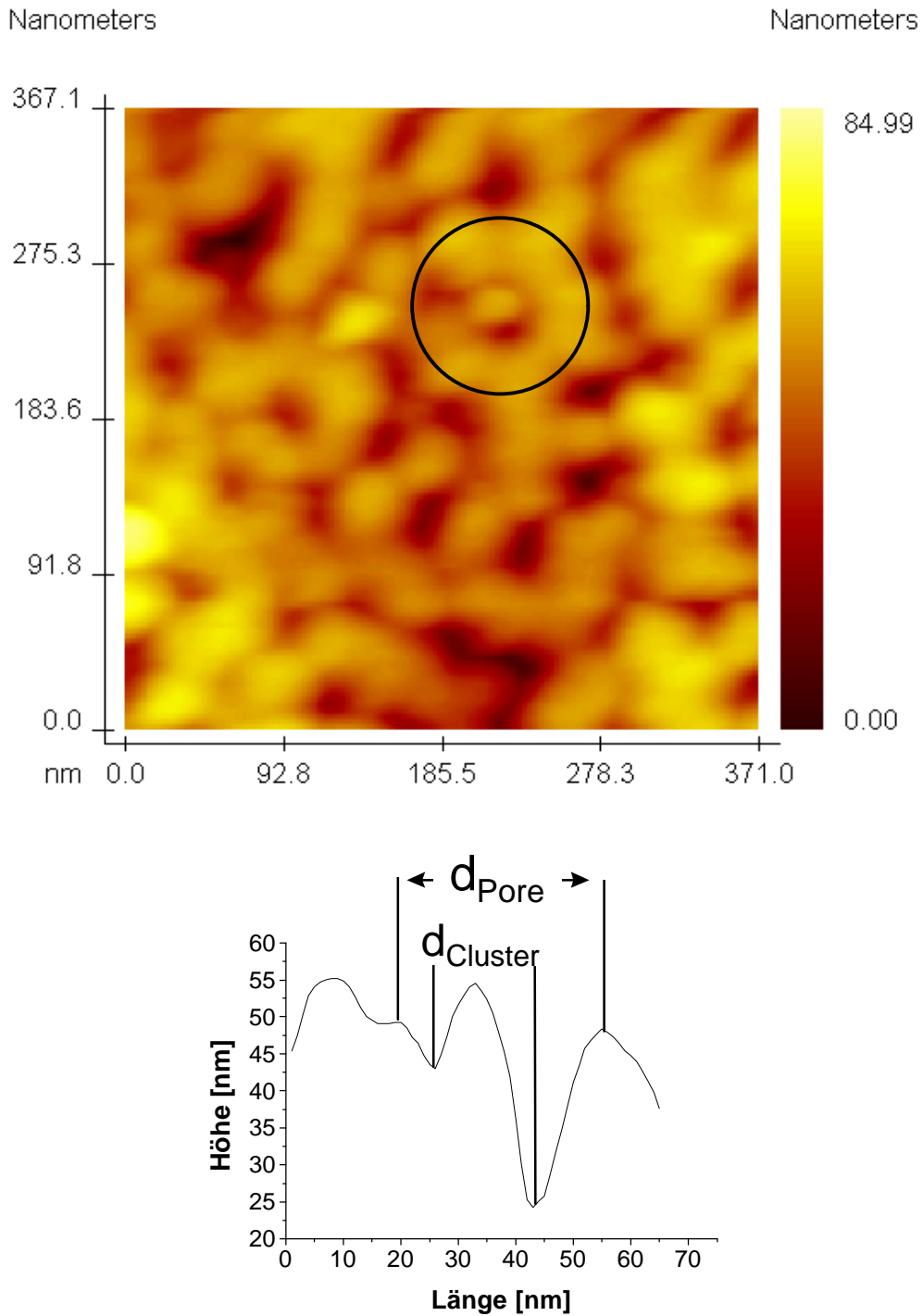
Die Auswertung der RKM-Messungen ergibt für den mittleren Porendurchmesser mit  $42 \pm 5$  nm einen Wert typisch für 50 V-Membranen. Auch der Durchmesser der Kolloide wird mit 12 nm im Vergleich zur HRTEM-Analyse, die einen Wert von  $15 \pm 3$  nm ergibt, überraschend genau bestimmt, so daß der für Rastersondenmethoden typische Abbildungsfehler, wie er unter „2.3.2 Ionenstrahlgeätzte Aluminiumoxidmembranen - Vorderseite“ beschrieben ist, hierbei ausgeschlossen werden kann<sup>17</sup>.

---

<sup>17</sup>: Aufgrund des geringen Bildkontrastes der RKM-Aufnahmen wird für die 50 V Aluminiumoxidmembran auf eine Abbildung verzichtet.

3.1.2.2.2 60 V-Aluminiumoxidmembran

Auch im Falle der 60 V-Membran sind nur vereinzelt Poren mit einem Kolloid (durch einen Kreis markiert) zu erkennen (Abbildung 60). Die Analyse der Querschnitte zeigt deutlich die Kolloide in den Porenöffnungen.



**ABBILDUNG 60: RKM-ABBILDUNG EINER MIT KOLLOIDEN GEFÜLLTEN 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**



Während der Porendurchmesser mit  $60 \pm 1$  nm wiederum korrekt bestimmt wird, weicht der Durchmesser der Kolloide mit  $25 \pm 8$  nm erheblich von dem durch HRTEM vorbestimmtem Mittelwert ab.

### 3.1.3 Au<sub>55</sub> - Clusterdrähte

Im wesentlichen existieren vier Varianten des Au<sub>55</sub>-Clusters, die sich in der Zusammensetzung der Ligandhülle und damit in der Löslichkeit und dem Durchmesser unterscheiden.

**TABELLE 2: LISTE DER GOLDCLUSTER**

Cluster	Ø [nm]	Lösungsmittel
Au <sub>55</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	2,1	Dichlormethan
Au <sub>55</sub> (TOSS) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	4,3	zahlreiche organische Lösungsmittel
Au <sub>55</sub> (PPh <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub>	2,1	Wasser
Na <sub>24</sub> [Au <sub>55</sub> (B <sub>12</sub> H <sub>11</sub> SH <sup>2-</sup> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> ]	2,1	Wasser

Die in Wasser löslichen Formen sind Anionen mit einer Ladung von -12 bzw. -24. Von den oben aufgeführten Clustern wird der Boran-stabilisierte aufgrund der aufwendigen Synthese nicht eingesetzt.

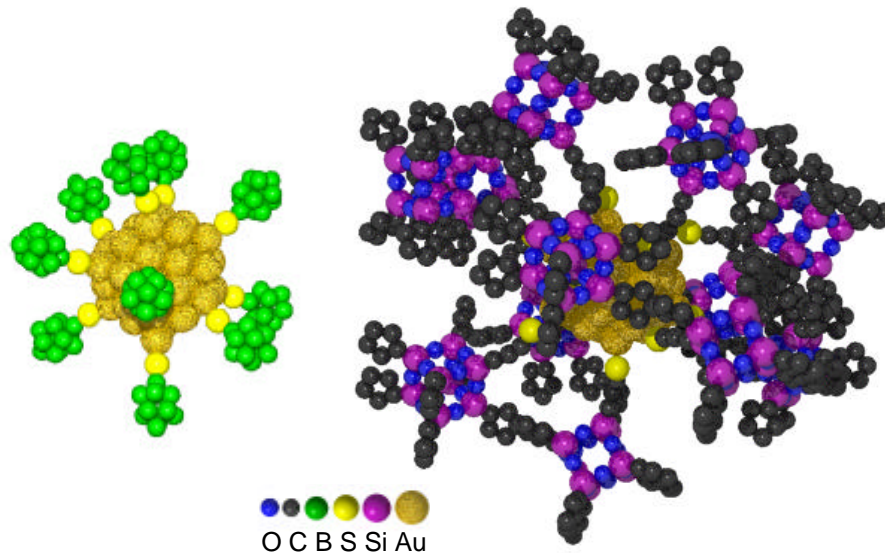
Abhängig von der Porengröße werden die Cluster durch einfaches Tauchen oder durch Elektrophorese in die Membranen eingebracht.

## 3.1.3.1 Füllen durch Tauchen

Im Verlauf der Membransynthese werden z.T. erhebliche Mengen an Säureanionen in die Porenoberfläche eingelagert (siehe auch „2.1.3.2 Chemische Zusammensetzung“). Diese und die zusätzliche Deprotonierung saurer Al-OH-Gruppen führen zur Ausbildung einer negativen Oberflächenladung.

Aufgrund dieser Ladung und der damit verbundenen repulsiven Wirkung ist es nicht möglich, höher geladene Clusteranionen, die durch Dissoziation der wasserlöslichen Cluster entstehen, in die Membran einzubringen. Daher werden alle weiteren Füllversuche mit den in organischen Lösemitteln löslichen Formen durchgeführt.

Es ist bekannt, daß der in Dichlormethan lösliche  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ -Cluster im elektrischen Feld in Richtung Kathode wandert [117]. Diese Elektrophorese kann nur durch ein positives Zeta-Potential des Clusters hervorgerufen werden, dessen Ursache eine partiell ionische Koordination der Chloratome auf der Clusteroberfläche sein könnte<sup>18</sup>. Diese „Ladung“ führt zu einer starken Wechselwirkung mit den Porenwänden, der Cluster wird in der Membran durch elektrostatische oder Dipol-Dipol-Wechselwirkung gebunden. Da der Triphenylphosphin-stabilisierte Cluster in Dichlormethan jedoch nur begrenzt stabil ist, werden die Versuche vorzugsweise mit dem erheblich stabileren  $Au_{55}(TOSS)_{12}Cl_6$ , in Abbildung 61 zusammen mit  $Na_{24}[Au_{55}(B_{12}H_{11}SH^2)_{12}Cl_6]$  im Kalottenmodell gezeigt<sup>19</sup>, durchgeführt.



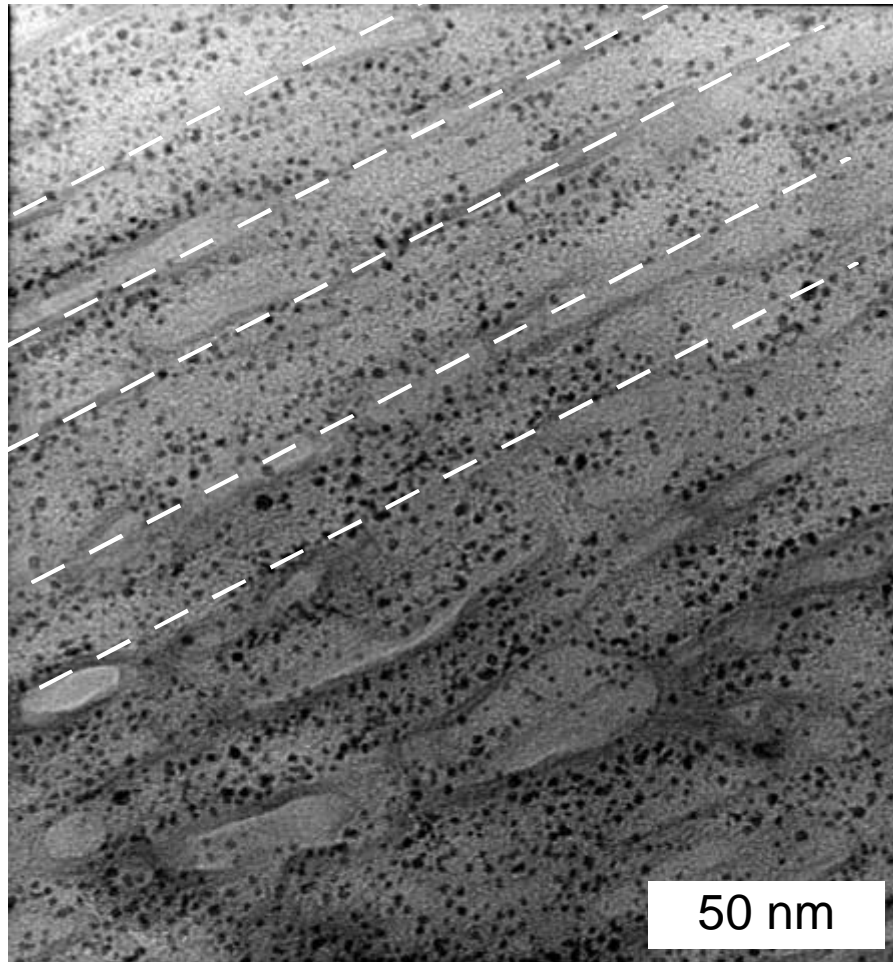
**ABBILDUNG 61:**  $[Au_{55}(B_{12}H_{11}SH^2)_{12}Cl_6]^{24-}$  (LINKS) -  $Au_{55}(TOSS)_{12}Cl_6$  (RECHTS)

<sup>18</sup>:  $[Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_5]^{6+}Cl_6^{6-}$

<sup>19</sup>: In der graphischen Darstellung fehlen die Chloratome, sowie die Kationen im Falle des  $Na_{24}[Au_{55}(B_{12}H_{11}SH^2)_{12}Cl_6]$ .

3.1.3.1.1 *Untersuchung durch HRTEM*

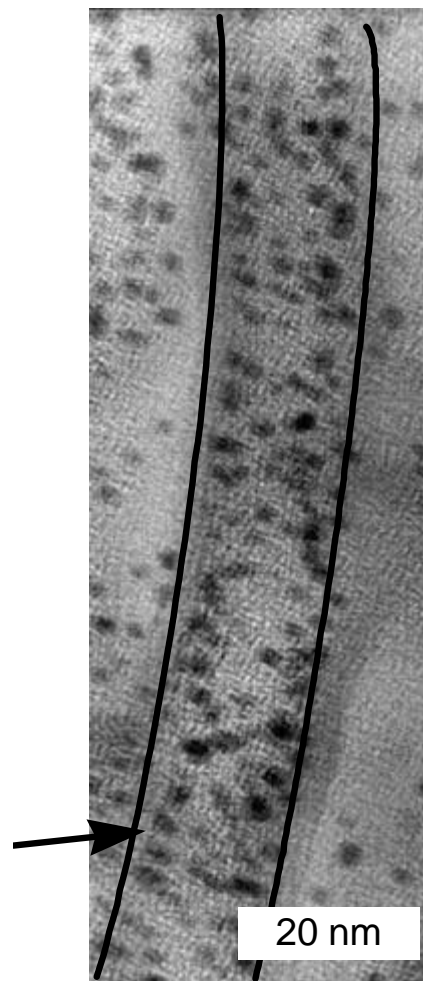
Abbildung 62 zeigt eine 15 V-Membran mit Goldclustern, die durch Tauchen gefüllt wurde. Die Linien deuten den Verlauf der Poren an.



**ABBILDUNG 62: HRTEM-BILD EINER 15 V-MEMBRAN MIT  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  GEFÜLLT**

Die Cluster liegen ohne Ordnung an den Porenwänden. Zudem sind vereinzelt größere Teilchen zu erkennen, die durch Zersetzung des Clusters in Gegenwart der Membran entstanden sind.

Die vergrößerte Abbildung zeigt Cluster mit einer Größe von 1 - 2 nm<sup>20</sup>, die entlang der Porenwand angeordnet sind. Der Durchmesser der Poren beträgt ca. 20 nm. Die mit Pfeil markierte Stelle zeigt mehrere äquidistante Cluster, mit einem Abstand kleiner 3 nm.



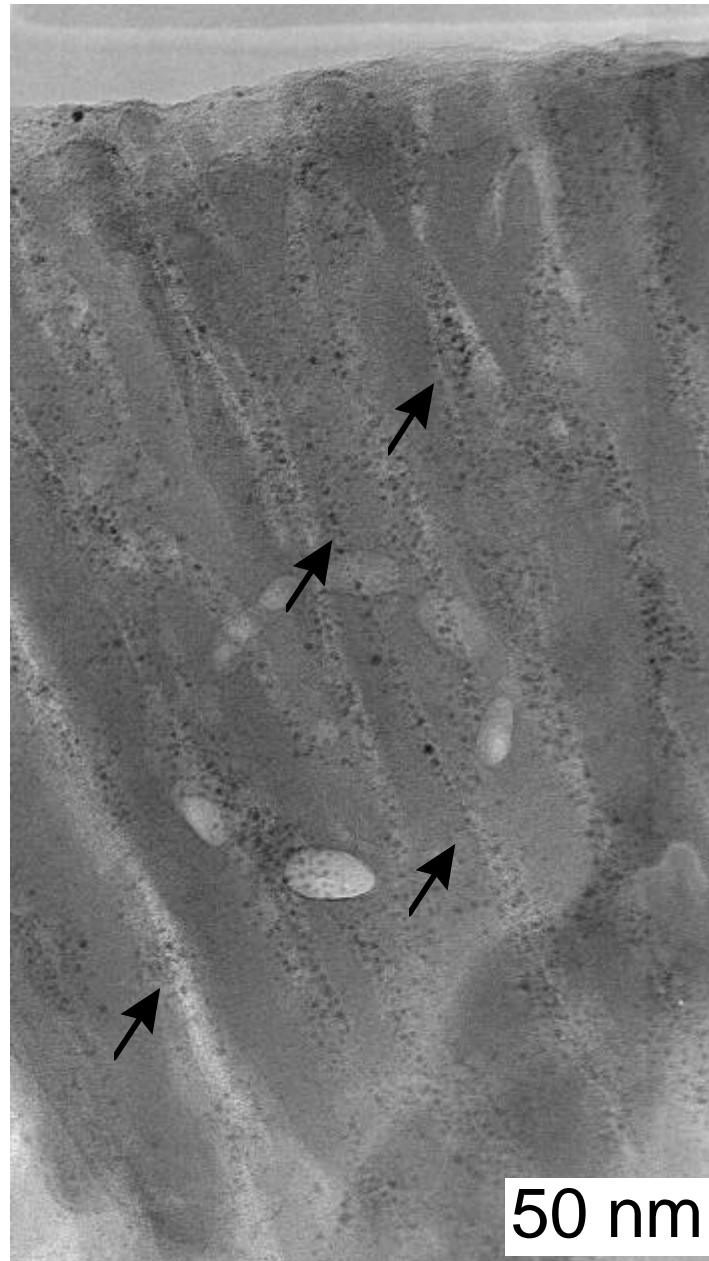
**ABBILDUNG 63: HRTEM-BILD EINER 15 V-MEMBRAN MIT  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  GEFÜLLT**

Zusammenfassend kann die bei 15 V erzeugte Membran durch einfaches Tauchen nur sehr unregelmäßig mit Clustern gefüllt werden. Die Ordnung ist schlecht und es bestehen relativ große Lücken zwischen den einzelnen Partikeln.

---

<sup>20</sup>: Der z.T. starke Kontrast um die Metallpartikel erschwert die exakte Bestimmung der Teilchengröße.

Die Clusteranordnung wird verbessert, wenn der Porendurchmesser auf ca. 15 nm verringert wird. In Abbildung 64 ist eine 12 V-Aluminiumoxidmembran mit einer Schichtdicke von ca. 500 nm gezeigt, die mit  $\text{Au}_{55}(\text{TOSS})_{12}\text{Cl}_6$  gefüllt ist.

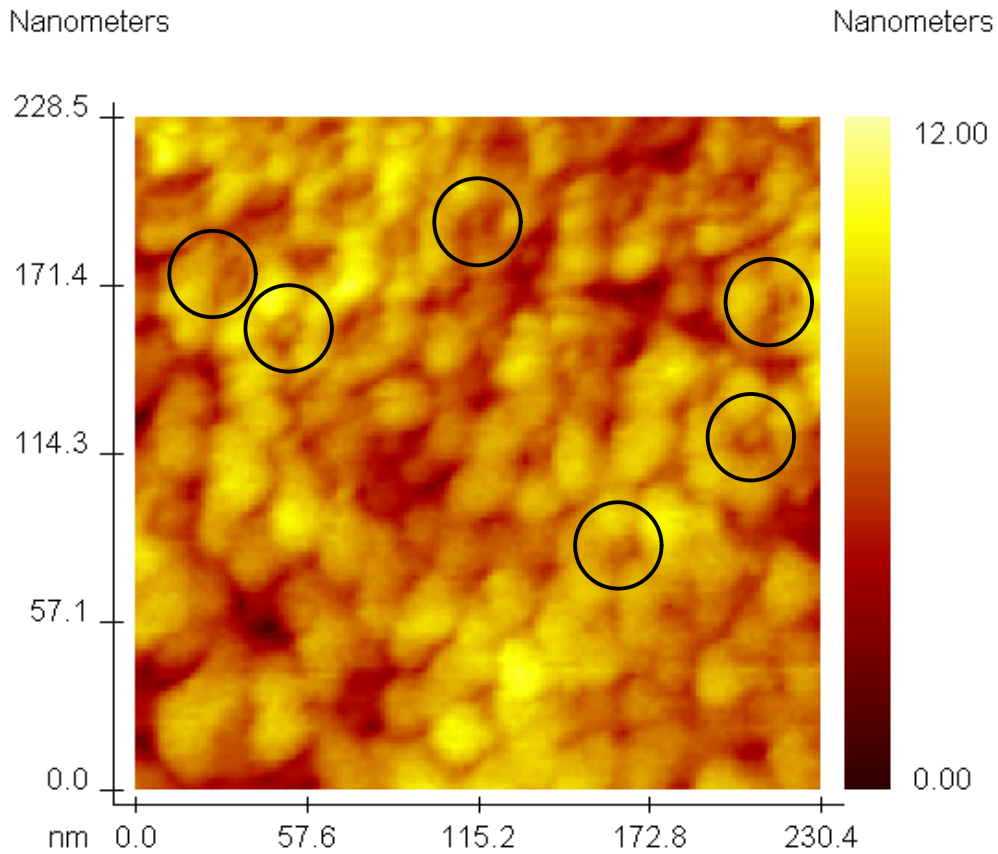


**ABBILDUNG 64: HRTEM-BILD EINER 12 V-MEMBRAN MIT  $\text{Au}_{55}(\text{TOSS})_{12}\text{Cl}_6$  GEFÜLLT**

Die Pfeile deuten auf Poren mit Ketten einzelner Cluster hin. Zu erkennen sind allerdings zahlreiche Lücken, sowie vereinzelt größere Partikel. Diese „Packungsfehler“ beeinflussen, wie später beschrieben ist, in entscheidender Weise die elektrischen Eigenschaften dieser eindimensionalen Anordnungen (siehe Abschnitt „3.1.4 Messung der elektronischen Eigenschaften“).

3.1.3.1.2 Untersuchung durch RKM

Die Untersuchung der Komposite wird durch die RKM ergänzt. Die Abbildung der Membranoberfläche zeigt Cluster im Bereich der Porenöffnungen.



**ABBILDUNG 65: RKM-AUFNAHMEN EINER  $Au_{55}(TOSS)_{12}Cl_6$ -GEFÜLLTEN 15 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

In den eingekreisten Porenöffnungen sind einzelne Partikel zu erkennen.

Tabelle 3 listet die Werte der bestimmten Poren- und Clusterdurchmesser auf.

**TABELLE 3: LISTE DER CLUSTER- UND PORENDURCHMESSER**

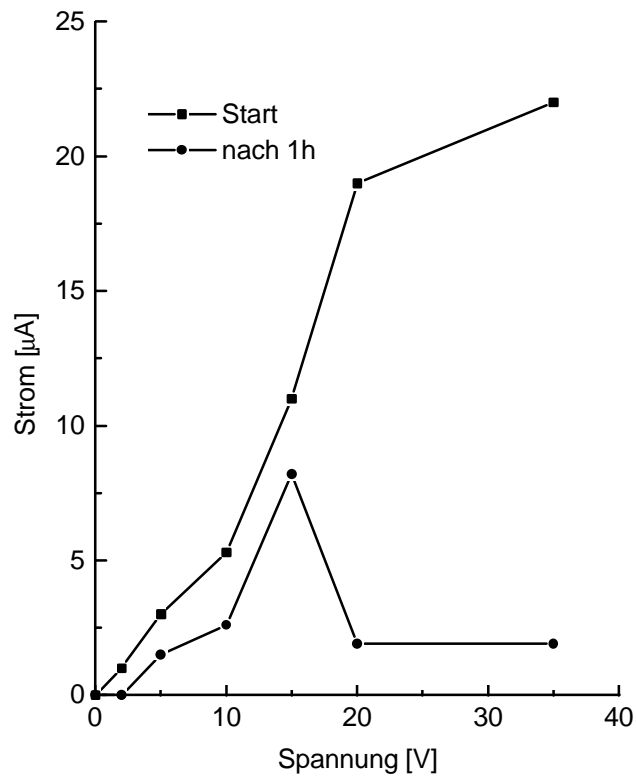
$d_{\text{Pore}}$ [nm]	$d_{\text{Cluster}}$ [nm]
19,0	8,2
19,6	9,1
23,0	9,4
19,0	7,9
23,0	8,4
26,8	8,2

Der mittlere Porendurchmesser beträgt  $21,7 \pm 3,1$  nm, der für den Cluster bestimmte Wert  $8,5 \pm 0,6$  nm. Dieser ist um über 100 % höher als der berechnete Wert. Eine ähnliche Abweichung wurde auch für Goldkolloide in einer 60 V-Aluminiumoxidmembran bestimmt. Die Ursache ist wiederum die frühe Wechselwirkung zwischen Spitze und Metallcluster, die zu einer vergrößerten Abbildung führt.

Kleinere Poren lassen sich durch Tauchen nicht mit Clustern füllen. Aufgrund der hohen Affinität des Clusters zur Porenwand kommt es bei kleineren Poren ( $< 10$  nm) zu einem raschen Verschuß der Oberfläche, so daß nahezu keine Cluster eingelagert werden. Eine Verbesserung kann hier durch die elektrophoretische Füllung erreicht werden.

### 3.1.3.2 Füllen durch Elektrophorese

Goldcluster wandern im elektrischen Feld in Richtung der Kathode, zu erkennen an einer Entfärbung der braunen Clusterlösung im Bereich der Anode. Diese Elektrophorese kann dazu verwendet werden, Aluminiumoxidmembranen mit Clustern zu füllen. Abbildung 66 zeigt den Strom als Funktion der Spannung zu Beginn und nach einer Stunde der Elektrophorese.



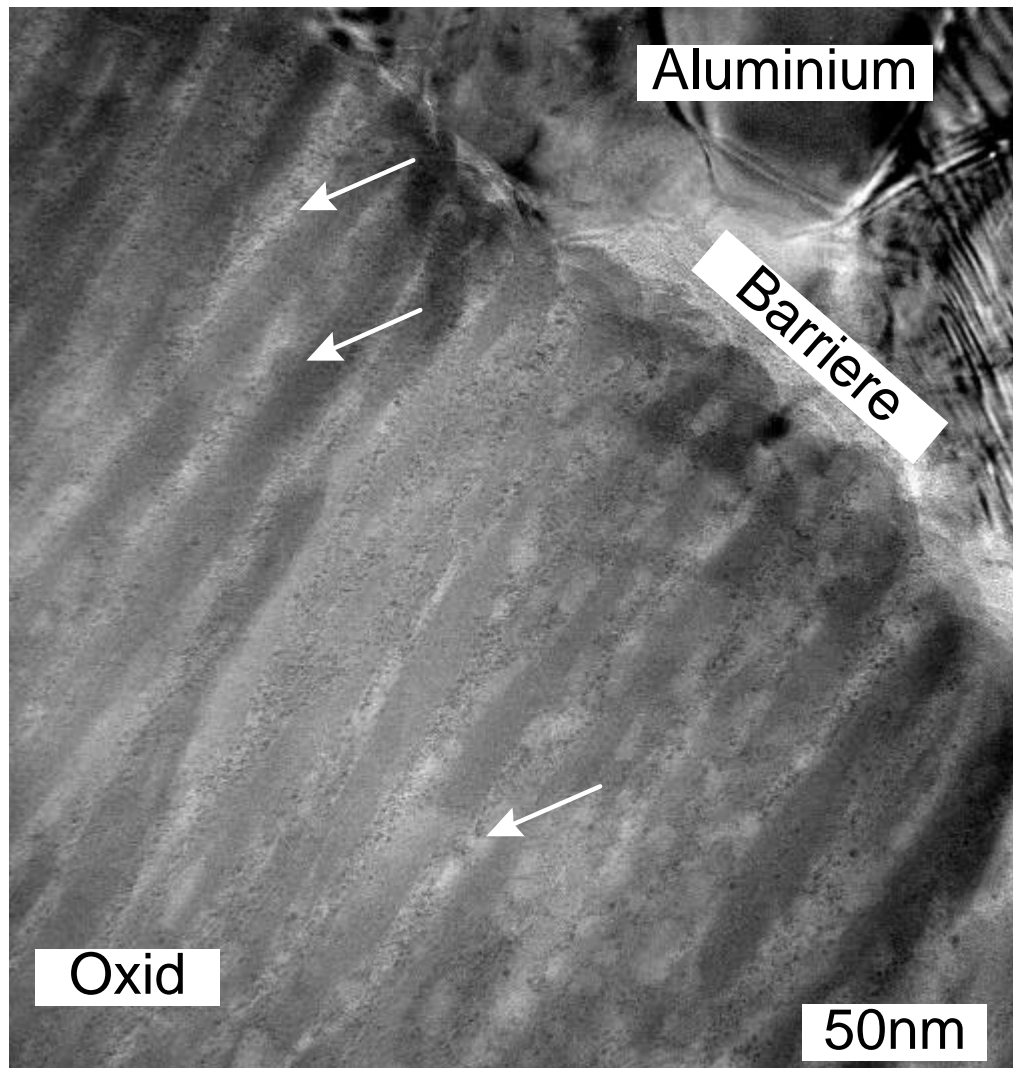
**ABBILDUNG 66: STROM / SPANNUNGSVERLAUF DER ELEKTROPHORESE**

Bei hohen Spannungen verringert sich der Strom nach einer Stunde deutlich. Die Ursache ist eine starke Polarisation, die durch eine Verarmung der Lösung an Clustern im Bereich der Anode hervorgerufen wird. Ziel ist es, einen kontinuierlichen „Clusterfluß“ in die Pore einzustellen, so daß eine möglichst dichte Packung in kleinsten Poren erreicht wird. Dies sollte durch Spannungen unterhalb von 15 V erreicht werden. Hinzu kommt, daß bei Spannungen  $\gg 10$  V die Zersetzung des Clusters an der Kathode beobachtet wird. Bei der verwendeten Spannung von 10 V und einem Elektrodenabstand von 1 bis 5 mm liegen die elektrischen Feldstärken zwischen 20 und 100 V/cm. Da der Spannungsabfall im wesentlichen über der Oxidschicht erfolgt, kommt es hier zu einer lokal erhöhten Feldstärke.



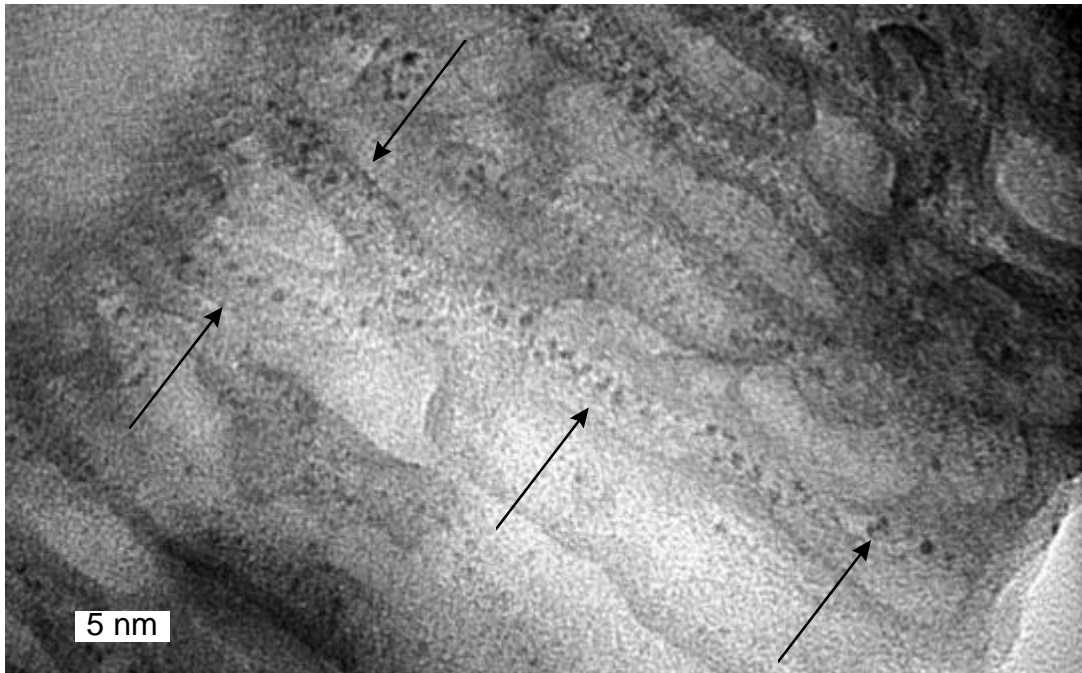
3.1.3.2.1 Untersuchung durch HRTEM

Die in Abbildung 67 gezeigte Oxidschicht auf Aluminium (10 V, Schichtdicke ca. 1500 nm) zeigt unregelmäßig verlaufende Poren (Durchmesser 8 nm bis 12 nm), die mit Pfeilen markierten Poren sind erkennbar mit Clustern gefüllt.



**ABBILDUNG 67: HRTEM-BILD EINER 10 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN MIT  $Au_{55}(TOSS)_{12}CL_6$  GEFÜLLT**

Bei kleinen Spannungen (< 10 V) wird die Struktur der Poren deutlich unregelmäßiger, die Anzahl der ineinander laufenden Poren nimmt zu. Dies ist auf eine deutlich verlangsamte Oxidbildung zurückzuführen. Abbildung 68 zeigt einen Ausschnitt aus einer 5 V-Aluminiumoxidmembran mit einer Pore, die links auf dem Aluminium mit der Barrierschicht beginnt.



**ABBILDUNG 68: HRTEM-BILD EINER 5 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN MIT  $Au_{55}(TOSS)_{12}Cl_6$  GEFÜLLT**

Die Pfeile zeigen den Verlauf der ca. 50 nm langen Pore, die sich kurz oberhalb der Barrierschicht teilt. Die Cluster liegen ideal in einer Reihe entlang der Porenachse, der Abstand liegt im Bereich der Ligandhüllendicke.

Durch einfache Verfahren wie Tauchinduktion aber auch durch Elektrophorese lassen sich Metallnanoteilchen mit einer Größe von 2 nm bis 15 nm in nanoporöses Aluminiumoxid in Form eindimensionaler, drahtähnlicher Strukturen einbringen, wie dies durch Rasterkraft- und hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie belegt wird. Die Drahtlänge beträgt bei einem Durchmesser von ca. 10 nm mindestens  $5\mu m$  (Aspektverhältnis 500).

### 3.1.4 Messung der elektrischen Eigenschaften

Die zuvor erzeugten Clusteranordnungen werden durch

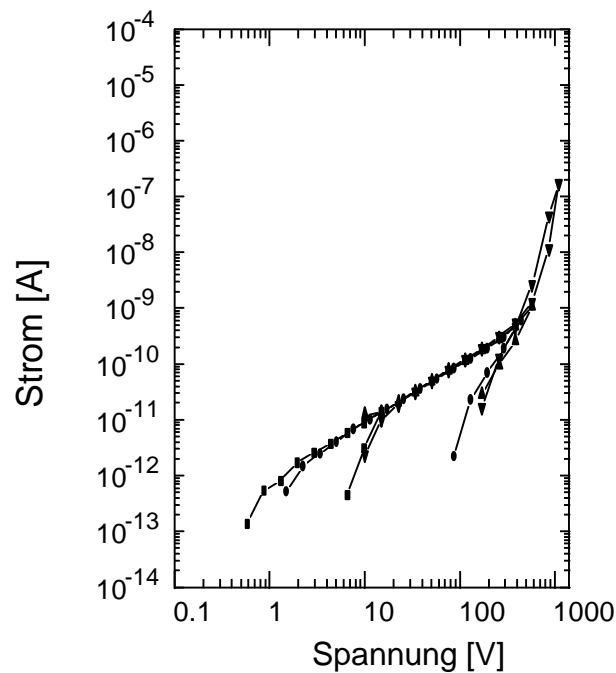
- ◆ Gleichstromleitfähigkeitsmessungen
- ◆ Tunnelspektroskopie
- ◆ Impedanzspektroskopie

auf ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. Die Probenpräparation ist detailliert im Abschnitt „7.2.2 Präparation der Proben zur Leitfähigkeitsmessung“ beschrieben.

#### 3.1.4.1 Gleichstromleitfähigkeit

Die Gleichstromleitfähigkeit wird nach beidseitiger Kontaktierung der Oxidschicht gemessen. Die Schichtdicke der Probe beträgt ca. 5  $\mu\text{m}$ , dünnere Proben sind nicht defektfrei herstellbar.

Abbildung 69 zeigt die Strom/Spannung-Kennlinie einer mit  $\text{Au}_{55}(\text{TOSS})_{12}\text{Cl}_6$  elektrophoretisch gefüllten 10 V-Aluminiumoxidmembran (Schichtdicke ca. 5  $\mu\text{m}$ , Kontaktfläche 0,8  $\text{cm}^2$ ).



**ABBILDUNG 69: GLEICHSTROMLEITFÄHIGKEITSDIAGRAMM EINER MIT  $\text{Au}_{55}(\text{TOSS})_{12}\text{Cl}_6$  ELEKTROPHORETISCH GEFÜLLTEN 10 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Der Strom liegt für eine Spannung von 0,1 bis 1000 V nur zwischen  $10^{-13}$  und  $10^{-7}$  A. Der Widerstand der Probe beträgt bei niedrigen Spannungen ca.  $10^{12}$  Ohm. Die Probe zeigt dort keine echte Leitfähigkeit, verhält sich vielmehr wie ein Kondensator, der reversibel geladen wird. Auch die Vergrößerung des Porendurchmesser brachte keine Veränderung der Leitfähigkeit. Die gemessene Leitfähigkeit stimmt mit den Werten, die von PARKHUTIK [145, 146] an Aluminiumoxid selbst gefunden wurden, überein. Unter dem Einfluß eines starken elektrischen Feldes kommt es zur ionischen Leitfähigkeit durch Verunreinigungen, wie Elektrolytanionen, aber auch intrinsische Leitfähigkeit der Aluminiumoxidstruktur wird beobachtet.

#### 3.1.4.2 *Tunnelspektroskopie*

Alle Versuche, mittels einer durch  $\text{TiO}_2$  leitfähig beschichteten Siliziumspitze einzelne Drähte zu vermessen, verliefen erfolglos. Die simultane Bestimmung der Topographie der Probe durch RKM im nicht-Kontaktmodus zeigte ähnlich wie die Abbildung im Abschnitt „3.1.3.1 Füllen durch Tauchen“ Metallcluster im Bereich der Porenöffnung, jedoch war die Leitfähigkeit zu gering, um einen Stromfluß zu detektieren. Angesichts der Gleichstrommessungen ist dies nicht überraschend, da im Bereich der maximal möglichen Tunnelspannung von 10 V lediglich ein Strom von 0,01 nA fließt, wie das Gleichstromexperiment gezeigt hat (siehe Abbildung 69).

#### 3.1.4.3 *Impedanzmessungen*

Die elektrophoretisch mit  $\text{Au}_{55}(\text{TOSS})_{12}\text{Cl}_6$ -Clustern gefüllte, mit 15 V erzeugte und ca. 5  $\mu\text{m}$  dicke Oxidschicht zeigt nach Kontaktierung wie unter „7.2.2 Präparation der Proben zur Leitfähigkeitsmessung“ beschrieben bei 25 °C ebenso wie die clusterfreie Referenzprobe nahezu ausschließlich kapazitives Verhalten<sup>21</sup>. Abweichung von diesem Verhalten bei einer Frequenz von ca.  $5 \cdot 10^3$  Hz ist auf in den Proben vorhandenes Wasser zurückzuführen, da das Signal bereits bei einer Probentemperatur von -20 °C nicht mehr auftritt. Eine Ladungsträgerrelaxation, die aufgrund der Cluster in der Schicht zu erwarten gewesen wäre, kann somit nicht beobachtet werden.

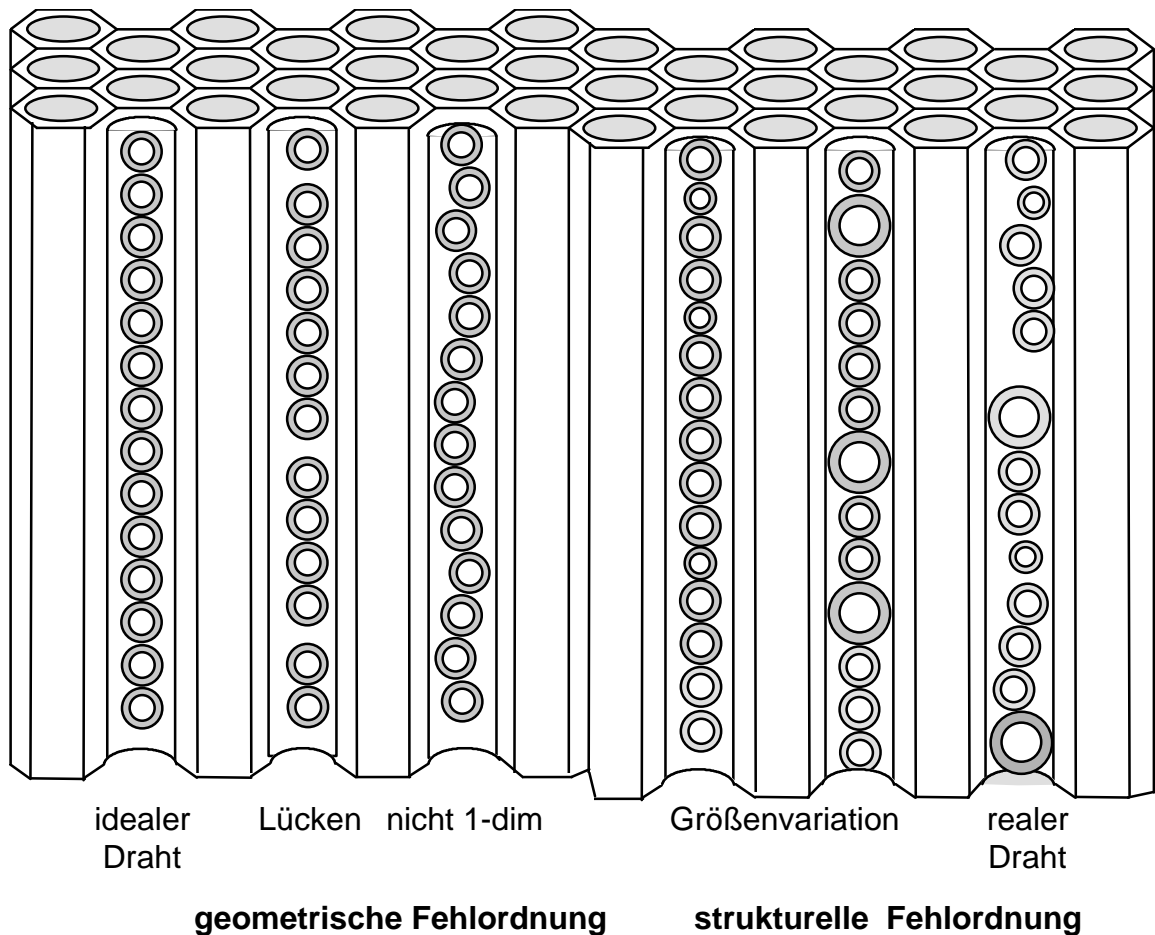
---

<sup>21</sup> Gemessener Frequenzbereich:  $10^{-1}$  -  $10^4$  Hz.

### 3.1.5 Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen

Insgesamt ist es nicht möglich, mit Hilfe der aufgeführten Techniken eine Aussage zum elektrischen Verhalten der Clusteranordnungen in Aluminiumoxid zu erhalten. Die Ursache hierfür ist primär der hohe intrinsische Widerstand der Komposite. Trotz hoher Porendichte in den Proben kommt nahezu keine Leitfähigkeit zustande.

Da aufgrund der elektrischen Struktur des Clusters eine ideale eindimensionale Anordnung (unter „3.1.1.3 Cluster-Quantendraht“ beschrieben) den Strom widerstandsfrei durch Ausbildung eines Interclusterbandes leiten sollte [18], muß es aufgrund der vorhandenen Fehlordnung zu dieser Widerstandserhöhung kommen [19, 46 - 49]. Dabei sind sowohl Lücken im Draht, als auch die Abweichung von der idealen eindimensionalen Anordnung sowie Größenvariationen der Cluster im Draht möglich (siehe Abbildung 70).



**ABBILDUNG 70: MÖGLICHE FEHLORDNUNGEN IN EINEM CLUSTERDRAHT [19]**

Nachfolgend wird der Einfluß dieser Fehlordnungen auf die elektrischen Eigenschaften beschrieben.

⇒ Lücken

Es ist offensichtlich, daß Lücken im Draht zu einer Erhöhung des Widerstandes führen müssen. Sobald der Abstand der einzelnen Cluster ein Tunneln unmöglich macht, ist der Draht vollständig unterbrochen.

⇒ Abweichung von der idealen eindimensionalen Anordnung

Durch diese ebenfalls rein geometrische Fehlordnung kommt es nicht mehr zur Ausbildung eines ideal delokalisierten angeregten Zustands in der Clusterkette. Dadurch erfolgt der widerstandsfreie Elektronentransport nur in kleinen, nicht fehlgeordneten Bereichen. Zwischen diesen kommt es zu Hopping-Prozessen, verbunden mit einer Widerstandserhöhung [19, 46 - 49].

⇒ Größenverteilung

Der Einfluß der Größenverteilung auf die Leitfähigkeit ist von SIMON bestimmt worden [19]. Dabei nimmt der Widerstand exponentiell mit der Anzahl kleinerer Teilchen in der Kette zu. So beträgt der Widerstand eines unendlichen Drahts aus identischen Clustern der Größe 2 nm, in dem sich drei Fehlstellen in Form von 1 nm großen Clustern befinden, bereits  $2,1 \cdot 10^5 \Omega$  [19]. Ca. 20 Fehlstellen dieser Form in einem ansonsten idealen Clusterdraht würden demnach den zuvor experimentell bestimmten Widerstand von ca.  $10^{12} \Omega$  verursachen. Angesichts der Drahtlänge von ca.  $5 \mu\text{m}^{22}$  entspricht dies einem Fehler alle 60 Cluster oder 250 nm.

Vermutlich ist die Fehlerdichte insgesamt jedoch noch höher. So zeigt die Elektronenmikroskopie in nahezu jedem Draht einzelne größere Partikel. Ausgehend von einer Monodispersität von über 95 % nach der Synthese (dies wird durch HRTEM belegt) ist immer noch jeder zwanzigste Cluster größer als 1,4 nm. Diese Abweichung verursacht zwangsläufig in „längeren“ Drähten die Fehlordnung.

Hinzu kommt, daß der Porendurchmesser immer (geringfügig) größer als der Clusterdurchmesser sein muß, da ansonsten eine Füllung der Aluminiumoxidmembranen nicht möglich ist. Diese Abweichung führt ebenfalls zu Baufehlern im Draht.

---

<sup>22</sup>: Bei einem Clusterdurchmesser von 4 nm sind dies ca. 1200 Cluster.

Ebenfalls unberücksichtigt bleibt die chemische und elektronische Wechselwirkung der Cluster mit dem Templat, die im Detail ungeklärt ist. Es ist wahrscheinlich, daß Ladungen nicht nur über die Cluster in den Poren, sondern auch durch das Aluminiumoxid selbst transportiert werden, wie dies auch am Beispiel Polyanilin-gefüllter Alumosilikate beobachtet wurde [147].

Alle diese Prozesse führen zu Fehlern in der Clusteranordnung. Jeder Fehler erhöht erheblich den Widerstand. Daher sollte es das Ziel sein, die gesamte Drahtlänge deutlich zu verringern, idealerweise in den Bereich einiger weniger Cluster. Da allerdings Membranen mit nur wenigen Nanometern Schichtdicke bisher nicht herstellbar sind, ist es zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich, eindimensionale Clusteranordnungen im Sinne eines widerstandsfreien Quantendrahts in nanoporösem Aluminiumoxid zu erzeugen.

**Die in den Aluminiumoxidmembranen über ihre Ligandhülle voneinander isolierten  $Au_{55}TOSS_{12}Cl_6$  Clusterstrukturen zeigen keine Gleichstromleitfähigkeit, die sich von dem für die Matrix beobachteten Wert unterscheidet. Vor diesem Hintergrund ist es nicht überraschend, daß die Messung einzelner Clusterdrähte durch simultane Kraft- und Tunnelmikroskopie keine Leitfähigkeit gezeigt hat. Auch Versuche, durch Impedanzmessungen indirekt Informationen über die Ordnung der Drähte anhand der Sprungaktivierungsenergie zu erhalten, verliefen erfolglos. Die in der Struktur vorhandene Fehlerdichte, insbesondere die geometrische Fehlordnung, lassen, wie Arbeiten von SIMON [19] belegen, den Widerstand exponentiell ansteigen. Eine notwendige Verkürzung der Clusterketten auf wenige 10 Cluster kann in Aluminiumoxid nicht defektfrei realisiert werden (makroskopische Fehler wie Kurzschlüsse sind dann nicht zu vermeiden).**

## 3.2 Optische Eigenschaften von Metallkolloid-Aluminiumoxid-Nanokompositen

Durch Thermolyse kleiner Goldcluster werden Kolloide in Aluminiumoxidmembranen erzeugt und die optischen Eigenschaften der so hergestellten Komposite untersucht.

### 3.2.1 Grundlagen

Metalle sind durch elektromagnetische Strahlung unter Anregung der Elektronen zu polarisieren. Zunächst wird die Schwingung der Elektronen im Feld des idealen, defektfreien Metallgitters betrachtet. Für den Grenzfall einer ungedämpften Schwingung (Schwingung freier Elektronen - ungedämpfter Dipol) führt die Lösung der Schwingungsgleichung [99]

$$m_e \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} = eE_0 e^{-i\omega t} \quad \text{GLEICHUNG 23}$$

unter Einbezug der Polarisation infolge der ungedämpften Dipolanregung zu folgendem Ausdruck für den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$

$$\tilde{n}^2 = 1 - \frac{e^2 N_E}{\epsilon_0 m_e \nu^2} \quad \text{GLEICHUNG 24}$$

wobei  $N_E$  die Dichte freier Elektronen,  $m_e$  deren Masse und  $\nu$  die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung ist. Die Reflektivität  $R_\nu$  eines Metalls kann nach der Beerschen Gleichung [99]

$$R_\nu = \frac{(n' - 1)^2 + k^2}{(n' + 1)^2 + k^2} \quad \text{GLEICHUNG 25}$$

berechnet werden, in der  $k$  der Absorptionskoeffizient ist. Für den Grenzfall kleiner Frequenzen  $\nu$  ist das Quadrat des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}^2 < 0$ , und damit besteht  $\tilde{n}$  nur aus dem Imaginärteil  $n''$ . Mit  $n' = 0$  beträgt die Reflektivität  $R = 1$ . Metalle reflektieren elektromagnetische Strahlung mit geringer Frequenz (IR-Bereich) vollständig. Bei höheren Frequenzen (der Realteil  $n'$  bleibt erhalten) und fehlender Absorption ( $k = 0$ ) geht  $n \rightarrow 1$ ,



und ideale Metalle werden transparent ( $R \approx 0$ )<sup>23</sup>. Die Grenz- oder Plasmafrequenz  $\omega_P$  für den Übergang von  $R = 0$  zu  $R = 1$  beträgt für freie Elektronen [99]

$$\omega_P = \sqrt{\frac{e^2 N_E}{\epsilon_0 m_e}} \quad \text{GLEICHUNG 26}$$

In realen Metallen kommt es infolge von Stoßprozessen an Fehlstellen zu einer Dämpfung der Schwingung. Die Dämpfungskonstante  $\Gamma_\infty$  ist der Quotient aus Fermigeschwindigkeit  $v_F$  und mittlerer freier Weglänge  $l_\infty$  der Elektronen und entspricht damit der Stoßfrequenz. Die Lösung der Schwingungsgleichung [99]

$$m_e \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + m_e \Gamma_\infty \frac{\partial x}{\partial t} = e E_0 e^{-i\omega t} \quad \Gamma_\infty = \frac{v_F}{l_\infty} \quad \text{GLEICHUNG 27}$$

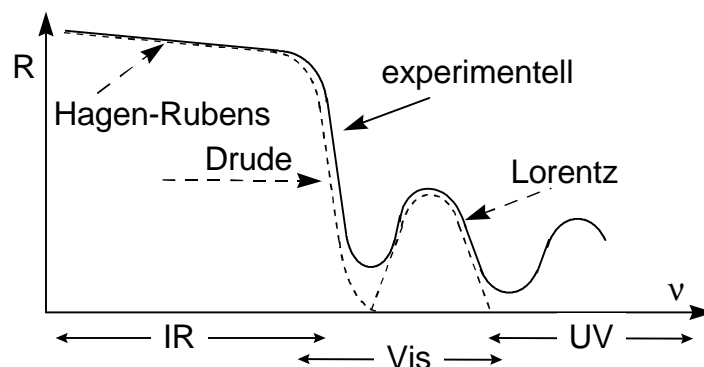
ergibt für den Real- und Imaginärteil der komplexen Dielektrizitätskonstante

$$\epsilon'(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} \quad \epsilon''(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_P^2}{\omega^3} \Gamma_\infty \quad \text{GLEICHUNG 28}$$

welche über die Drude-Gleichungen [99]

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad \epsilon'' = 2nk \quad \text{GLEICHUNG 29}$$

mit dem Brechungsindex und der Absorptionskonstanten verbunden sind. Abbildung 71 zeigt die Reflektivität für den Fall freier Elektronen (Drude-Näherung) im Vergleich zum experimentellen Ergebnis [99].



**ABBILDUNG 71: REFLEKTIVITÄT ALS FUNKTION DER FREQUENZ [99]**

<sup>23</sup>: Abweichungen infolge der elektronischen Anregung sind unberücksichtigt.

Neben der Dämpfung infolge der Fehlordnung in realen Gittern ist die Bewegung der Elektronen in Metallen nicht frei, vielmehr kommt es durch die Oszillation der Elektronen zur Ausbildung eines gedämpften Dipols (höhere Multipole werden zunächst vernachlässigt - quasi statische Näherung), welcher aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung als harmonischer Oszillator unter dem Einfluß einer Rückstellkraft beschrieben werden kann (Lorentz-Näherung) [99]. Dies führt zur bekannten Dispersion des Brechungsindex, sowie zu einem Maximum in der spektralen Absorption. Bei höheren Frequenzen muß die Lorentz-Näherung um den Einfluß von Interbandübergängen ergänzt werden [99, 120].

Die Metalle weichen ebenfalls von den oben beschriebenen Modellen ab, wenn deren Größe so weit verkleinert wird, daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen den Teilchenradius  $R$  übersteigt [120].

$$l_{\infty} \gg R \quad \text{GLEICHUNG 30}$$

Dies hat eine Erhöhung der Dämpfungskonstanten um  $\Delta\Gamma(R)$  durch Streuung der Elektronen an Oberflächenphononen der äußeren Grenzfläche zur Folge [120].

$$\Gamma_R = \Gamma_{\infty} + \Delta\Gamma(R) \approx \Gamma_{\infty} + A \frac{v_F}{R} \quad \text{GLEICHUNG 31}$$

Die  $1/R$ -Abhängigkeit wird durch eine erhöhte Streuwahrscheinlichkeit der Elektronen im Teilchenvolumen  $V$  an der Teilchenoberfläche  $O$  verursacht.

$$\Delta\Gamma(R) = A v_F \frac{O}{V} = A v_F \frac{4\pi R^2}{\frac{4}{3}\pi R^3} \propto \frac{1}{R} \quad \text{GLEICHUNG 32}$$

Der Faktor  $A$  beinhaltet u.a. die elektronische Wechselwirkung (Ladungsverschiebung und -transfer) des Teilchens mit der Umgebung, die ebenfalls größenabhängig ist [123]. Somit ist die dielektrische Funktion der Nanoteilchen und damit die Lage und Form der Plasmafrequenz auch eine Funktion der Teilchengröße [120].

$$\varepsilon(\nu, R) = \varepsilon_{bulk}(\omega) + v_P^2 \left( \frac{1}{\nu^2 + \Gamma_{\infty}^2} - \frac{1}{\nu^2 + \Gamma(R)^2} \right) + i \frac{v_P^2}{\nu} \left( \frac{\Gamma(R)}{\nu^2 + \Gamma(R)^2} - \frac{\Gamma_{\infty}}{\nu^2 + \Gamma_{\infty}^2} \right)$$

$$\text{GLEICHUNG 33}$$

Die beschriebene Erhöhung der Dämpfung hat eine beschleunigte elektronische Relaxation nach elektromagnetischer Anregung der Leitungselektronen zur Folge. Die

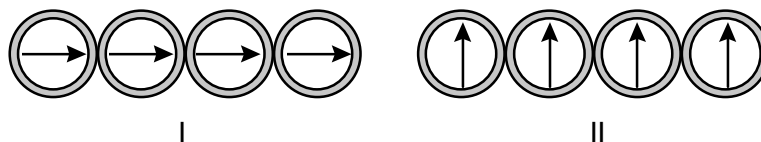
verringerte Lebensdauer der Plasmaanregung bewirkt eine verstärkte Energieunschärfe und damit eine Verbreiterung der Plasmonenresonanz genannten Anregung der Valenzelektronen mit abnehmendem Teilchenradius. Hinzu kommen Effekte durch Multipolanregungen und aus der Veränderung der dielektrischen Umgebung  $\epsilon_{Um}$ . Der Einfluß der elektronischen Umgebung kann durch die Clausius-Mosotti-Gleichung [121, 122] beschrieben werden.

$$\alpha = \frac{N_E}{\epsilon_0} = \frac{\epsilon_{Met} - \epsilon_{um}}{\epsilon_{Met} + 2\epsilon_{um}} \quad \text{GLEICHUNG 34}$$

Die Polarisierbarkeit  $a$  ist eine Funktion der Dielektrizitätskonstanten des umgebenden Mediums  $\epsilon_{Um}$ . Die Polarisierung der Metallpartikel führt zur Ausbildung von Dipolschwingungen im elektrischen Feld. Diese induzieren in dem umgebenden Medium einen Dipol, der mit gleicher Frequenz aber entgegengesetzter Polarität schwingt. Dadurch kommt es zu einer zusätzlichen Dämpfung der Schwingung, die als Rotverschiebung der Plasmonenresonanz im Absorptionsspektrum erkennbar ist [148].

Von einer ideal sphärischen Geometrie abweichende Teilchen oder auch Kolloidketten zeigen ebenfalls veränderte optische Eigenschaften, die Folge der Anisotropie sind.

Die Ausrichtung der einzelnen Dipole in der Kette führt zu zwei Eigenschwingungen<sup>24</sup> der optischen Anregung, wie dies Abbildung 72 für eine Kette aus vier gegeneinander isolierter Kolloide zeigt.



**ABBILDUNG 72: FUNDAMENTALE EIGENMODEN EINER IDEALEN KOLLOIDKETTE  
I: LONGITUDINALE EIGENMODE - II: TRANSVERSALE EIGENMODE**

Die Anregung entlang der Kolloidkette führt zur langwelligen Absorption (Abbildung 72 I). Die Anregung über die Kolloiddrahtbreite hingegen bewirkt eine höher energetische Absorption (Abbildung 72 II). Die optischen Eigenschaften dieser Kolloidanordnungen sind eine komplexe Funktion des Verhältnisses aus Abstand und Durchmesser der Teilchen in der Kette, sowie der Abweichungen von der idealen eindimensionalen Anordnung [120], die hier nicht weiter beschrieben werden.

<sup>24</sup>: Weitere Moden, die sich sowohl aus der Umorientierung einzelner Dipole, als auch aus einer Abweichung von den Hauptachsen der Kette ergeben, werden nicht berücksichtigt.

Zunehmenden Einfluß, insbesondere bei höheren Anregungsenergien, haben die Inter-Bandübergänge, besonders im Falle der Metalle Cu, Ag und Au, die über volle d-Schalen verfügen und jeweils ein Elektron im darunterliegenden s-Niveaus aufweisen, welches durch elektromagnetische Strahlung angeregt werden kann. Größenquantisierungseffekte infolge einer sich mit abnehmendem Radius vergrößernden Bandlücke führen zu einer Blauverschiebung der optischen Absorption [120].

Die optischen Eigenschaften von Metallnanoteilchen sind somit die komplexe Kombination aus Materialeigenschaften der Teilchen selbst (dielektrische Funktion und Größenquantisierungseffekte), der elektronischen Umgebung - Medium - (dielektrische Umgebung), sowie der Verteilung und Anordnung der Teilchen in dem Medium (Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung, Anisotropie-Effekte).

Insbesondere in Form von Kompositen kommt der Einfluß der Umgebung und der Anordnung der Metallkolloide zum Tragen; u.a. soll der Einfluß dieser Parameter auf die optischen Eigenschaften anhand der Goldkolloid-Aluminiumoxid-Nanokomposite untersucht werden.

### 3.2.2 Herstellung und Untersuchung der Komposite

Die Kolloidbildung erfolgt durch thermische Zersetzung  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -gefüllter Aluminiumoxidmembranen, welche durch Tauchinduktion hergestellt werden. Die Membranen werden sowohl direkt nach der Herstellung als auch nach Temperung für zwei Stunden bei 1000 °C gefüllt. Die Zersetzung der Metallcluster erfolgt bei 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 oder 800 °C. Folgende Komposite wurden hergestellt.

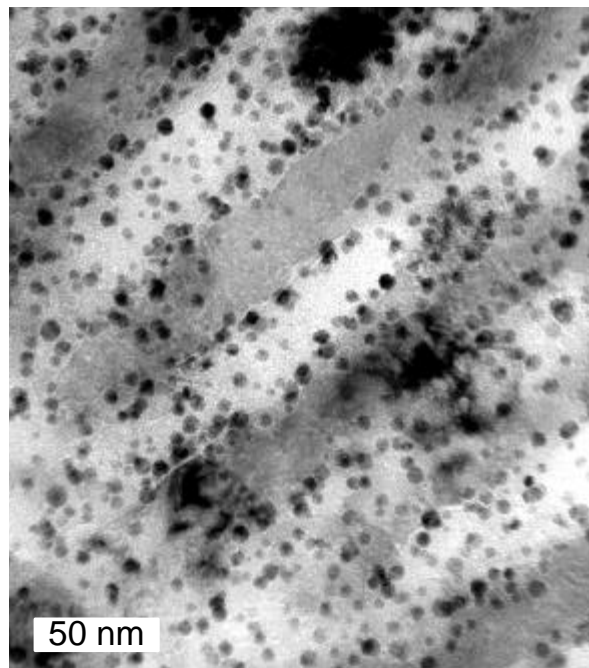
**TABELLE 4: LISTE DER UNTERSUCHTEN KOMPOSITE**

Spannung	ungetempert	getempert
25 V	x	x
40 V		x
50 V	x	x
60 V		x
70 V	x	x

Alle Proben wurden UV-Vis-spektroskopisch sowohl in Transmission als auch unter einem Einfallswinkel von 80° in Reflexion untersucht. Die Bestimmung der Kolloidgröße erfolgte durch HRTEM. Ergänzend wurden einzelne Proben durch Differentialrasterkalorimetrie untersucht. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurde das Zersetzungsverhalten der Goldcluster sowie die Struktur und Anordnung der Goldkolloide in den Aluminiumoxidschichten bestimmt.

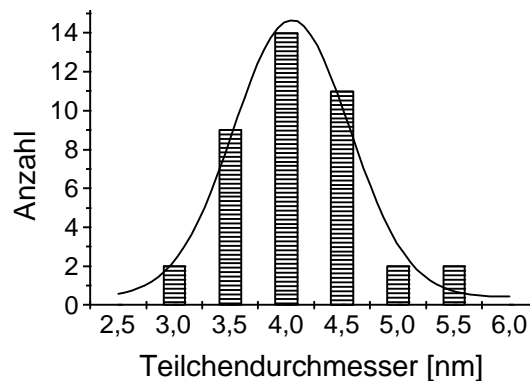
### 3.2.2.1 HRTEM-Untersuchung

Nachfolgend sind exemplarisch einzelne HRTEM-Abbildungen der Goldkolloid-Aluminiumoxid-Komposite gezeigt. Neben der Teilchengrößenverteilung wurden die Proben im Hinblick auf die Anordnung und die Form der Kolloide untersucht.



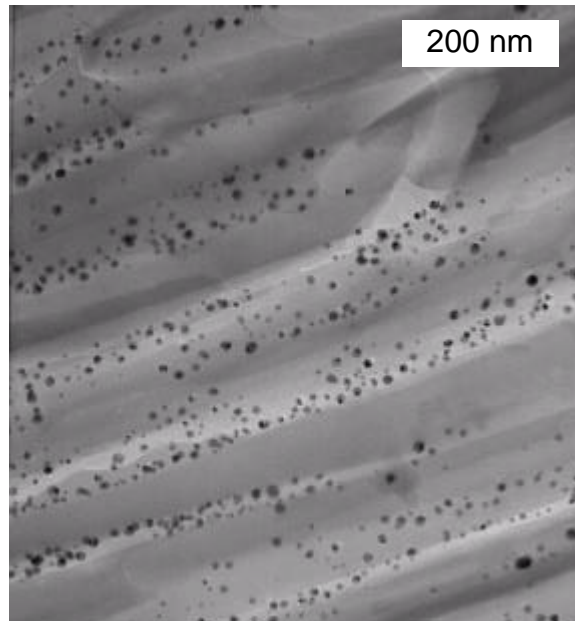
**ABBILDUNG 73: HRTEM-BILD EINER 70 V-MEMBRAN BEI 1000 °C VORGETEMPERT  
CLUSTERZERSETZUNG BEI 200 °C**

Die nahezu sphärischen Goldkolloide besitzen einen mittleren Durchmesser von  $4,1 \pm 0,5$  nm, die Größenverteilung kann mit einer Gauß-Funktion beschrieben werden, wie das Histogramm in Abbildung 74 zeigt.



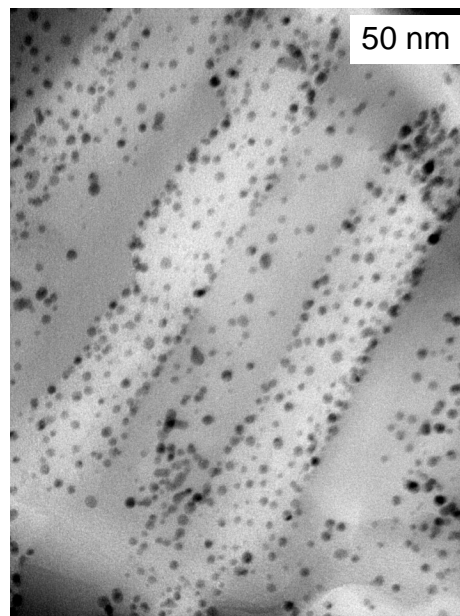
**ABBILDUNG 74: TEILCHENGRÖßENVERTEILUNG DER KOLLOIDE - 70 V-  
ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - ZERSETZUNGSTEMPERATUR 200 °C**

Es ist ebenfalls zu erkennen, daß die gebildeten Goldkolloide an der Porenwand in Form kurzer Kolloidreihen (2-5 Teilchen) liegen. Die Länge dieser Strukturen wird durch den Porendurchmesser und die Zersetzungstemperatur bestimmt. Wird der Porendurchmesser verkleinert, so nimmt deren Länge und Ausrichtung entlang der Porenachse, wie Abbildung 75 belegt, zunächst mit steigender Zersetzungstemperatur zu.

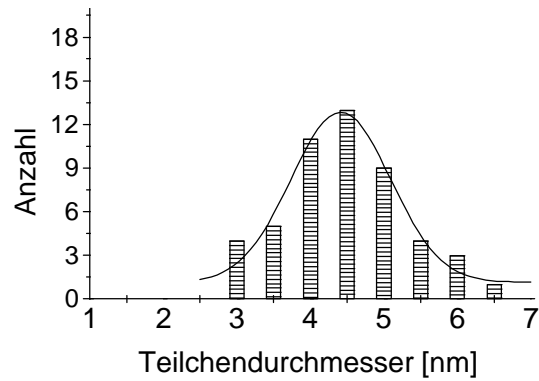


**ABBILDUNG 75: HRTEM-BILD EINER 60 V-MEMBRAN NICHT VORGETEMPERT - CLUSTERZERSETZUNG BEI 300 °C**

Verkleinerung der Poren auf ca. 50 nm (40 V-Aluminiumoxidmembran) führt zu einer weiteren Verbesserung der Drahtstruktur. Der Teilchendurchmesser beträgt hier nahezu unverändert  $4,5 \pm 0,8$  nm, das Histogramm zeigt eine leicht verbreiterte Gauß-Verteilung.

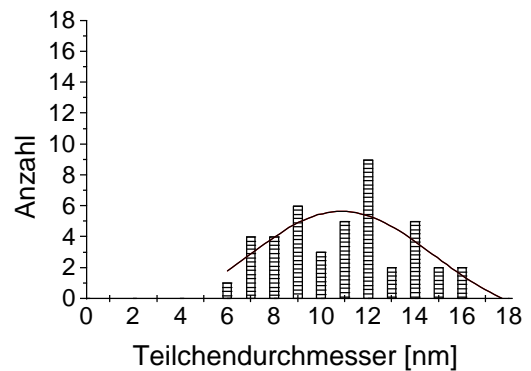
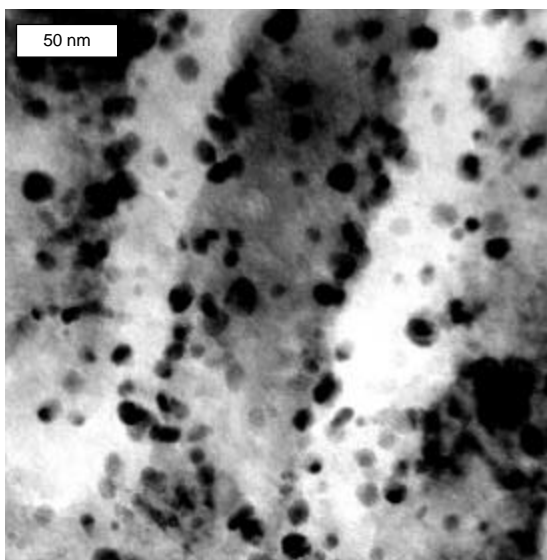


**ABBILDUNG 76: HRTEM-BILD EINER 40 V-MEMBRAN NICHT VORGETEMPERT - CLUSTERZERSETZUNG BEI 400 °C**



**ABBILDUNG 77: TEILCHENGRÖßENVERTEILUNG DER KOLLOIDE - 40 V-ALUMINIUMOXID-MEMBRAN - ZERSETZUNGSTEMPERATUR 400 °C**

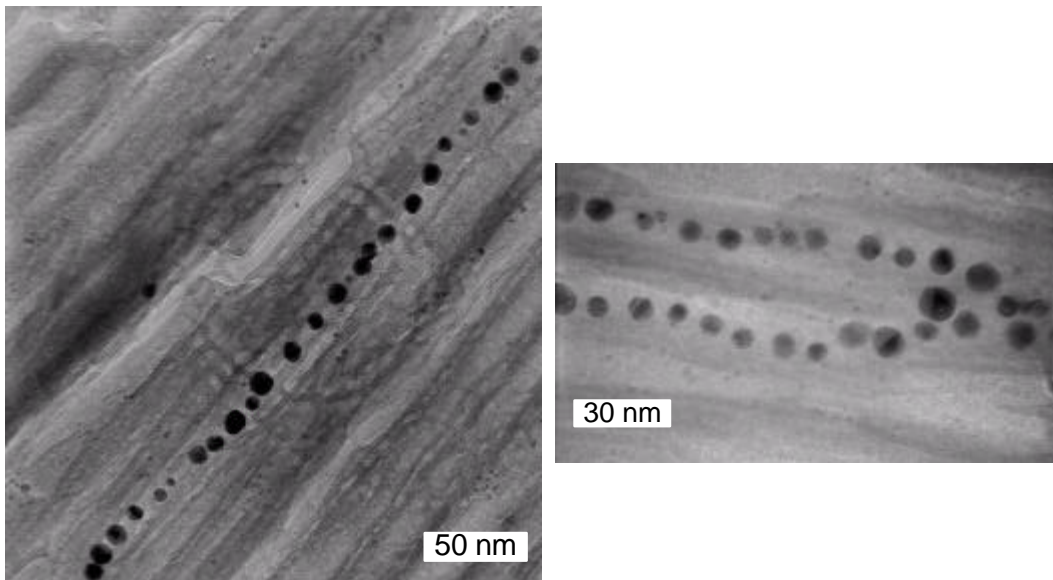
Bei Erhöhung der Zersetzungstemperatur über 600°C hinaus kommt es zu einer weiteren Koaleszenz bereits gebildeter Kolloide unter Verkürzung der drahtartigen Anordnungen und Bildung z.T. ellipsoider Partikel. Dies belegen sowohl die HRTEM-Bilder als auch die Histogramme mit breiter Größenverteilung.



**ABBILDUNG 78: HRTEM-BILD EINER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN MIT HISTOGRAMM DER KOLLOIDDURCHMESSER - ZERSETZUNGSTEMPERATUR 800 °C**



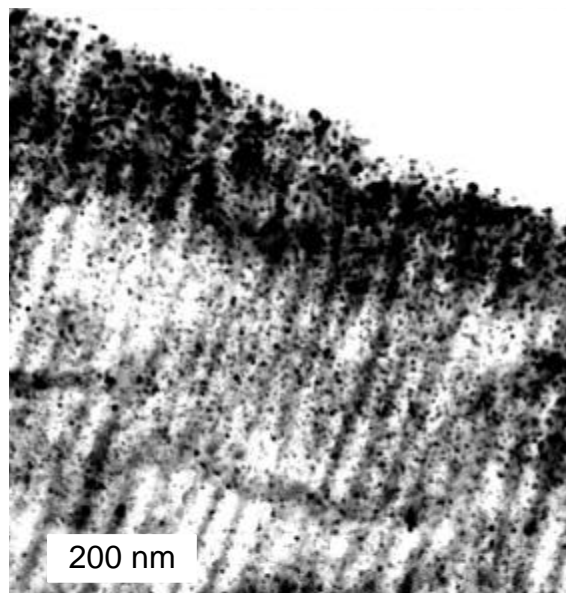
Nur in wenigen Ausnahmen ist es gelungen, Kolloide in „perfekter“ Anordnung mit einer Größe im Bereich des Porendurchmessers zu erzeugen. Abbildung 79 zeigt eine 20 V-Membran, in der durch Clusterzersetzung Goldkolloide mit einem Durchmesser von  $15,7 \pm 2,9$  nm entstanden sind.



**ABBILDUNG 79: HRTEM-BILD EINER 20 V-MEMBRAN NICHT VORGETEMPERT - CLUSTERZERSETZUNG BEI 200 °C**

Diese Versuche waren jedoch trotz intensiver Bemühungen nicht reproduzierbar.

Zudem sind die gebildeten Kolloide nicht gleichmäßig in der Membran verteilt, sondern es kommt zu einer erhöhten Kolloidkonzentration im Bereich der Porenöffnungen, wie dies Abbildung 80 belegt.

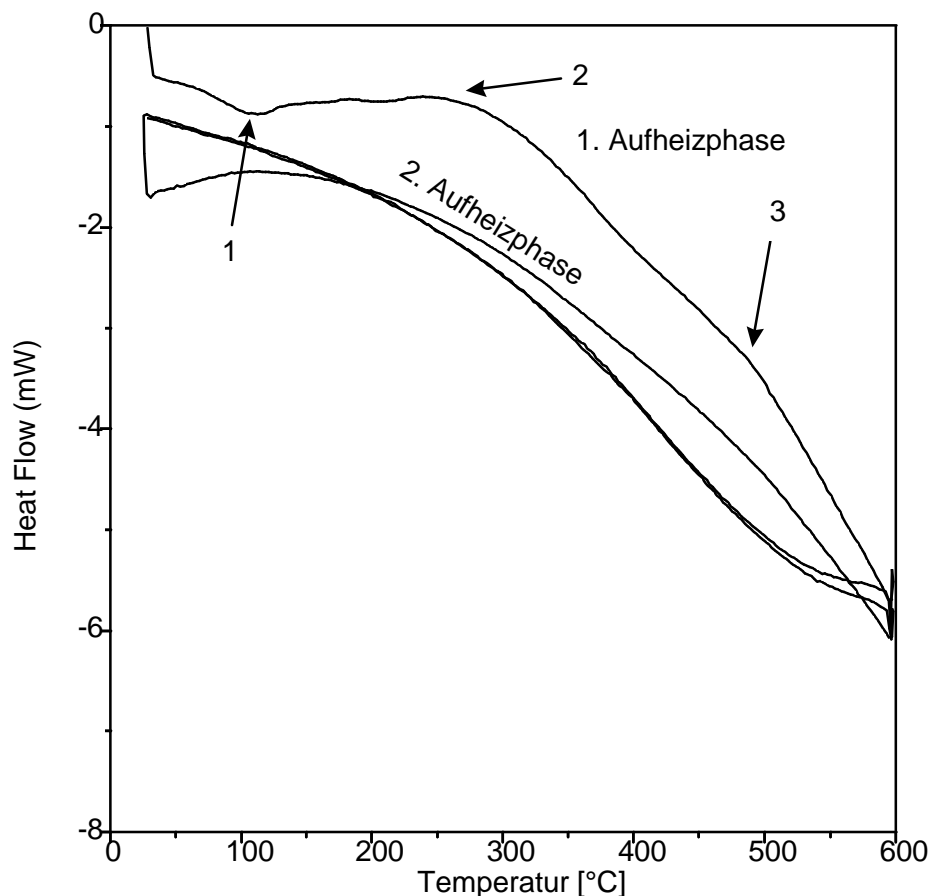


**ABBILDUNG 80: HRTEM-BILD EINER 20 V-MEMBRAN BEI 1000 °C VORGETEMPERT - CLUSTERZERSETZUNG BEI 500 °C**

Die thermische Zersetzung von Goldclustern in Aluminiumoxid führt abhängig von der Temperatur zur Bildung 4 nm bis 12 nm großer Kolloide. Diese belegen die innere Oberfläche kleiner Poren in Form kurzer Kolloidreihen. Eine Vergrößerung des Porendurchmessers führt dazu, daß die Kolloide zunehmend voneinander isoliert vorliegen. Der Kolloiddurchmesser kann im Bereich 30 bis 100 nm großer Poren nur begrenzt durch das Templat gesteuert werden.

### 3.2.2.2 DSC-Untersuchung

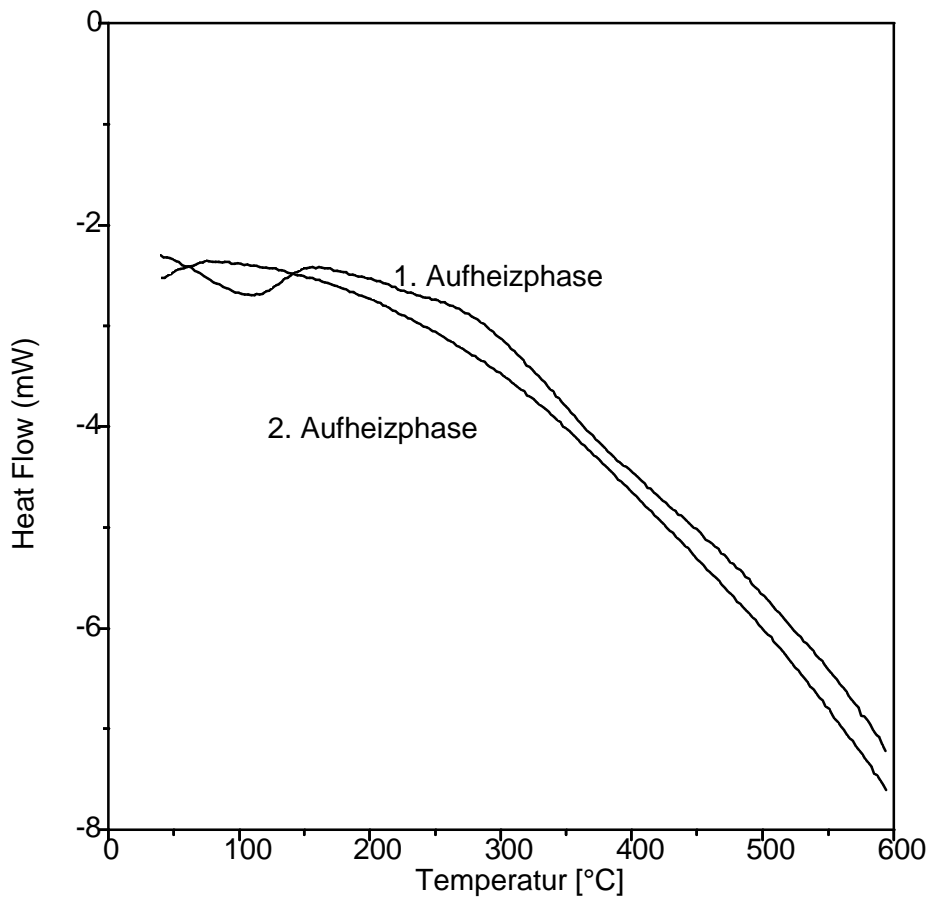
In Ergänzung zu den HRTEM-Aufnahmen ergeben DSC-Messungen einen Einblick in den Verlauf der Zersetzung der Komposite. Dabei zeigt eine Untersuchung der reinen Aluminiumoxidschichten wenige, nur schwach ausgeprägte Signale.



**ABBILDUNG 81: DSC-SPEKTRUM EINER UNBEHANDELTEN 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Oberhalb von 100 °C kommt es zur Trocknung der Membranen (1). Ab ca. 275 °C ist ein breites exothermes Signal zu erkennen (2). Dies wird durch die beginnende Kristallisation der zunächst amorphen pseudo-Böhmitstruktur [73] verursacht, welche ab

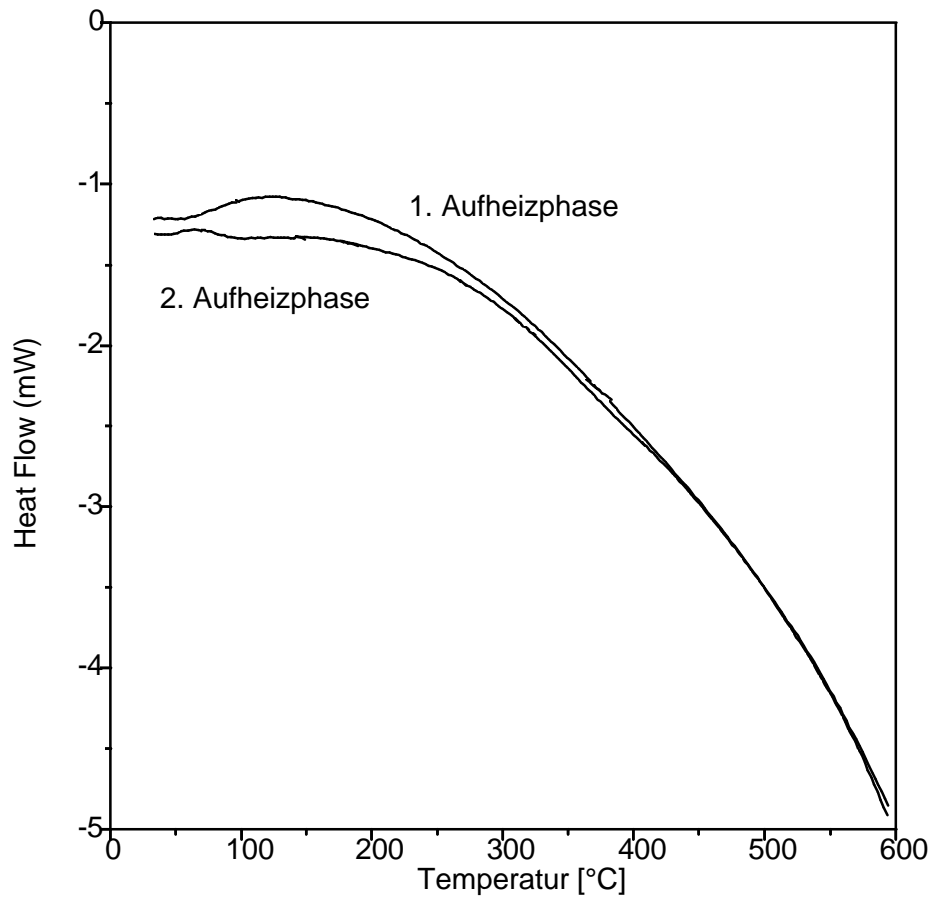
ca. 450 °C (3) eine chemische Umwandlung in  $\gamma$ -Aluminiumoxid erfährt<sup>25</sup>. Alle Prozesse sind, wie der zweite Heizzyklus belegt, irreversibel. Die genaue Analyse der Spektren wird durch die Drift in der Basislinie erschwert. Diese ist vermutlich Folge einer temperaturabhängigen Wärmekapazität des Aluminiumoxids. Der Verlauf ist identisch für alle untersuchten Proben, wie am Beispiel einer 60 V-Aluminiumoxidmembran gezeigt wird.



**ABBILDUNG 82: DSC-SPEKTRUM EINER UNBEHANDELTEN 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

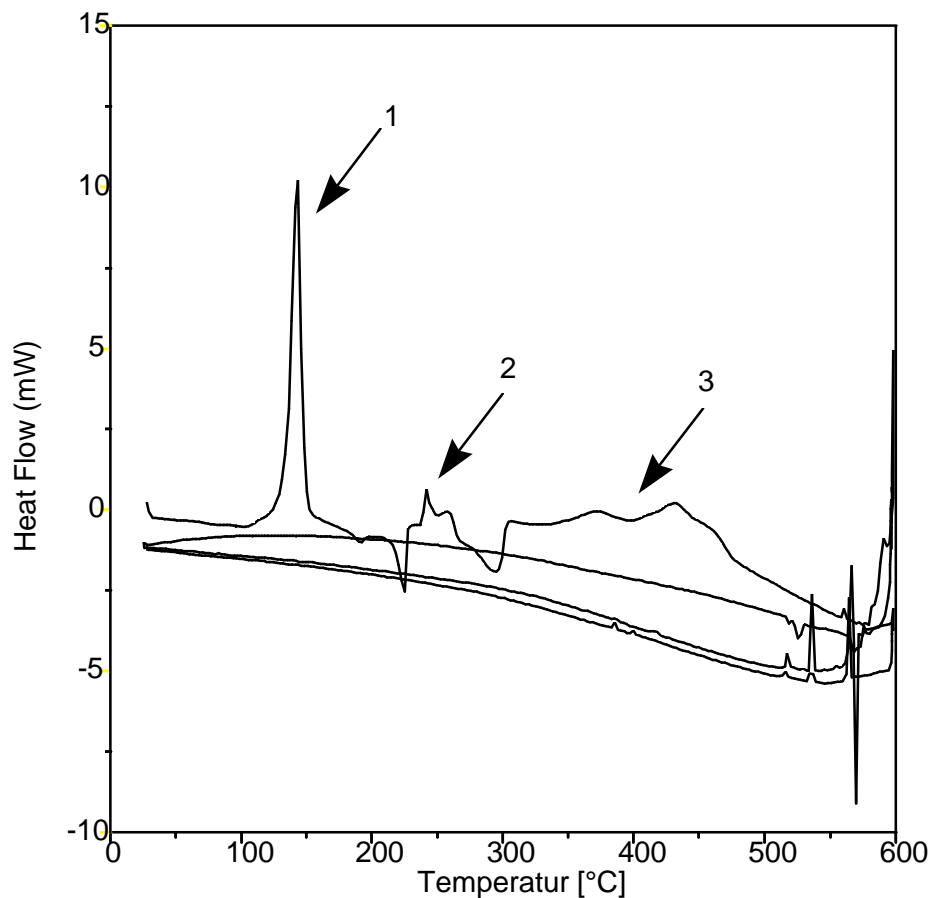
<sup>25</sup>: Weitere Erwärmung auf ca. 850 °C führt zu einer Phasenumwandlung des  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, welche über  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ab ca. 1050 °C) bei über 1200 °C in die stabile  $\alpha$ -Modifikation übergeht [73].

Nach einer Vorbehandlung bei 1000 °C sind die Schichten thermisch stabil und die DSC-Kurven zeigen keinen signifikanten Signale (Abbildung 83).



**ABBILDUNG 83: DSC-SPEKTRUM EINER VORGETEMPERTEN 20 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Der Goldcluster ist hinsichtlich seiner thermischen Zersetzung intensiv untersucht [149]. Das nachfolgende DSC-Spektrum einer reinen Clusterprobe zeigt mehrere Signale (Abbildung 84).

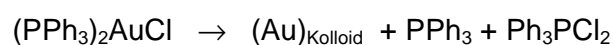


**ABBILDUNG 84: DSC-SPEKTRUM VON  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$**

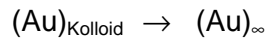
Die thermische Zersetzung beginnt mit der Bildung von Triphenylgold-(I)-chlorid Bis(triphenylphosphin)gold-(I)-chlorid sowie elementarem Gold ab ca. 120 °C (1).



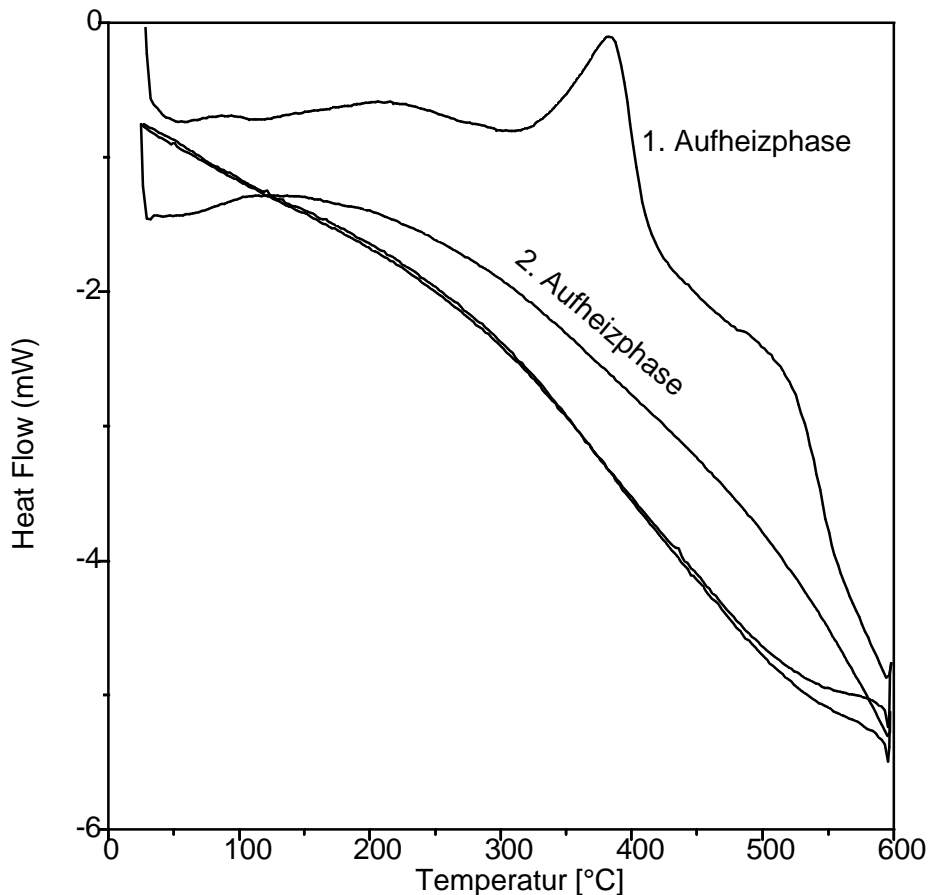
Im weiteren zersetzen sich die gebildeten Phosphan-Gold-Komplexe unter Bildung von Triphenylphosphan und Dichlortriphenylphosphoran, welche instabil sind und oxidativ bzw. hydrolytisch ab ca. 200 °C weiter reagieren (2).



Das entstehende Gold muß zunächst nanokristallin sein. Nur so sind die oberhalb von 300 °C zu beobachtenden Signale zu erklären, die Folge eines Kristallwachstum im Festkörper sind (3).



Die Untersuchungen von clustergefüllten Membranen zeigen einen geänderten Verlauf der Clusterzerersetzung (Abbildung 85).



**ABBILDUNG 85: DSC-SPEKTRUM EINER  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -GEFÜLLTEN UND VORGETEMPERTEN 20 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Unterhalb von 100 °C ist ein schwaches Signal zu erkennen. Vermutlich kommt es durch Lagerung der getemperten Oxidschicht unter Umgebungsbedingungen zur Ausbildung einer dünnen Wasserschicht auf der Membranoberfläche, deren Verdampfung im DSC registriert wird. Zwischen ca. 120 bis 300 °C kommt es zur Bildung erster Kolloide, wahrscheinlich über die oben beschriebenen Zwischenstufen. Die Ursache des intensiven Signals bei 350 bis 400 °C ist bislang nicht geklärt. Vermutlich ist es die Folge einer verstärkten Kolloidbildung durch Koaleszenz ligandfreier Metallpartikel im Größenbereich  $\varnothing < 2$  nm. Alternativ ist eine Reaktion der Liganden, wie

Triphenylphosphan und den daraus folgenden Zersetzungsprodukten mit der Aluminiumoxidmatrix denkbar. Vollständige Oxidation von Triphenylphosphan sollte über Phosphor-(III)-oxid zu Phosphor-(V)-oxid führen, welche mit Aluminiumoxid unter Bildung entsprechender Phosphite bzw. Phosphate weiter reagieren können. Dieser Reaktionsweg ist bisher nicht vollständig auszuschließen. Die bei 500 - 550 °C beginnende Aggregation der zunächst gebildeten 4 - 5 nm großen Teilchen führt zur Bildung größerer Kolloide. Dies wird durch die HRTEM-Analyse belegt. Im zweiten Aufheizzyklus sind, da alle beschriebenen Prozesse irreversibel sind, keine Signale vorhanden.

**Bei der thermischen Behandlung der Aluminiumoxidmembranen kommt es zur Umwandlung der Struktur. Diese verläuft über die Kristallisation der pseudo-Böhmitform bei 275 °C, welche ab ca. 450 °C  $\gamma$ -Aluminiumoxid bildet. Aus diesem entsteht oberhalb von 900 °C die  $\theta$ -Aluminiumoxidmodifikation. Die DSC-Messungen an clustergefüllten Membranen zeigen einen vierstufigen Verlauf der thermischen Clusterzersetzung. Nach Abspaltung der Ligandhülle (1) kommt es zur ersten Kolloidbildung (2). Bei Überschreiten einer kritischen Temperatur von 400 °C verstärkt sich die Kolloidbildung (3), gefolgt von einem Teilchenwachstum ab ca. 550 °C (4).**

## 3.2.2.3 Auswertung der Komposituntersuchung

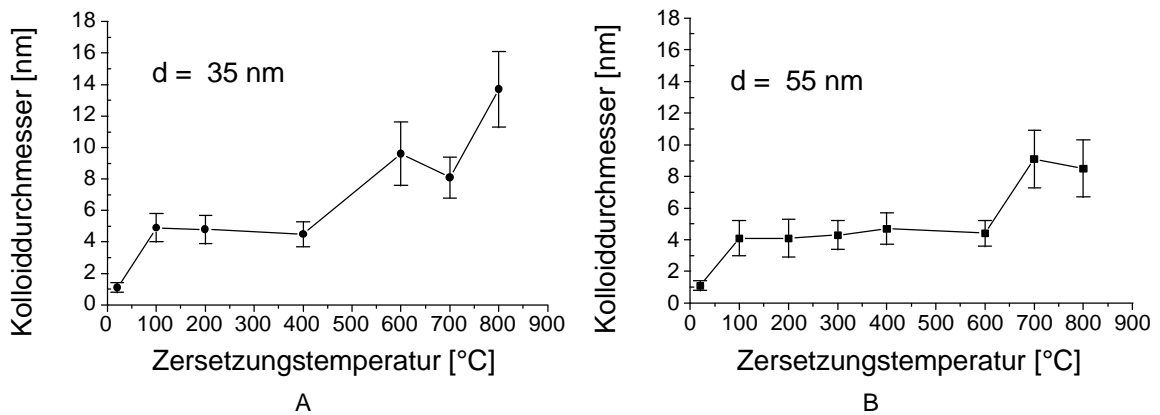
Tabelle 5 faßt die für die verschiedenen Membranen und Zersetzungstemperaturen gemessenen Kolloiddurchmesser  $d$  mit den Standardabweichungen  $s$  und den Gaußbreiten  $w$  zusammen.

TABELLE 5: ANALYSE DER ERZEUGTEN GOLDKOLLOIDE

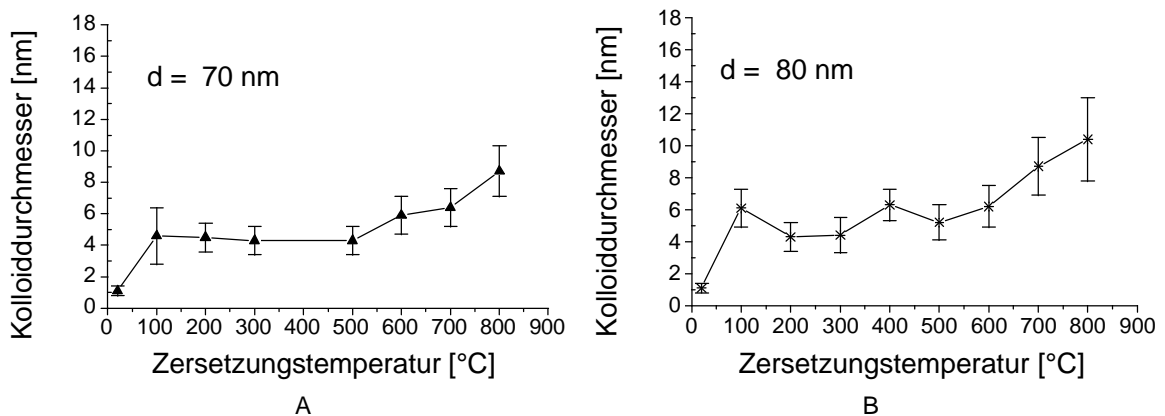
Temperatur		Membran				
		25 V	40 V	50 V	60 V	70 V
100 °C	d [nm]	4,1	4,9	4,6	6,1	4,5
	s [nm]	1,1	0,9	1,8	1,0	0,9
	w [nm]	1,5	1,4	1,7	1,9	2,3
200 °C	d [nm]	4,3	4,8	4,5	4,3	4,1
	s [nm]	1,2	0,9	0,9	0,9	0,5
	w [nm]	0,4	1,2	1,6	1,7	1,0
300 °C	d [nm]	4,3	---	4,3	4,4	4,5
	s [nm]	0,9	---	0,9	1,1	0,7
	w [nm]	0,9	---	1,6	2,0	2,7
400 °C	d [nm]	4,7	4,5	---	6,3	4,5
	s [nm]	1,0	0,8	---	1,0	1,1
	w [nm]	1,2	1,4	---	2,0	0,7
500 °C	d [nm]	---	---	4,3	5,2	5,6
	s [nm]	---	---	0,9	1,1	1,2
	w [nm]	---	---	2,0	1,5	1,6
600 °C	d [nm]	4,4	9,6	5,9	7,0	6,2
	s [nm]	0,8	2,0	1,2	1,5	1,3
	w [nm]	2,3	2,4	1,8	3,1	2,9
700 °C	d [nm]	9,1	8,1	6,4	8,7	8,5
	s [nm]	1,8	1,3	1,2	1,8	1,6
	w [nm]	---	1,8	3,1	6,2	1,1
800 °C	d [nm]	8,5	13,7	8,7	10,4	11,0
	s [nm]	1,8	2,4	1,6	2,6	2,6
	w [nm]	2,4	0,8	5,8	8,1	7,9



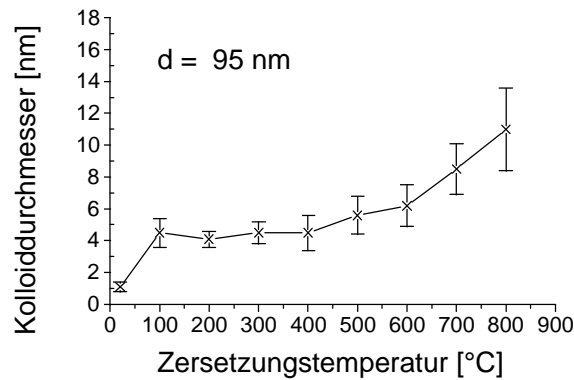
In keiner der untersuchten Proben ist der Teilchendurchmesser eine Funktion der Porengröße. Die Auftragung des Kolloiddurchmessers gegen die Zersetzungstemperatur zeigt für alle untersuchten Aluminiumoxidmembranen einen nahezu identischen zweistufigen Verlauf der Kolloidbildung. Ab 100 °C sind Kolloide mit einem mittleren Durchmesser von 4 - 5 nm zu beobachten. Diese sind nahezu unverändert stabil bis ca. 500 - 600 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einem Anstieg der Teilchengröße auf ca. 8 - 10 nm.



**ABBILDUNG 86: KOLLOIDDURCHMESSER ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR**  
**A: 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - B: 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

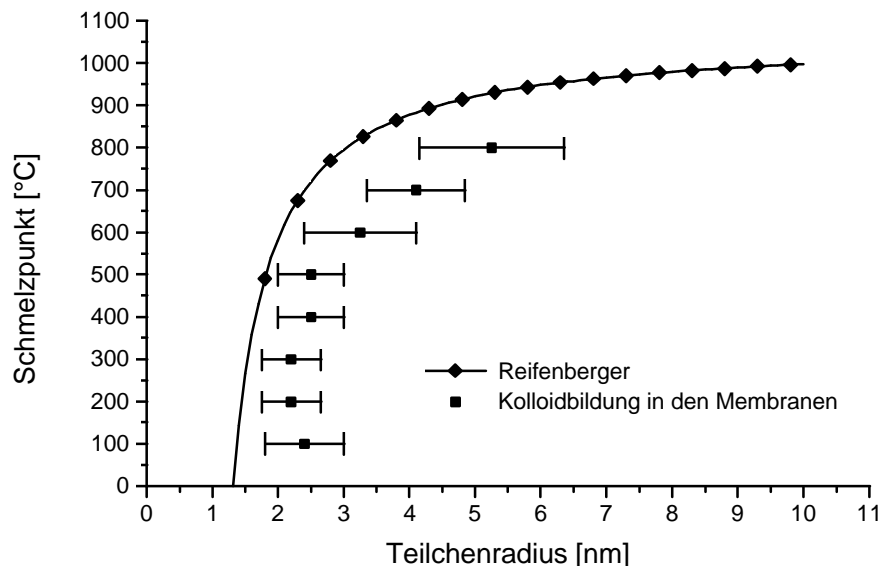


**ABBILDUNG 87: KOLLOIDDURCHMESSER ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR**  
**A: 50 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - B: 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**



**ABBILDUNG 88: KOLLOIDDURCHMESSER ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR 70 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Der Verlauf der Kolloidbildung und des Kolloidwachstums in den Aluminiumoxidmembranen kann in Verbindung mit den DSC-Messungen erklärt werden. Bereits bei 100 °C kommt es zur Entstehung erster Metallkolloide, die bis ca. 500 °C stabil bleiben, da sie nicht wie in der reinen Clusterprobe direkten Kontakt untereinander haben, sondern auf der inneren Oberfläche der Membran voneinander getrennt sind. Ein signifikantes Teilchenwachstum setzt erst oberhalb von 600 °C ein, wie die HRTEM-Aufnahmen belegen. Eine mögliche Erklärung gibt die Betrachtung des Schmelzpunktes kleiner Goldteilchen. Abbildung 89 zeigt die auf einem Modell nach REIFENBERGER [150 - 152] beruhende Funktion des Schmelzpunkts von der Teilchengröße.



**ABBILDUNG 89: VERGLEICH DER EXPERIMENTELLEN WERTE DER THERMISCHEN STABILITÄT DER KOLLOIDE IN ALUMINIUMOXID MIT DEM SCHMELZPUNKT VON ISOLIERTEN GOLDKOLLOIDEN ALS FUNKTION DES TEILCHENRADIUS**

Der Schmelzpunkt kleiner Kolloide weicht erheblich vom Wert des Festkörpers ab, wobei die Verringerung des Schmelzpunktes sich progressiv mit dem abnehmendem Teilchenradius ändert [150 - 153]. Demnach sollte ein Kolloid mit 2 - 3 nm Radius einen Schmelzpunkt von ca. 600 - 800 °C besitzen.

Die experimentell bestimmten Teilchengrößen der Goldkolloide als Funktion der Zersetzungstemperatur stimmen qualitativ mit diesem Modell überein. Der genauere Vergleich mit den experimentellen Werten in Abbildung 89 belegt jedoch auch den Einfluß des Templats auf die thermische Stabilität. Die Kolloid - Oberflächen - und Kolloid - Kolloid - Wechselwirkung führt zu einer Herabsetzung des Schmelzpunkts um ca. 200 °C. Das Teilchenwachstum beruht nicht zwangsläufig auf Schmelzvorgängen, sondern auch auf der thermisch induzierten Diffusion benachbarter Teilchen. Insofern repräsentieren die experimentellen Werte die thermische Stabilität der Komposite, der Vergleich mit den Schmelzpunkten einzelner Kolloide legt die Vermutung nahe, daß es sich bei der Koaleszenz um einen Stofftransport über Diffusion nahe am Schmelzpunkt handelt.

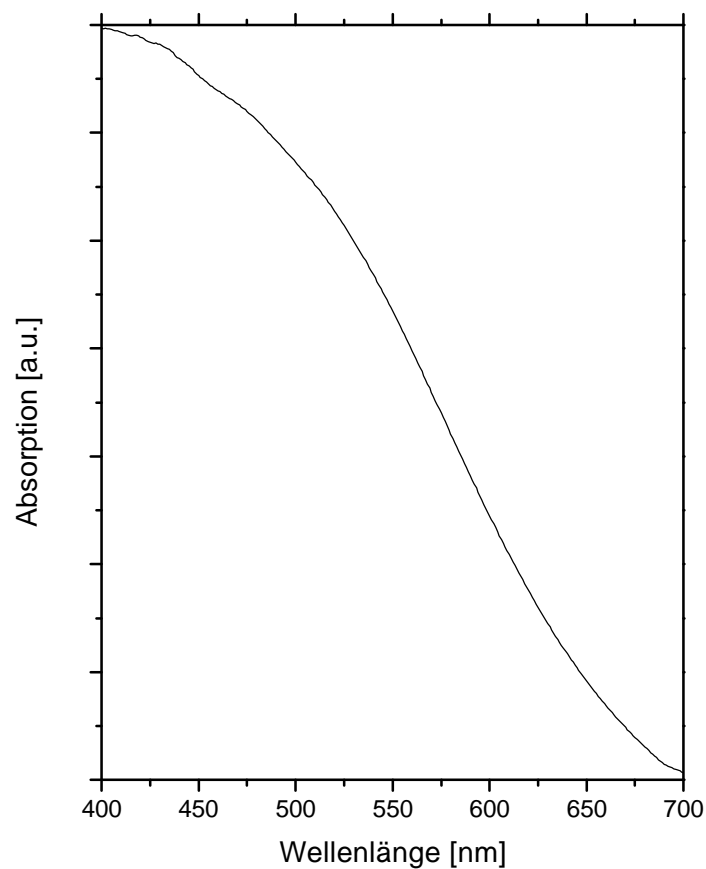
**Die thermodynamische Modellierung des größenabhängigen Schmelzverhaltens einzelner Kolloide beschreibt in guter Näherung auch die Stabilität der erzeugten Kolloide. Danach verläuft das Kolloidwachstum nahe am Schmelzpunkt über eine thermisch induzierte Diffusion der Kolloide auf der inneren Porenoberfläche.**

### 3.2.3 UV-VIS-Transmissionsmessungen

Die optische Charakterisierung in Transmission erfolgt jeweils durch eine Zweistrahlmessung gegen eine identisch vorbehandelte, ungefüllte Referenzprobe.

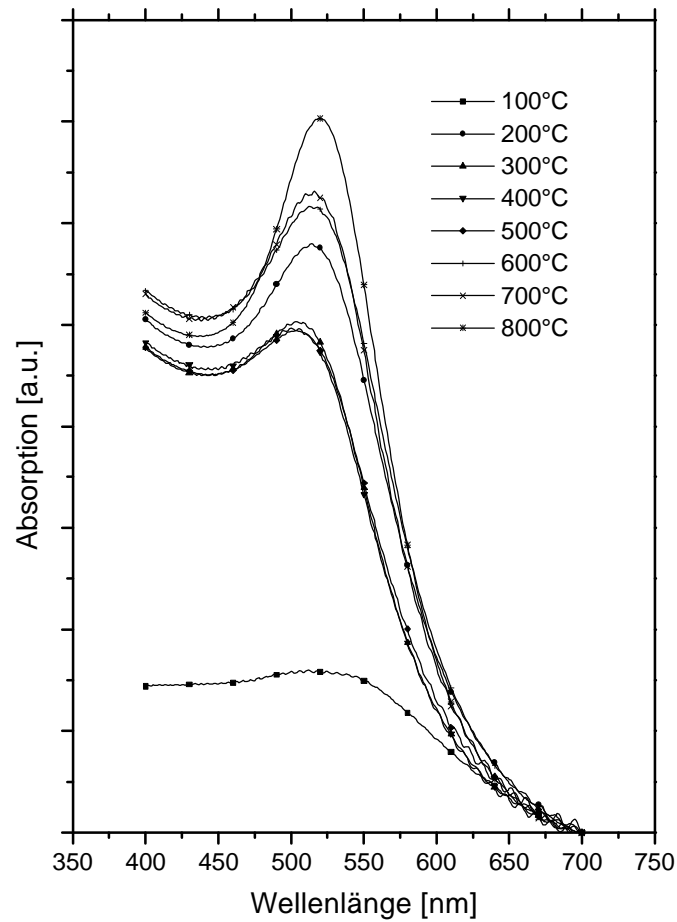
#### 3.2.3.1 Ungetempertes Aluminiumoxid

Clustergefüllte Membranen zeigen im UV-Vis-Spektrum keine signifikanten Absorptionen, wie Abbildung 90 belegt.

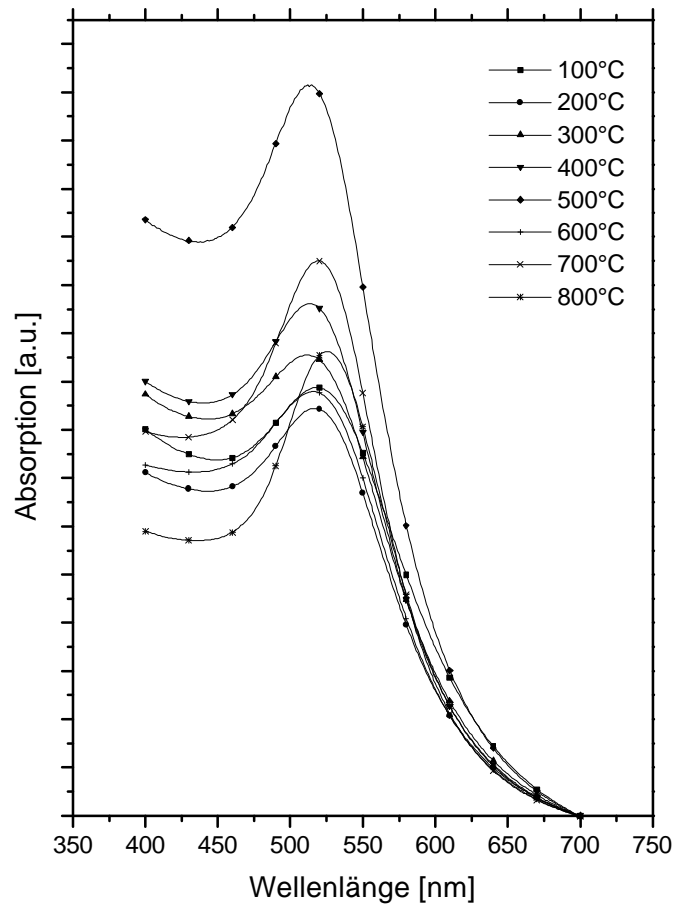


**ABBILDUNG 90: UV-VIS-SPEKTRUM EINER  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ -GEFÜLLTEN 60 V-MEMBRAN**

Nach Temperung der Proben ist in den Spektren eine deutliche Absorptionsbande, wie die Abbildungen 91 und 92 beispielhaft zeigen, zu erkennen.



**ABBILDUNG 91: ABSORPTIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - NICHT VORGETEMPERT - FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**



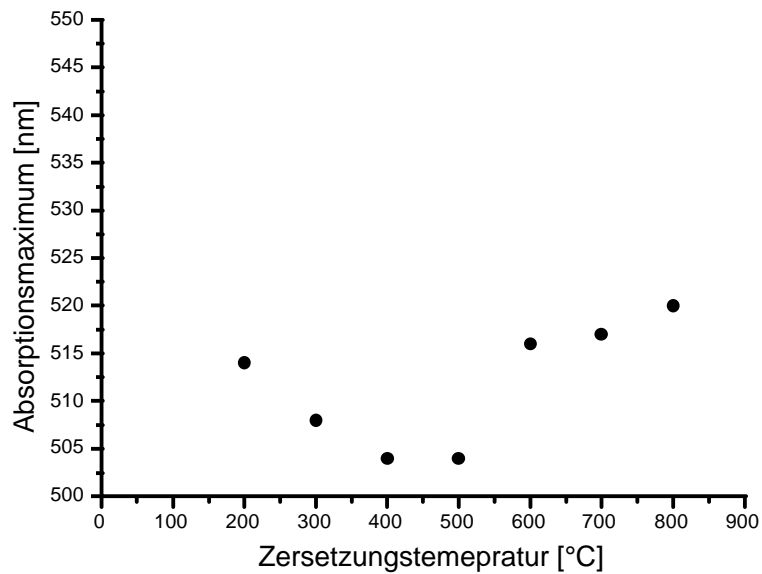
**ABBILDUNG 92: ABSORPTIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 50 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - NICHT VORGETEMPERT- FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**

In Tabelle 6 sind die erhaltenen Absorptionsmaxima zusammengefasst.

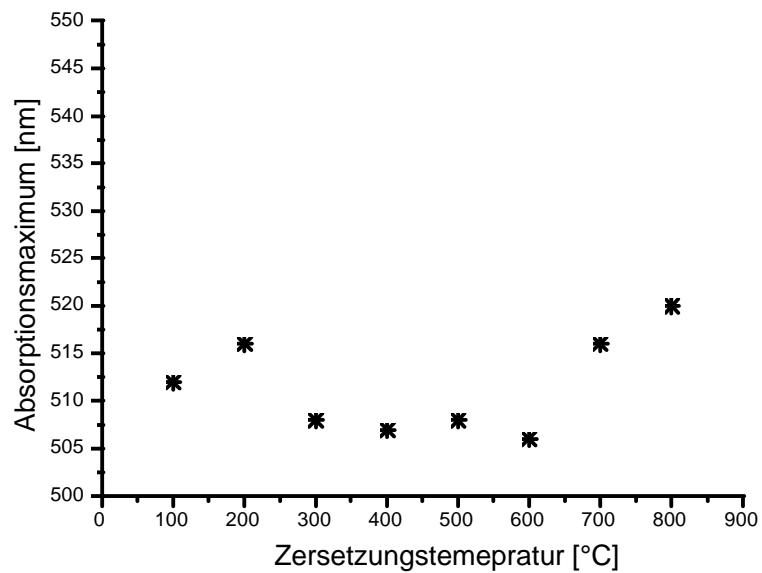
**TABELLE 6: ABSORPTIONSMAXIMA UNGETEMPERT IN TRANSMISSION**

Zersetzungstemperatur [°C]	25 V	40 V	50 V	60 V	70 V
100	520	--	519	512	520
200	516	514	518	516	522
300	516	508	512	508	519
400	515	504	512	507	516
500	518	504	515	508	515
600	516	516	515	506	522
700	520	517	519	516	522
800	524	520	525	520	538

Die Absorptionsmaxima sind, wie bereits an den Werten in der Tabelle zu erkennen ist, keine Funktion der Porengröße. Die Abbildungen 93 und 94 zeigen beispielhaft die Plasmonenresonanz als Funktion der Zersetzungstemperatur.



**ABBILDUNG 93: ABSORPTIONSMAXIMA ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR - NICHT GETEMPERT - 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

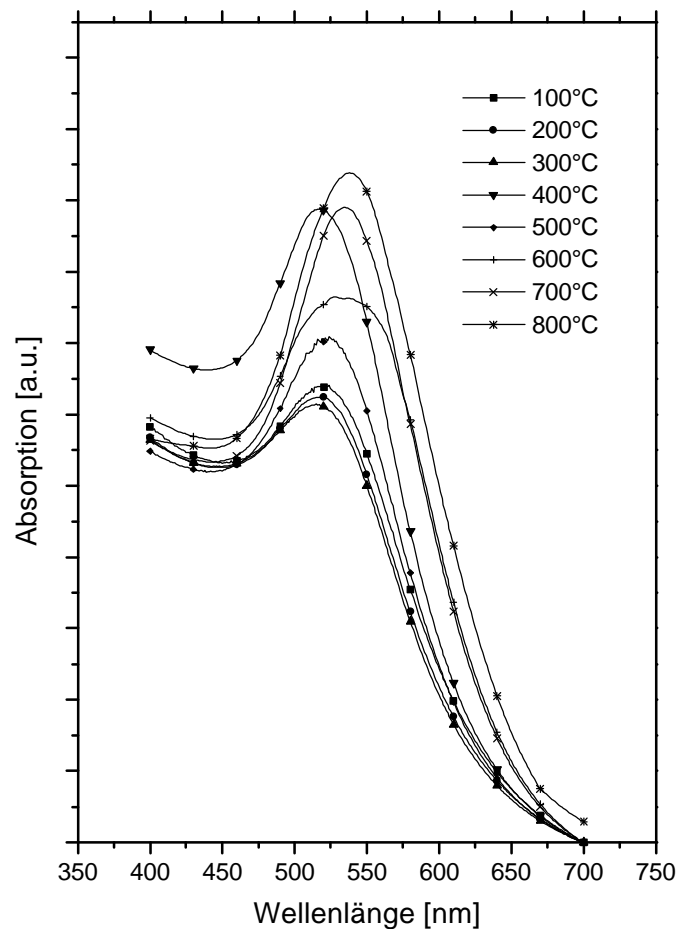


**ABBILDUNG 94: ABSORPTIONSMAXIMA ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR - NICHT GETEMPERT - 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Bei allen untersuchten Membranen kommt es zwischen 100 °C und 500 °C zu einer schwachen hypsochromen Verschiebung der Absorption, gefolgt von einer Rotverschiebung ab 600 °C.

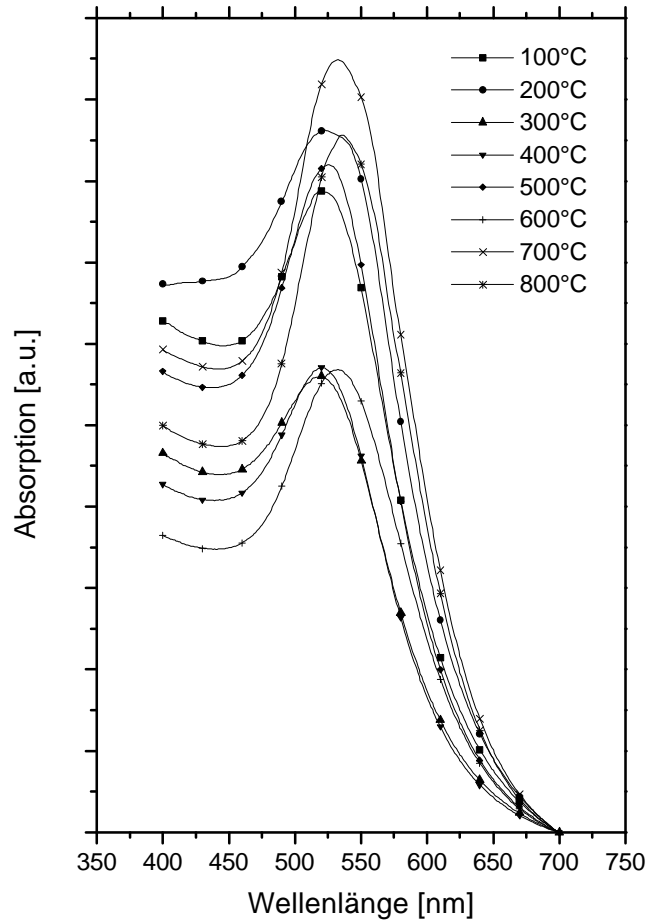
### 3.2.3.2 Getempertes Aluminiumoxid

Die Abbildungen 95 und 96 zeigen beispielhaft die Transmissionsspektren für eine 25 V- und 60 V-Membran.



**ABBILDUNG 95: ABSORPTIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - VORGETEMPERT- FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**





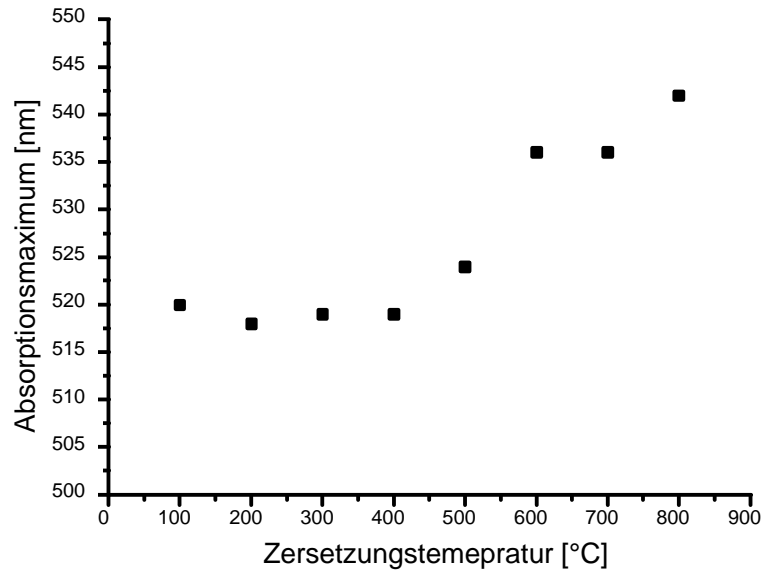
**ABBILDUNG 96: ABSORPTIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - VORGETEMPERT- FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**

In Tabelle 7 sind die erhaltenen Absorptionsmaxima zusammengefaßt.

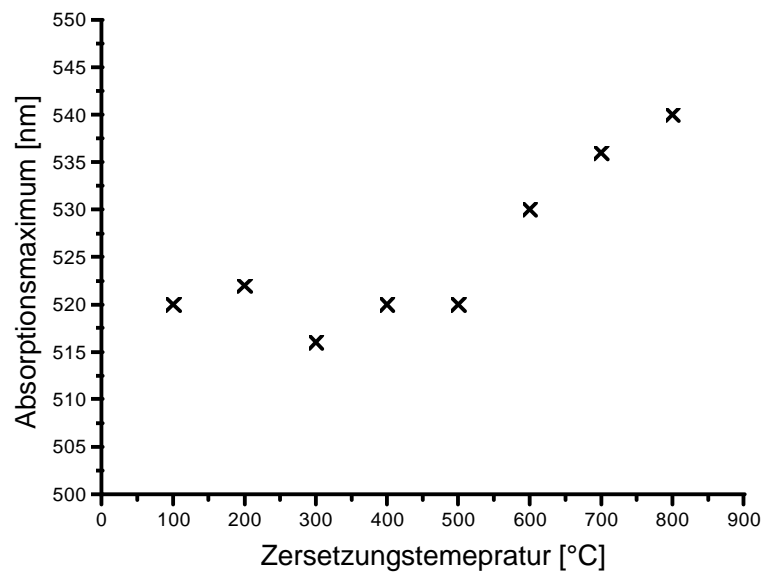
**TABELLE 7: ABSORPTIONSMAXIMA GETEMPERT IN TRANSMISSION**

Zersetzungstemperatur [°C]	25 V	40 V	50 V	60 V	70 V
100	520	526	522	520	520
200	518	528	519	524	522
300	519	526	519	520	516
400	519	522	519	521	520
500	524	524	519	524	520
600	536	540	527	534	530
700	536	540	529	535	536
800	542	544	536	538	540

Die Absorptionsmaxima sind, wie auch bei den vorangegangenen Untersuchungen, keine Funktion der Porengröße. Die genaue Auswertung der Maxima als Funktion der Zersetzungstemperatur zeigt jedoch einen gegenüber den Versuchen an nicht vorgetemperten Membranen veränderten Verlauf (Abbildung 97 und 98).



**ABBILDUNG 97: ABSORPTIONSMAXIMA ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR - GETEMPERT - 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

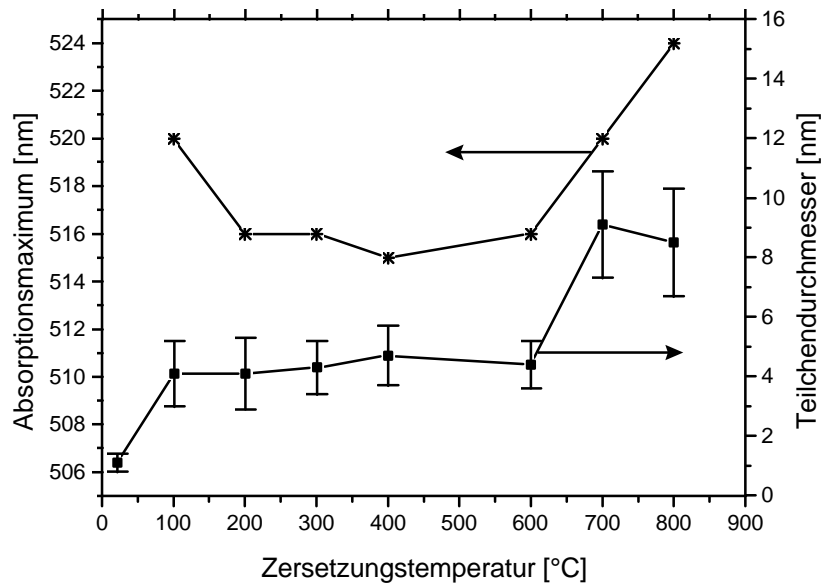


**ABBILDUNG 98: ABSORPTIONSMAXIMA ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR - GETEMPERT - 70 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

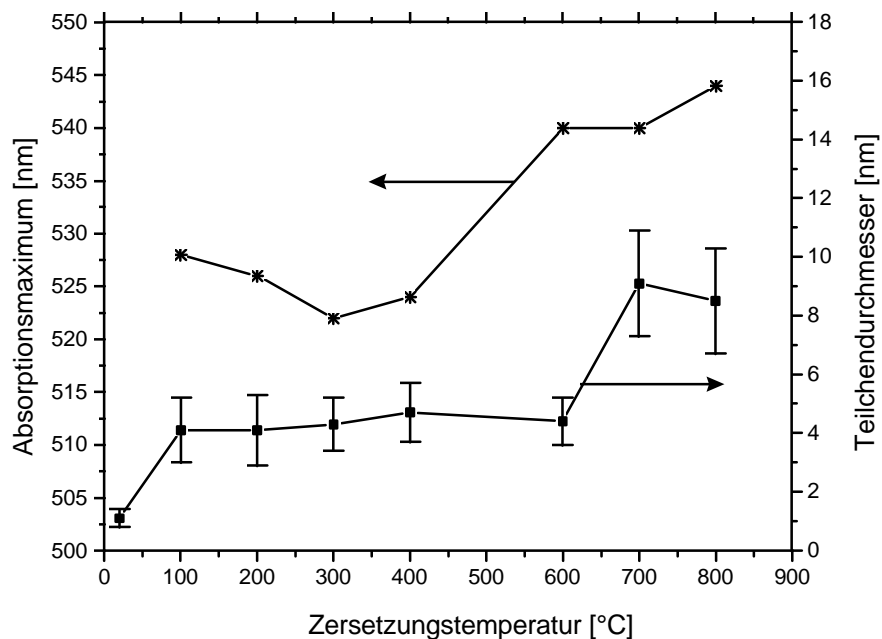
Im Vergleich zu den nicht vorgetemperten Membranen kommt es zwischen 100 °C und 500 °C nur bei den 40 V und 50 V Proben zu einer schwachen hypsochromen Verschiebung der Absorption, die von einer starken Blauverschiebung ab 500 °C gefolgt wird.

### 3.2.3.3 Auswertung der Transmissionsmessungen

Die Auswertung der Transmissionsmessungen erfolgt in Korrelation mit den HRTEM-Messungen. Abbildung 99 zeigt diesen Vergleich für eine zuvor nicht und Abbildung 100 für eine zuvor getemperte 40 V-Schicht.



**ABBILDUNG 99: VERGLEICH DER PLASMONENRESONANZABSORPTION UND DER TEILCHENGRÖÖE FÜR EINE UNGETEMPERTE 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**



**ABBILDUNG 100: VERGLEICH DER PLASMONENRESONANZABSORPTION UND DER TEILCHENGRÖÖE FÜR EINE GETEMPERTE 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Die Abnahme des Absorptionsmaximums zwischen 100 und 500 °C kann nicht durch die Kolloidgröße erklärt werden, da eine Verkleinerung einmal gebildeter Kolloide

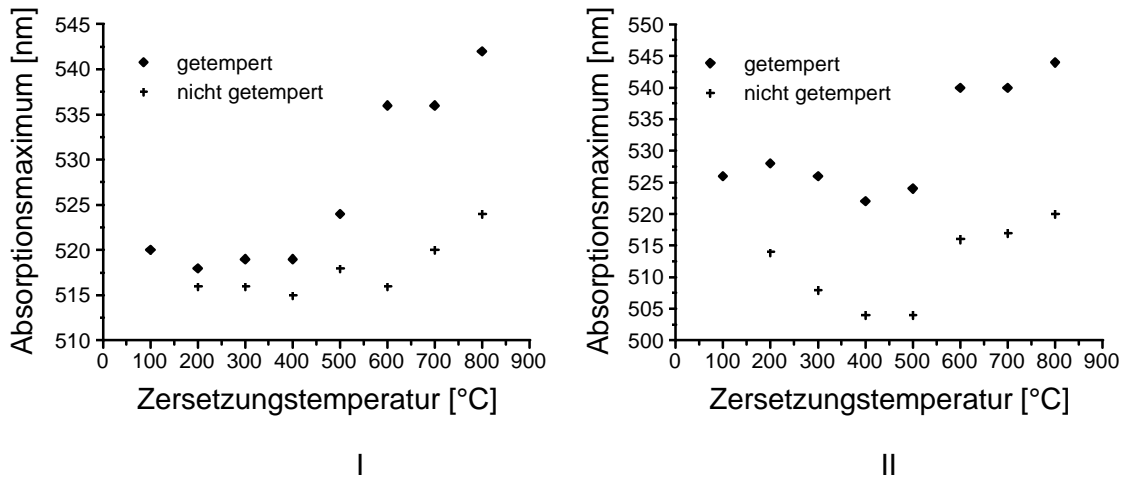
nicht möglich ist. Die Ursache dieser Blauverschiebung kann ein Verlust polarer Gruppen (vom Typ Al-OH) an der Membranoberfläche, verbunden mit einer verringerten Polarisierbarkeit sein. Nach Gleichung 34 führt dies zu einer hypsochromen Verschiebung in der Absorption. Die sich anschließende bathochrome Verschiebung ab 600 °C, wird verursacht durch das Teilchenwachstum. Im Falle ungetemperter Schichten führt dies zu einem Maximum bei 536 nm ± 4 nm. Durch die Vorbehandlung der Aluminiumoxidmembranen kommt es zu einer Erhöhung des Brechungsindex von ca. 1,4 auf 1,7<sup>26</sup>, verbunden mit einem Absorptionsmaximum von 545 ± 5 nm. Tabelle 8 zeigt die Transmissionsmaxima aller Proben im Vergleich.

**TABELLE 8: ABSORPTIONSMAXIMA, GETEMPERT UND UNGETEMPERT IN TRANSMISSION**

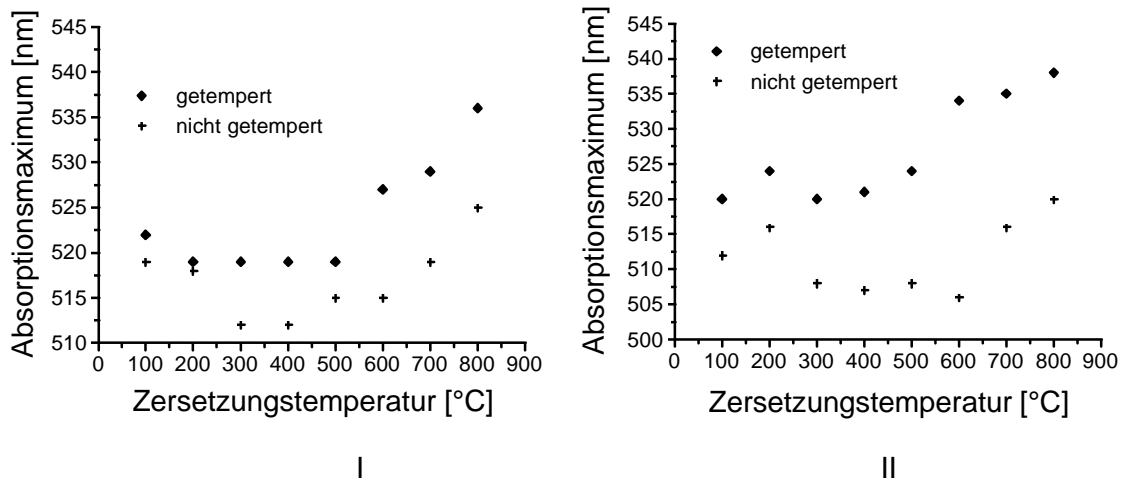
T [°C]	25 V		40 V		50 V		60 V		70 V	
	Abs <sub>Max</sub> [nm]		Abs <sub>Max</sub> [nm]		Abs <sub>Max</sub> [nm]		Abs <sub>Max</sub> [nm]		Abs <sub>Max</sub> [nm]	
	unget	get	unget	get	unget	get	unget	get	unget	get
100	520	520	--	526	519	522	512	520	520	520
200	516	518	514	528	518	519	516	524	522	522
300	516	519	508	526	512	519	508	520	519	516
400	515	519	504	522	512	519	507	521	516	520
500	518	524	504	524	515	519	508	524	515	520
600	516	536	516	540	515	527	506	534	522	530
700	520	536	517	540	519	529	516	535	522	536
800	524	542	520	544	525	536	520	538	538	540

Die Abbildungen 101 bis 103 zeigen, daß die Absorptionsmaxima stark bathochrom verschoben sind.

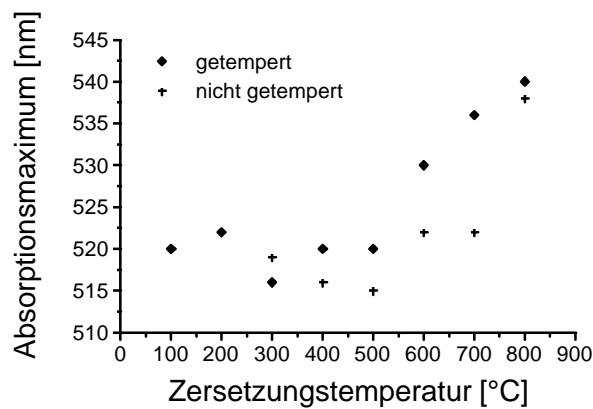
<sup>26</sup>: Diese Werte wurden durch Immersionsversuche bestimmt.



**ABBILDUNG 101: VERGLEICH DER ABSORPTIONSMAXIMA GETEMPert - UNGETEMPert I: 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - II: 40 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**



**ABBILDUNG 102: VERGLEICH DER ABSORPTIONSMAXIMA GETEMPert - UNGETEMPert I: 50 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - II: 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**



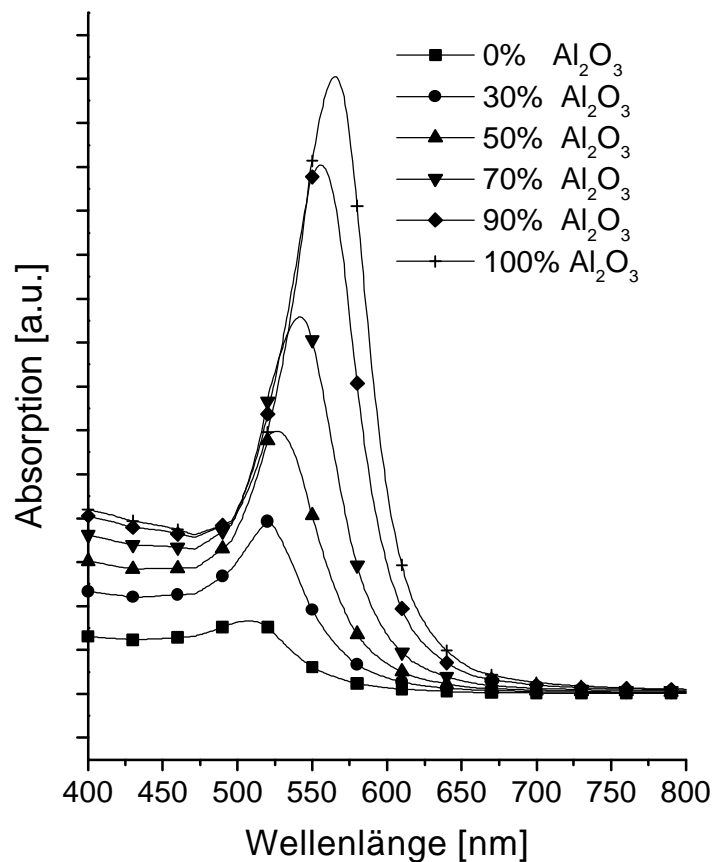
**ABBILDUNG 103 VERGLEICH DER ABSORPTIONSMAXIMA GETEMPert - UNGETEMPert 70 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Die Absorptionsmaxima weichen z.T. um über 20 nm voneinander ab. Diese Abweichung nimmt bei Erhöhung der Zersetzungstemperatur und Verkleinerung des Porendurchmessers zu. Der Einfluß der Matrix auf die Lage der Plasmonenresonanz ist bei kleineren Poren und größeren Teilchen (hohe Zersetzungstemperatur) erwartungsgemäß stärker, da Luft in zunehmendem Maße durch Aluminiumoxid als direkte Umgebung ersetzt wird.

**Die Ursache für die hypsochrome Verschiebung der Absorption im Bereich von 100 °C bis ca. 500 °C ist wahrscheinlich durch eine verringerte Polarisierbarkeit der Membranoberfläche bedingt. Diese Veränderung der dielektrischen Umgebung auf mikroskopischer Ebene führt zur kurzwelligen Absorption. Bei weiterer Temperaturerhöhung kommt es zu einer Rotverschiebung in der Absorption, die Folge einer diffusiven Teilchenkoaleszenz nahe am Schmelzpunkt ist. Durch Vergrößerung der Kolloide von ca. 5 nm auf 12 nm kommt es im Mittel zu einer nur geringen bathochromen Verschiebung bei ungetemperten Proben von ca. +10 nm. Demgegenüber zeigen bei 1000 °C vorgetemperte Komposite eine Rotverschiebung um durchschnittlich 20 nm. Diese wird durch die infolge der Bildung von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  stark erhöhten Dielektrizitätskonstanten der Matrix verursacht.**

### 3.2.4 Einfluß der Porosität auf die Plasmonenresonanz

Der Einfluß der Porosität auf die Lage der Plasmonenresonanz wird durch Simulation der optischen Spektren bestimmt. Diese basiert auf der Effektivmedientheorie nach Maxwell-Garnett [120 - 122]. Ausgehend von der quasi-statischen Näherung (ausschließlich Dipolanregungen) wird in den Effektivmedientheorien aus den dielektrischen Funktionen der Metallkolloide und der umgebenden Matrix eine effektive dielektrische Funktion errechnet. Diese schließt den Anteil (über den Füllfaktor), die Verteilung (anhängig von der jeweiligen Theorie) sowie die Form (über den Depolarisationsfaktor) der Kolloide in der Matrix ein. Aus dem inhomogenen Komposit werden also zunächst die Eigenschaften eines fiktiven homogenen Materials und im Anschluß die optischen Spektren berechnet. Ausgehend von einem effektiven Medium, welches aus Vakuum (Luft), Aluminiumoxid ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) und Goldkolloiden besteht, wird eine gemittelte dielektrische Umgebung errechnet. Abbildung 104 zeigt die auf dieser Grundlage berechneten optischen Spektren für eine mittlere Teilchengröße von 5 nm.



**ABBILDUNG 104: SIMULIERTE OPTISCHE SPEKTREN ALS FUNKTION DER POROSITÄT**



Durch Erhöhung des Aluminiumoxidanteils an der Umgebung (= Verringerung der Porosität) wird die Plasmonenresonanz bathochrom verschoben.

In Tabelle 9 sind die Maxima aufgelistet.

**TABELLE 9: PLASMONENRESONANZ IN ABHÄNGIGKEIT VON DER POROSITÄT**

<b>Anteil <math>\alpha</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [%]</b>	<b>Plasmonenresonanz [nm]</b>
0	507
30	520
50	526
70	542
90	556
100	565

Der experimentell bestimmte mittlere Wert für die Plasmonenresonanz der 5 nm Goldkolloide in getemperten Aluminiumoxid beträgt  $521 \pm 3$  nm. Dies entspricht einer Porosität zwischen 30 % und 50 %. Die experimentell durch die Elektronenmikroskopie bestimmten Werte liegen zwischen 20 % und 40 %. Das zugrunde liegende einfache Modell kann nur zum Teil die reale Struktur der Komposite beschreiben. So bleiben insbesondere Teilchenform, -anordnung und -verteilung unberücksichtigt. Ebenso werden höhere Multipolanregungen nicht erfaßt.

Bei den getemperten Membranen ist zwischen 100 °C und 500 °C partiell eine Blauverschiebung der Absorption zu beobachten. Durch das Teilchenwachstum ab 600 °C kommt es bei ungetemperten Membranen nur zu einer insgesamt schwachen bathochromen Verschiebung der Plasmonenresonanzabsorption. Demgegenüber führt der Synergismus aus vorangegangener Phasenumwandlung des Aluminiumoxids und Koaleszenz der Partikel bei vorgetemperten Schichten zu einer deutlichen Rotverschiebung bei hohen Temperaturen.

Der Einfluß der Matrix nimmt dabei mit abnehmendem Porendurchmesser und zunehmender Zersetzungstemperatur (= Bildung größerer Kolloide) erwartungsgemäß zu.

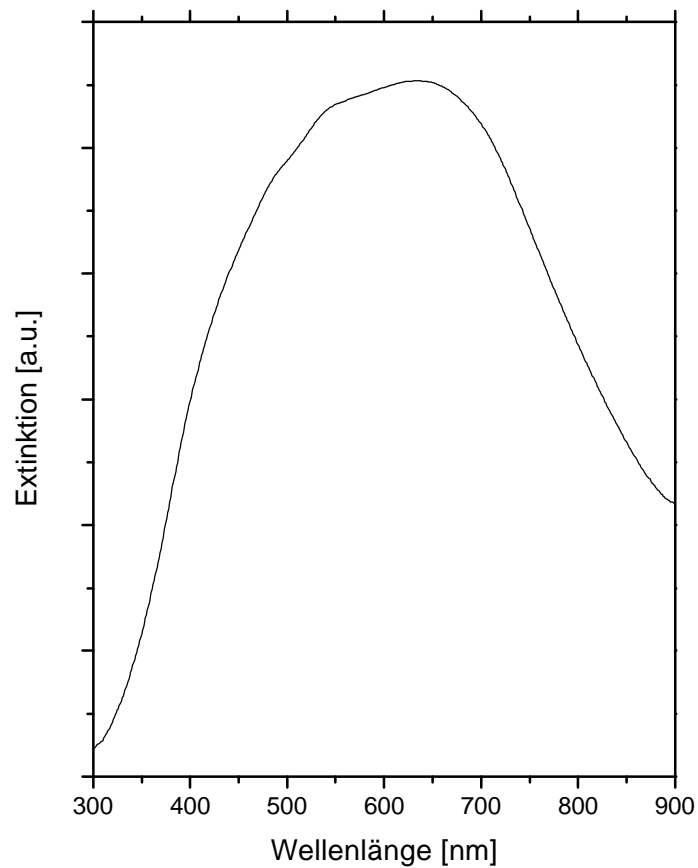
Die Lage der Plasmonenresonanz kann nur begrenzt ein einfaches Modell einer gemittelten effektiven Umgebung beschrieben werden.

### 3.2.5 UV-VIS-Reflexionsmessungen

Die optische Charakterisierung in Reflexion erfolgt durch eine Einstrahlungsmessung im Winkel von  $80^\circ$  zur Probenoberfläche. Die diffuse Reflexion wird mit einer Ulbricht-Kugel gegen  $\text{BaSO}_4$  als Referenz detektiert.

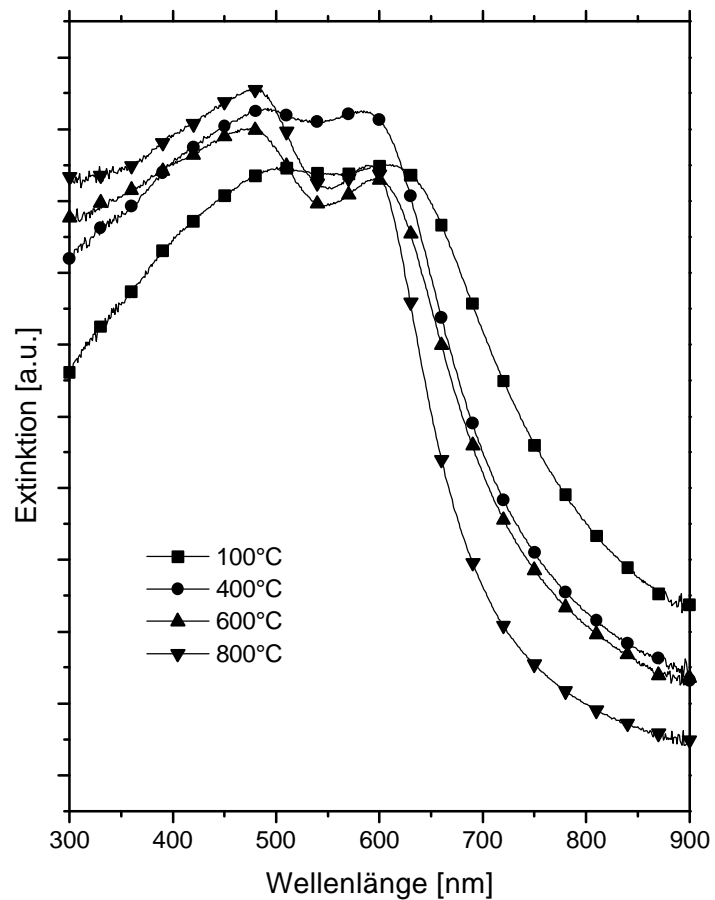
### 3.2.5.1 Ungetempertes Aluminiumoxid

Auch in Reflexion zeigen die clustergefüllten Membranen keine signifikanten Absorptionen, wie Abbildung 105 belegt.

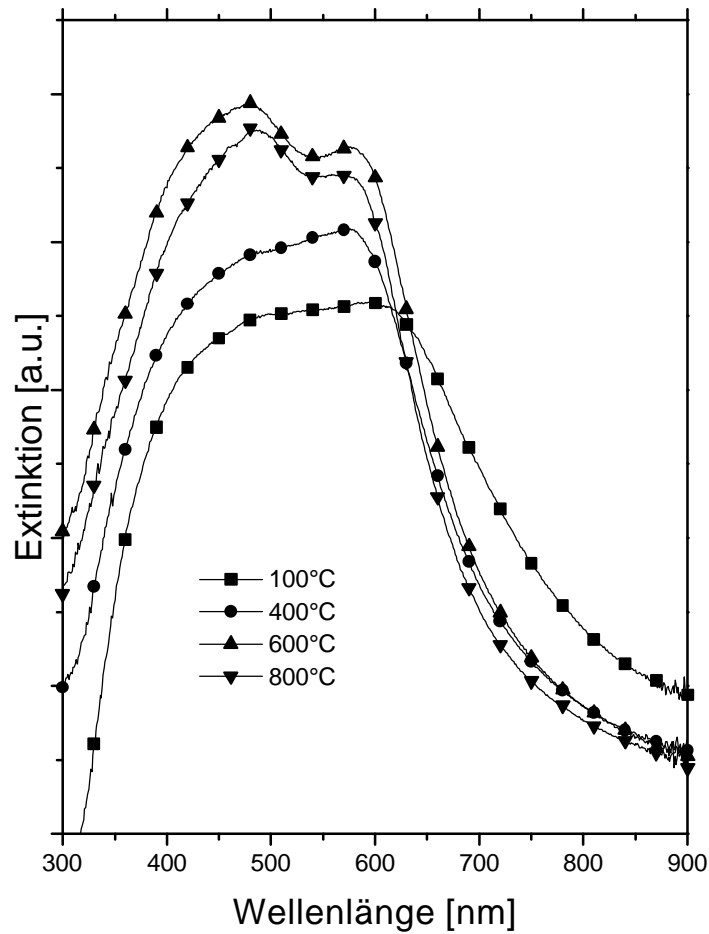


**ABBILDUNG 105: REFLEXIONSSPEKTRUM EINER  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -GEFÜLLTEN 60 V-MEMBRAN**

Nach Temperung der Proben sind in den Spektren deutliche Absorptionsbanden, wie die Abbildungen 106 und 107 beispielhaft für eine 25 V- und eine 50 V-Membran zeigen, zu erkennen.



**ABBILDUNG 106: REFLEXIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - NICHT VORGETEMPERT- FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**



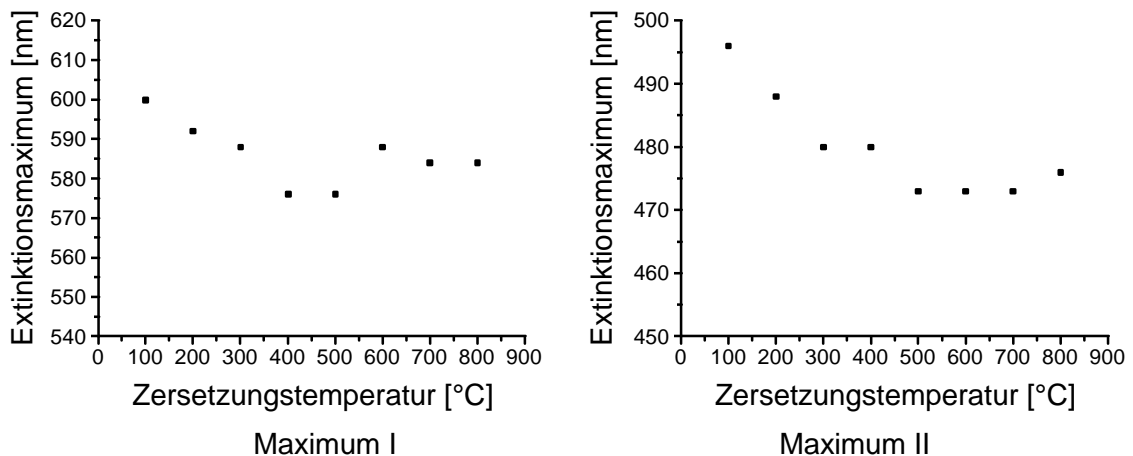
**ABBILDUNG 107: REFLEXIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 50 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - NICHT VORGETEMPERT- FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**

Die Spektren zeigen z.T. zwei Extinktionsmaxima, die in den Transmissionsspektren nicht vorhanden waren. In Tabelle 10 sind die erhaltenen Extinktionsmaxima zusammengefaßt.

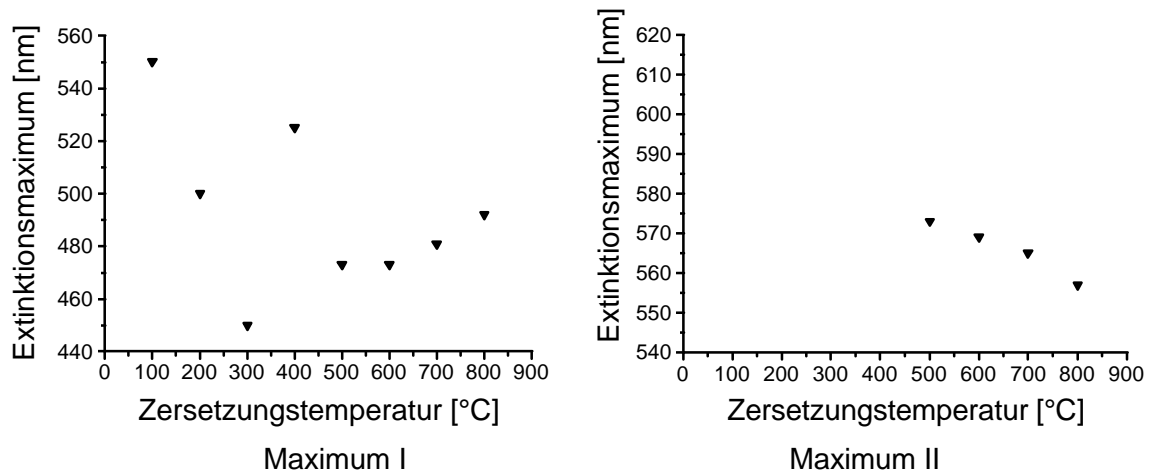
**TABELLE 10: EXTINKTIONSMAXIMA UNGETEMPERT IN REFLEXION**

Zersetzungstemperatur [°C]	25 V		50 V		70 V	
100	496	600	550	---	488	588
200	488	592	500	---	---	576
300	480	588	450	---	---	571
400	480	576	525	---	---	569
500	473	576	473	573	---	569
600	473	588	473	569	---	576
700	473	584	481	565	---	---
800	476	584	492	557	---	569

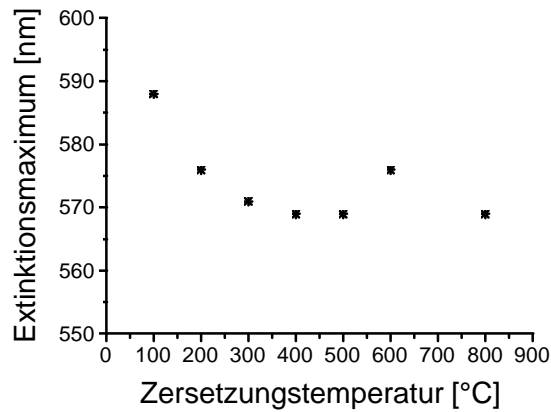
Nur für die 25 V-Aluminiumoxidmembran sind für alle Zersetzungstemperaturen zwei Maxima zu erkennen. Für alle weiteren Proben ist mit zunehmender Porengröße zunächst nur eine breite Extinktion zu erkennen. Mit steigender Temperatur treten jedoch wieder zwei Maxima auf. Die Abbildungen 108 bis 110 zeigen die Lage der Extinktionsmaxima als Funktion der Zersetzungstemperatur.



**ABBILDUNG 108: EXTINKTIONSMAXIMA ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR - NICHT GETEMPERT - 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**



**ABBILDUNG 109: EXTINKTIONSMAXIMA ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR - NICHT GETEMPERT - 50 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

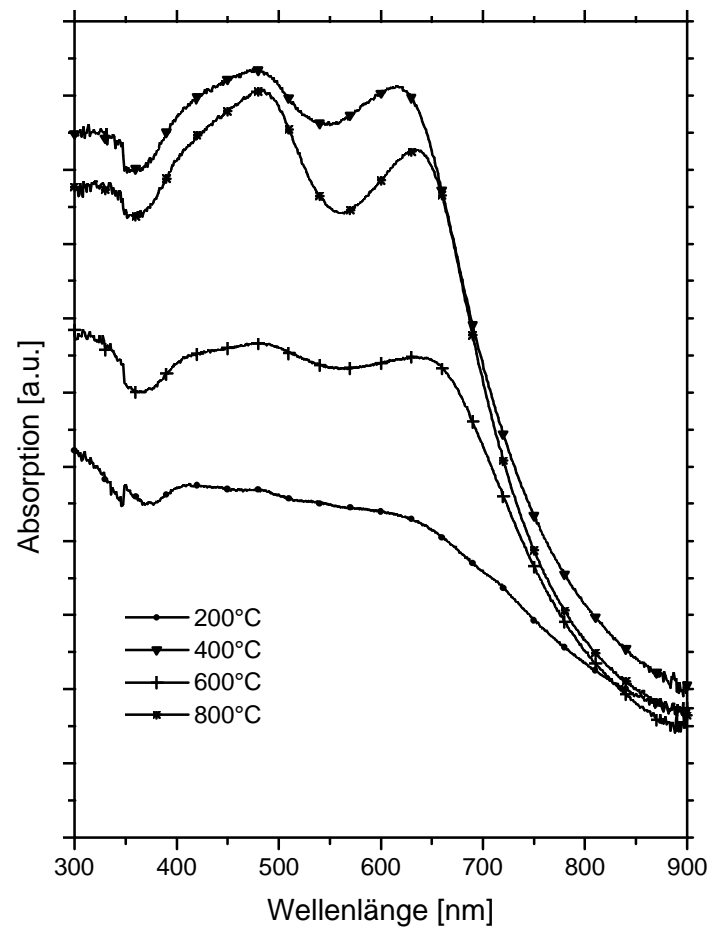


**ABBILDUNG 110: EXTINKTIONSMAXIMA ALS FUNKTION DER ZERSETZUNGSTEMPERATUR - NICHT GETEMPERT - 70 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

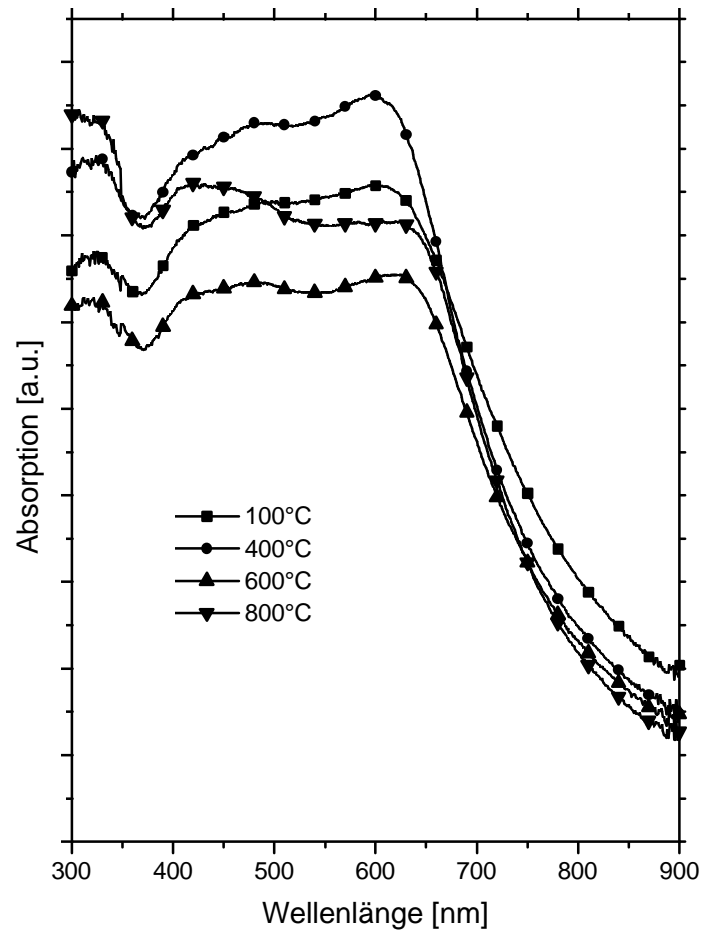
Auch die Reflexionsmessungen an den ungetemperten Aluminiumoxidmembranen zeigen die hypsochrome Verschiebung im Bereich zwischen 100 °C und 500 °C. Eine auf dem Teilchenwachstum beruhende Rotverschiebung ist jedoch nicht zu erkennen. Vielmehr kommt es bei höheren Zersetzungstemperaturen und kleineren Porenradien zur Ausbildung von zwei Extinktionsmaxima.

## 3.2.5.2 Getempertes Aluminiumoxid

Die Abbildungen 111 und 112 zeigen beispielhaft die erhaltenen Spektren für eine 25 V- und 70 V-Membran.



**ABBILDUNG 111: REFLEXIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - VORGETEMPERT- FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**



**ABBILDUNG 112: REFLEXIONSSPEKTREN KOLLOIDHALTIGER 50 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN - VORGETEMPERT- FÜR VERSCHIEDENE ZERSETZUNGSTEMPERATUREN**

Alle Spektren zeigen andeutungsweise zwei Plasmonenresonanzabsorptionen. Die Abhängigkeit von Temperatur und Porengröße ist identisch mit denen nicht getemperter Proben.



In Tabelle 11 sind die erhaltenen Absorptionsmaxima zusammengefaßt.

**TABELLE 11: ABSORPTIONSMAXIMA GETEMPERT IN REFLEXION**

T [°C]	25 V		40 V		50 V		60 V		70 V	
	100	480	620		550		600		607	
200	--	--	458	600		615		623		573
300	476	607	473	588		600		582		584
400	473	615	481	--		596		584		590
500	461	611	450	611		596		608		584
600	480	615	465	627	477	608		608		588
700	442	642	465	--	461	603	408	619		619
800	480	630	470	611	450	580	407	619	400	630

Die Absorptionsmaxima lassen keinen direkten Bezug zur Zersetzungstemperatur erkennen.

### 3.2.5.3 Auswertung der Reflexionsmessungen

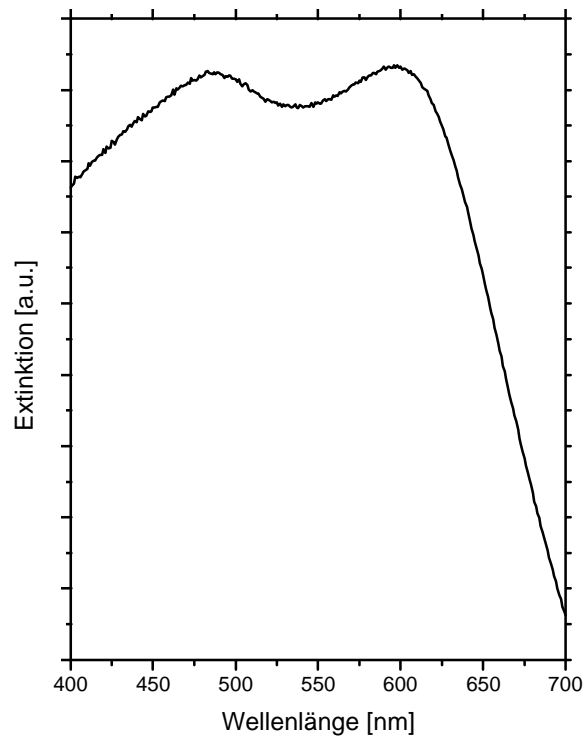
Im Gegensatz zu den Transmissionsmessungen zeigen die Spektren, die in Reflexion aufgenommen wurden, zwei Maxima. Deren Ursache kann

- ◆ die Lichtstreuung an der Aluminiumoxidoberfläche
- ◆ die geometrische Anordnung der Kolloide

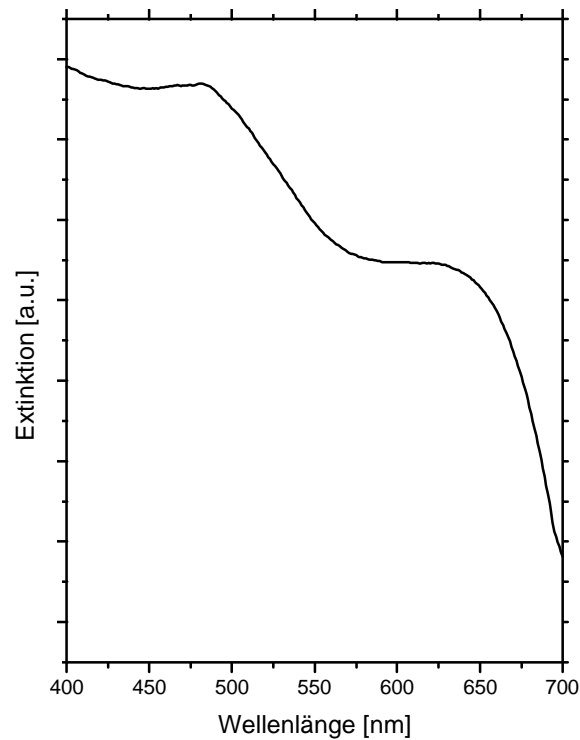
sein [154].

#### 3.2.5.3.1 Lichtstreuung an der Aluminiumoxidoberfläche

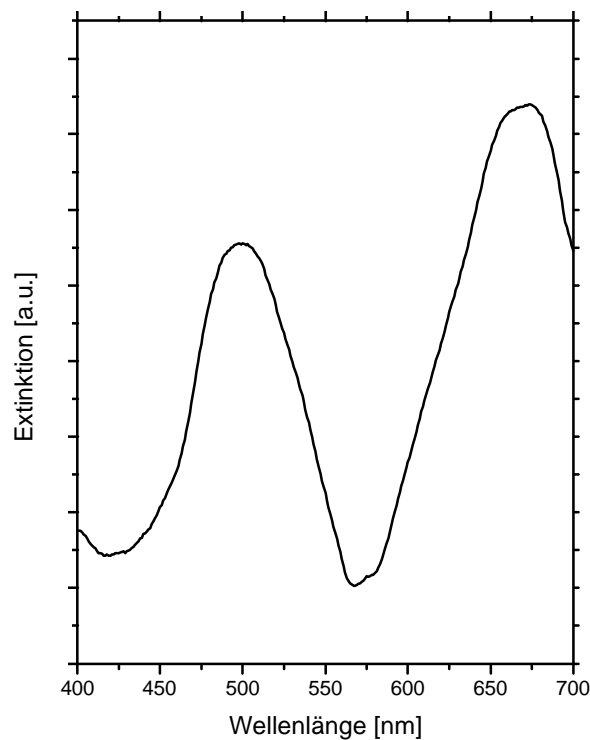
Die Lichtstreuung kann durch das Einbetten der Probe in eine Flüssigkeit gleichen Brechungsindex (Immersion) verhindert werden. Danach sollte der Streupeak nicht mehr zu beobachten sein. Die Abbildungen 113 bis 115 zeigen die Reflexionsspektren einer ungetemperten, kolloidgefüllten 25 V-Membran (Zersetzungstemperatur 300 °C) mit Luft gefüllten Poren, sowie nach Immersion in Hexan und Toluol.



**ABBILDUNG 113: REFLEXIONSSPEKTREN EINER UNGETEMPerten, KOLLOIDGEFÜLLTEN 25 V-MEMBRAN (ZERSETZUNGSTEMPERATUR 300 °C) - LUFT GEFÜLLTE POREN**



**ABBILDUNG 114: REFLEXIONSSPEKTREN EINER UNGETEMPerten, KOLLOIDGEFÜLLTEN 25 V-MEMBRAN (ZERSETZUNGSTEMPERATUR 300 °C) - HEXAN GEFÜLLTE POREN**

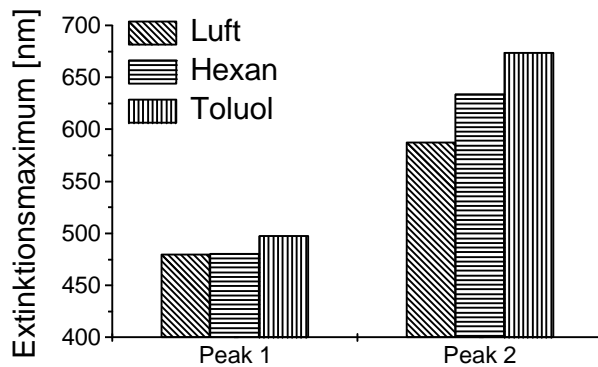


**ABBILDUNG 115: REFLEXIONSSPEKTREN EINER UNGETEMPerten, KOLLOIDGEFÜLLTEN 25 V-MEMBRAN (ZERSETZUNGSTEMPERATUR 300 °C) - TOLUOL GEFÜLLTE POREN**

Der Ersatz der Luft ( $n_{20}^D = 1$ ) durch Hexan<sup>27</sup> ( $n_{20}^D = 1,3769$ ) führt zu einer Verschiebung der Peaklagen im Spektrum. Das Füllen der Probe mit Toluol ( $n_{20}^D = 1,4978$ ), dessen Brechungsindex dem des Aluminiumoxids mit  $n_{20}^D = 1,45$  in etwa entspricht (vgl. „3.2.3.3 Auswertung der Transmissionsmessungen“), verstärkt die bathochrome Verschiebung. Zudem sollte die Streuung durch die Füllung zurückgehen und der eventuell vorhandene Streulichtpeak schwächer werden. Dennoch sind eindeutig zwei Maxima zu erkennen, deren Intensität mit steigendem Brechungsindex der Füllung zunimmt. Die Lichtstreuung, die sich demnach als Drift in der Grundlinie zeigt, ist nach Füllung mit Toluol nicht mehr zu beobachten.

<sup>27</sup>: Der hohe Dampfdruck von Hexan führt zu einer Veränderung der Probe im Verlauf der Messung.

Abbildung 116 zeigt die Veränderung der Maxima.



**TABELLE 12: MAXIMA DER IMMERSIONSMESSUNG**

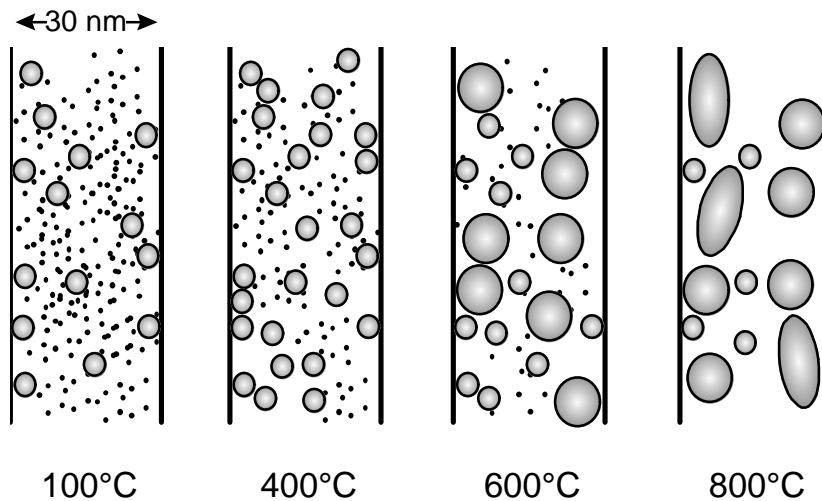
Peak	Maximum [nm]		
	Luft	Hexan	Toluol
1	480	481	498
2	588	634	674

**ABBILDUNG 116: MAXIMA DER IMMERSIONSMESSUNG**

Die Plasmonenresonanzen erfahren durch die Füllung eine Rotverschiebung (Werte in Tabelle 12). Dies beruht auf der Erhöhung der Dielektrizitätskonstanten des die Goldkolloide umgebenden Mediums. Eine Erklärung für das Auftreten zweier Maxima kann daher nicht durch die Lichtstreuung, sondern nur durch die geometrische Anordnung der Kolloide gegeben werden.

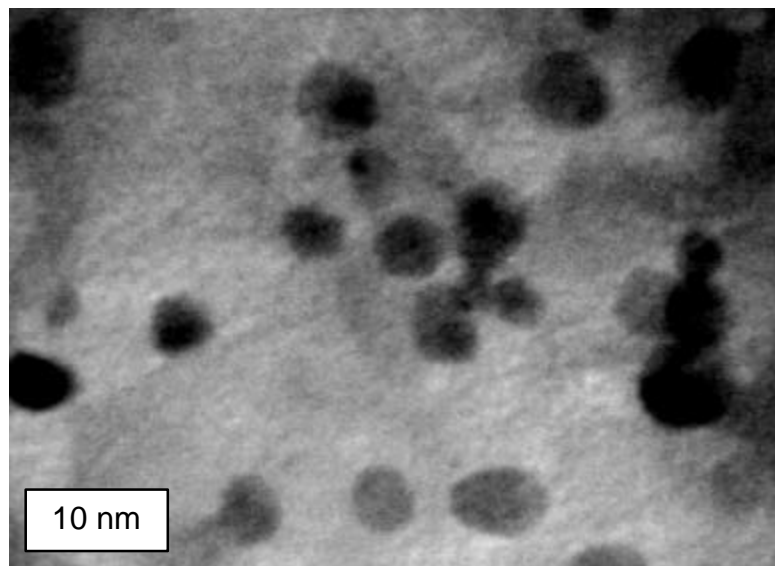
### 3.2.5.3.2 Geometrische Anordnung der Kolloide

Das kurzwellige Maximum in den Reflexionsmessungen wird durch isolierte, nahezu sphärische Partikel verursacht. Die niederenergetische Resonanz kann zum einen durch kurze drahtartige Anordnungen in der Schicht, zum anderen auch durch ellipsoide Partikel verursacht werden. Abbildung 117 zeigt maßstabsgetreu den Verlauf der thermischen Clusterersetzung für eine 25 V-Membran.



**ABBILDUNG 117: SCHEMA DER KOLLOIDBILDUNG IN EINER 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

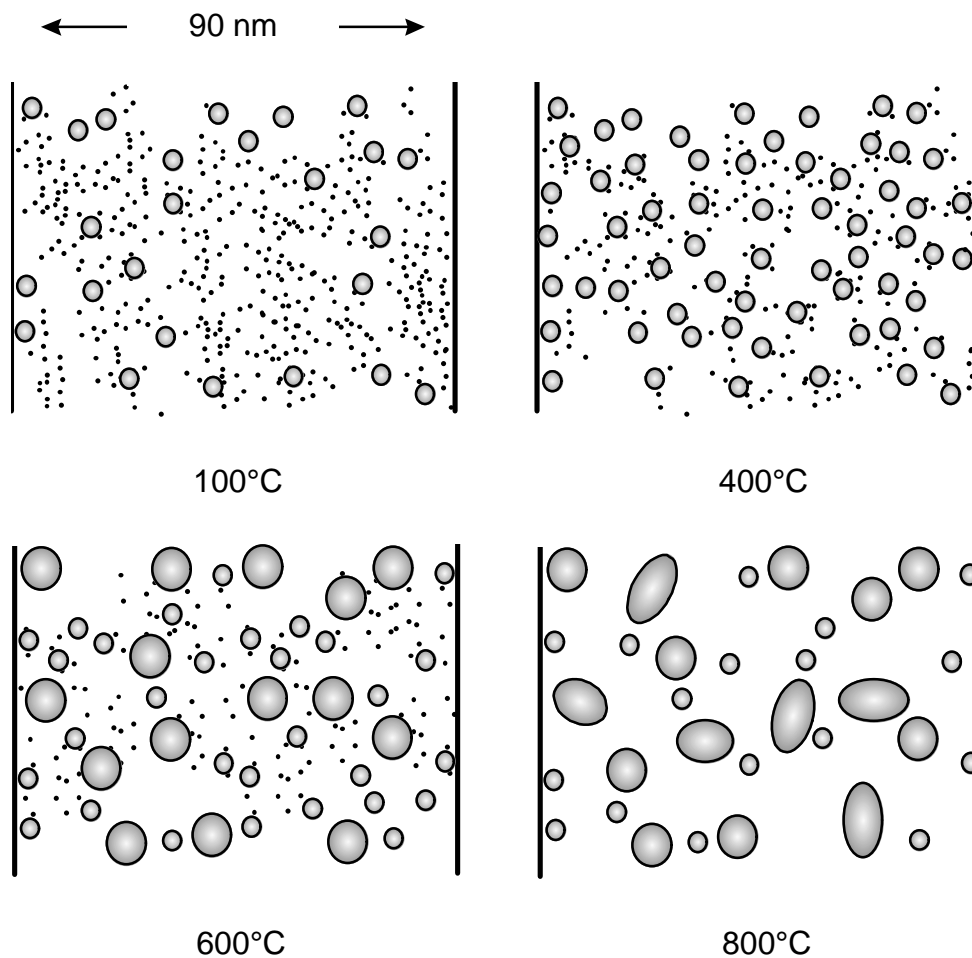
Mit steigender Temperatur kommt es zur Bildung erster Kolloide, z.T. auch einzelner Kolloidpaare. Insgesamt sind in den Spektren bis ca. 200 °C nahezu nur breite Maxima zuerkennen. Ab 400 °C kommt es zur verstärkten Bildung von Kolloiden (dies belegt auch die DSC-Untersuchung), welche in der kleinen Pore häufig kurze drahtartige Strukturen bevorzugt in Richtung entlang der Porenwand und damit in Richtung der Porenachse bilden (vgl. Abbildung 118). Die Reflexionsspektren zeigen zwei ausgeprägte Maxima.



**ABBILDUNG 118: HRTEM-BILD EINER KOLLOIDHALTIGEN 25 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - ZERSETZUNG BEI 200 °C**

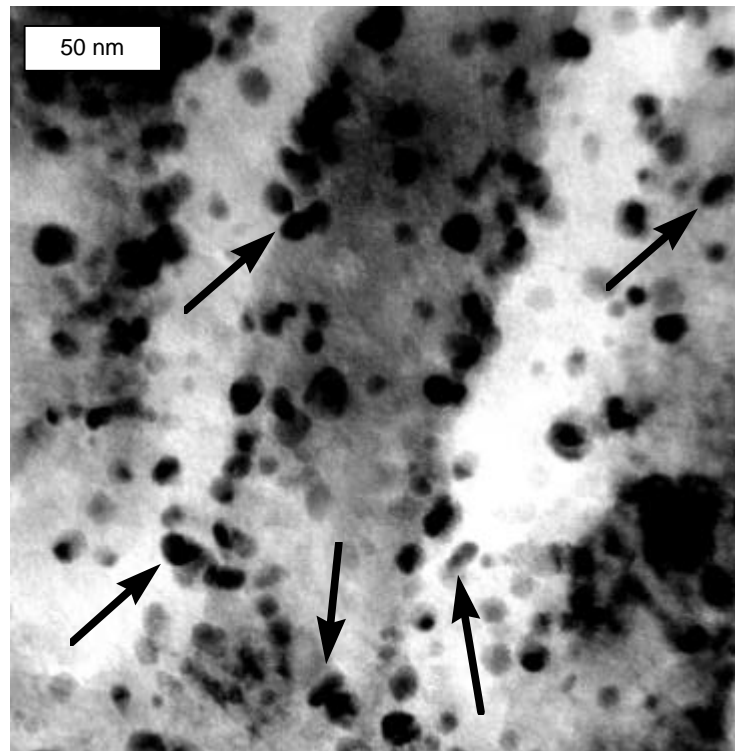
Weitere Erhöhung der Temperatur führt zur Bildung größerer nicht mehr ausschließlich sphärischer Partikel. Die nun vorhandenen kolloidalen Teilchen führen wiederum zu einer zweiten Resonanz entlang der großen Ellipsenachse, deren Lage von der Partikelform und -größe bestimmt wird.

Die Vergrößerung des Porendurchmessers führt zur Bildung zunehmend isolierter Kolloide, so daß die Intensität der zweiten Resonanzabsorption zurückgeht. Erst bei hohen Temperaturen führt die Bildung ellipsoider Partikel zum Auftreten eines zweiten Absorptionsmaximums. Abbildung 119 zeigt diesen Verlauf für eine 70 V-Aluminiumoxidmembran.



**ABBILDUNG 119: SCHEMA DER KOLLOIDBILDUNG IN EINER 70 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Abbildung 120 zeigt das Bild eines bei 800 °C erzeugten Komposits mit überwiegend ellipsoiden Kolloiden (siehe Pfeile).



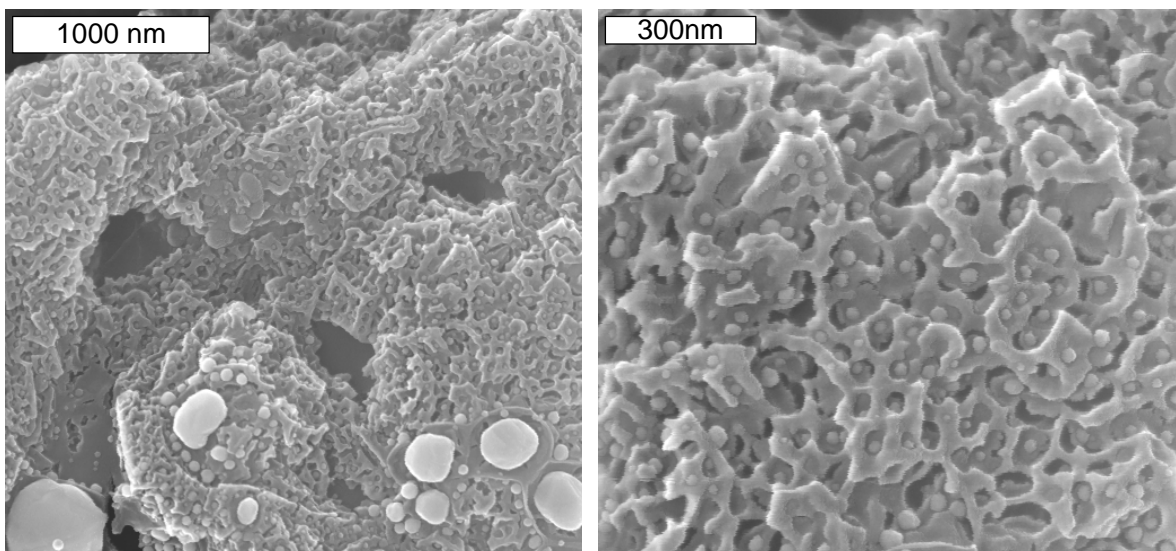
**ABBILDUNG 120: HRTEM-BILD EINER KOLLOIDHALTIGEN 60 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN - ZERSETZUNG BEI 800 °C**

Die geometrische Anordnung der Kolloide, bzw. auch die Bildung ellipsoider Teilchen kann die beobachteten Reflexionsspektren erklären. Die Ursache dafür, daß in Transmission jedoch nur ein Maximum zu beobachten ist, bleibt an dieser Stelle ungeklärt, muß jedoch ursächlich mit der Anisotropie der Matrix verbunden sein, da es zahlreiche Beispiele für die Anregung zweier Plasmonenresonanzen bei anisotropen Partikeln gibt [155 - 159]. Spekulationen über einen Wellenleitereffekt des porösen Aluminiumoxids [154], der an geordneten porösen Schichten beobachtet wurde [160], können experimentell bislang weder bestätigt noch widerlegt werden.

Reflexionsmessungen an zuvor nicht getemperten Aluminiumoxidmembranen zeigen ebenfalls eine hypsochrome Verschiebung. Alle Reflexionsmessungen zeigen bei Proben mit kleinem Porendurchmesser bzw. bei hohen Zersetzungstemperaturen zwei Resonanzabsorptionen. Diese sind bei niedriger Temperatur auf kurze drahtartige Kolloidanordnungen und bei hohen Temperaturen auf ellipsoide Partikel zurückzuführen. Dies wird durch Immersionsversuche bestätigt. Durch die starke Anisotropie der Aluminiumoxidmembranen kommt es zu einer teilweisen Ausrichtung dieser Strukturen entlang der Porenachse, so daß erst die Reflexionsmessungen zwei Maxima erkennen lassen.

### 3.2.6 Optische Untersuchung porös beschichteter Keramik

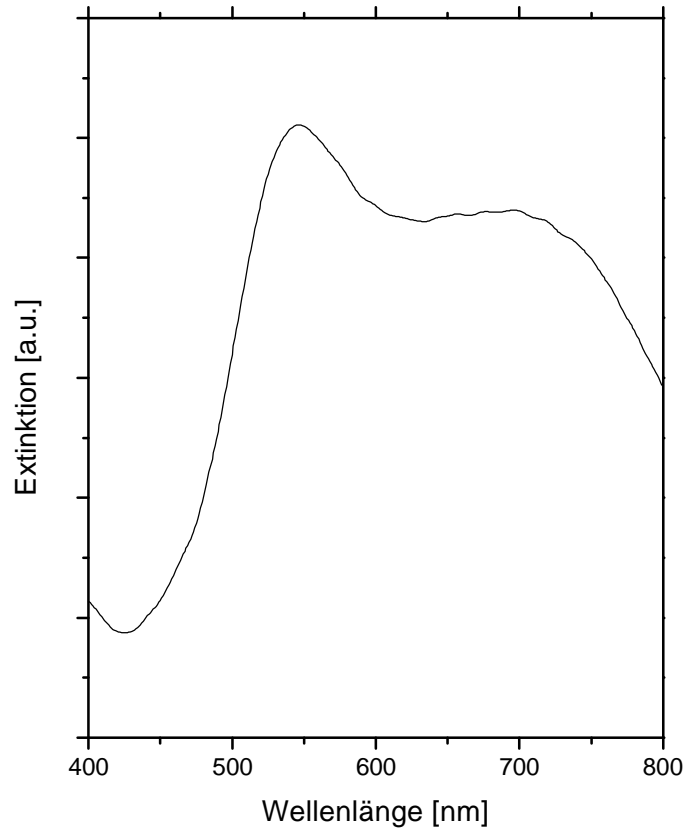
Durch Beschichtung (beliebiger) Substrate mit Aluminium und anschließender anodischer Oxidation können poröse Oberflächen erzeugt werden. Eine ca. 500 nm dicke Aluminiumschicht auf einem Träger aus  $\alpha$ -Aluminiumoxid kann so durch anodische Oxidation bei 40 V in 4 prozentiger Oxalsäure in eine poröse Aluminiumoxidschicht umgewandelt werden. Nach Tauchinduktion von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  und Thermolyse bei 200 °C zeigt das REM-Bild Poren, in denen 25 nm große Goldkolloide zu erkennen sind (Abbildung 121).



**ABBILDUNG 121: REM-BILD DER KOLLIDHALTIGEN, PORÖSEN OXIDSCHICHT**

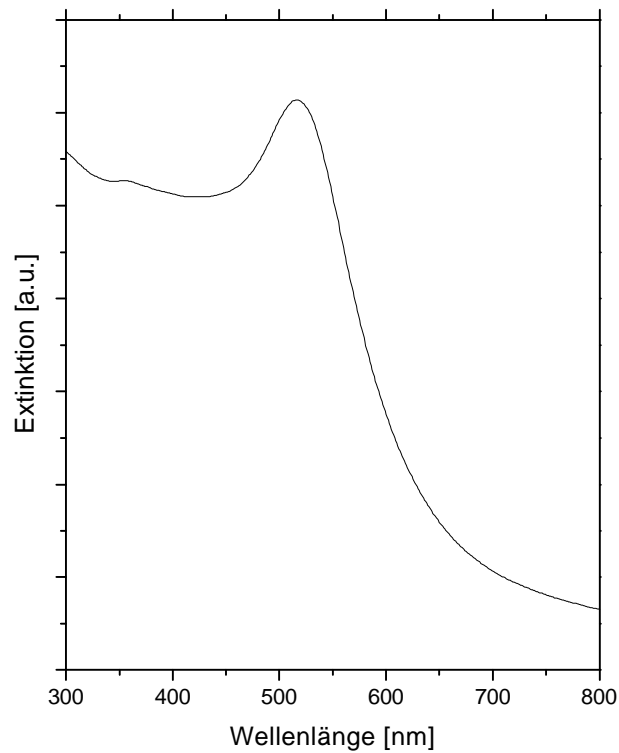
Die optische Charakterisierung in Abbildung 122 zeigt zwei Plasmonenresonanzen bei 546 nm und 688 nm.





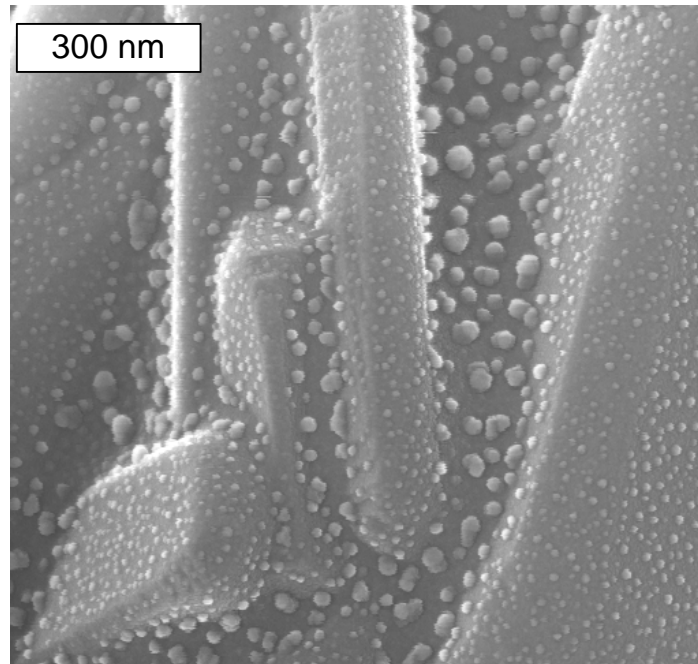
**ABBILDUNG 122: REFLEXIONSSPEKTRUM DER KOLLOIDHALTIGEN PORÖSEN OXIDSCHICHT**

Die Oberfläche der Keramik besitzt eine mikroskopische Rauigkeit, die durch Flächen beliebiger Orientierung hervorgerufen wird. Die auf der Anisotropie der Aluminiumoxidporen beruhenden optischen Eigenschaften werden z.T. aufgehoben. Die Keramik erscheint im Gegensatz zu den kräftig roten Aluminiumoxidmembranen purpur. Dies ist Folge einer simultanen Anregung der Plasmonenresonanzen entlang der Drahtachse und quer dazu. Demgegenüber zeigt eine nicht mit der porösen Schicht versehene Aluminiumoxidkeramik nach Beschichten mit Clustern und Thermolyse unter identischen Bedingungen nur ein Maximum in der Reflexion bei 512 nm (Abbildung 123).



**ABBILDUNG 123: REFLEXIONSSPEKTRUM DES KOLLOIDHALTIGEN NICHT PORÖSEN TRÄGERS**

Die REM-Aufnahme in Abbildung 124 zeigt je nach Ausrichtung der Keramikoberfläche Teilchen mit einem Durchmesser von 12 - 30 nm.



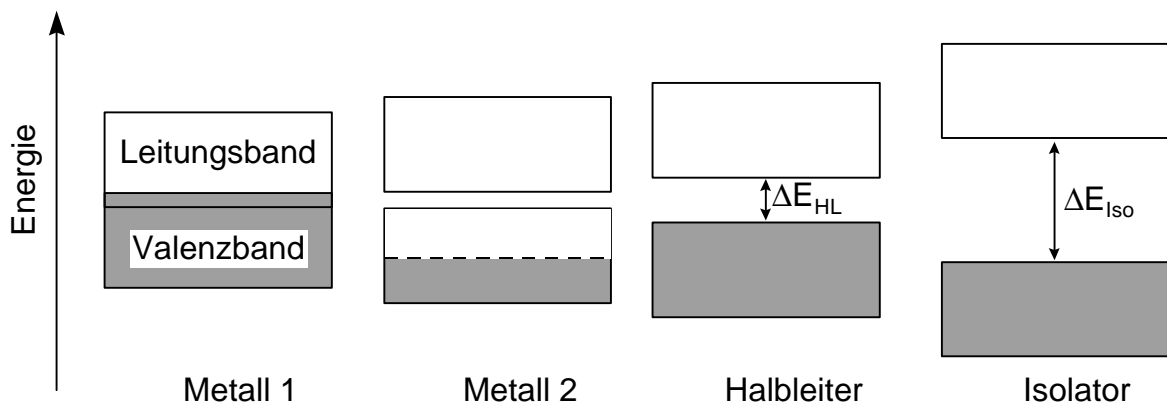
**ABBILDUNG 124: REM-BILD DER KOLLOIDE AUF DEM NICHT PORÖSEN TRÄGER**

Im Vergleich zu den Kolloiden im nanoporösen Aluminiumoxid ist der Anteil an Luft an der direkten Teilchenumgebung auf der glatten Trägerkeramik größer. Dies führt zu einer Verringerung der effektiven Dielektrizitätskonstanten der Umgebung verbunden mit einer hypsochromen Verschiebung der Plasmonenresonanz. Ein Vergleich mit den in Abschnitt „3.2.4 Einfluß der Porosität auf die Plasmonenresonanz“ simulierten Spektren belegt diese Vermutung.

## 4 Lumineszierende Siliziumverbindungen in Aluminiumoxidmembranen

### 4.1 Grundlagen

Metalle besitzen teilgefüllte Bänder, die die Ursache für die typischen Metalleigenschaften sind. Demgegenüber sind Halbleiter gekennzeichnet durch ein voll besetztes Valenzband, welches über eine im Vergleich zu den Isolatoren kleine Bandlücke vom Leitungsband getrennt ist. Im Gegensatz zu den Metallen, die den Strom durch bewegliche Elektronen leiten, basiert die Leitfähigkeit in Halbleitern auf der Bildung freier Ladungsträger durch Anregung von Elektronen über die Bandlücke hinweg in das Leitungsband, wobei im Valenzband positiv geladene Elektronenlöcher entstehen<sup>28</sup> [99].

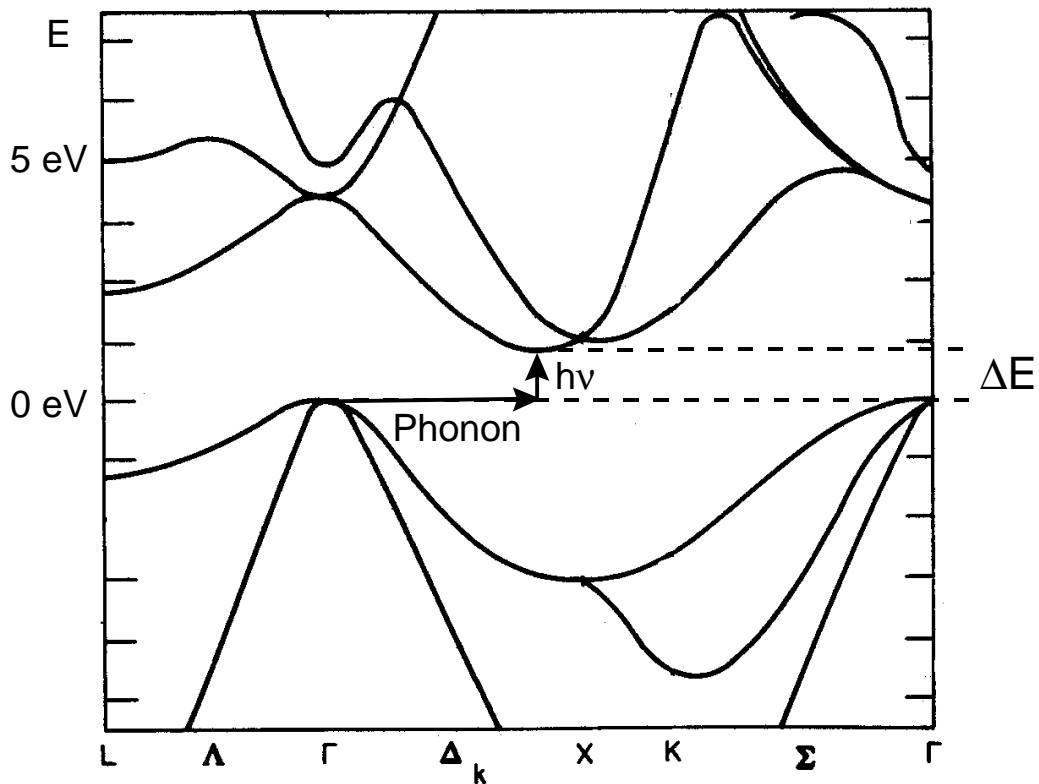


**ABBILDUNG 125: BANDSCHEMA DER METALLE, HALBLEITER UND ISOLATOREN**

Die bei der elektronischen Rekombination der so gebildeten Elektron-Loch-Paare (Excitonen) frei werdende Energie kann in Form von elektromagnetischer Strahlung (Lumineszenz) abgegeben werden. Je nach Art der Anregung wird dieser Prozeß z.B. als Photolumineszenz, Kathodolumineszenz, Tribolumineszenz, Chemolumineszenz, Galvanolumineszenz, Elektrolumineszenz... bezeichnet [161]. Während u.a. die Größe der Bandlücke die Energie der Lumineszenz bestimmt, wird die Effizienz durch die Art der Bandlücke beeinflusst. So beruht die schwache Intensität der Lumineszenz von Silizium, die Quanteneffizienz liegt im Bereich von  $10^{-5}$  [162], auf einer indirekten Bandlücke im Silizium (Bandlücke 1,17 eV,  $\approx 1060$  nm [99]). Dies bedeutet, daß das Maximum der

<sup>28</sup>: Die Erzeugung von Ladungsträgern durch Dotierung bleibt unberücksichtigt.

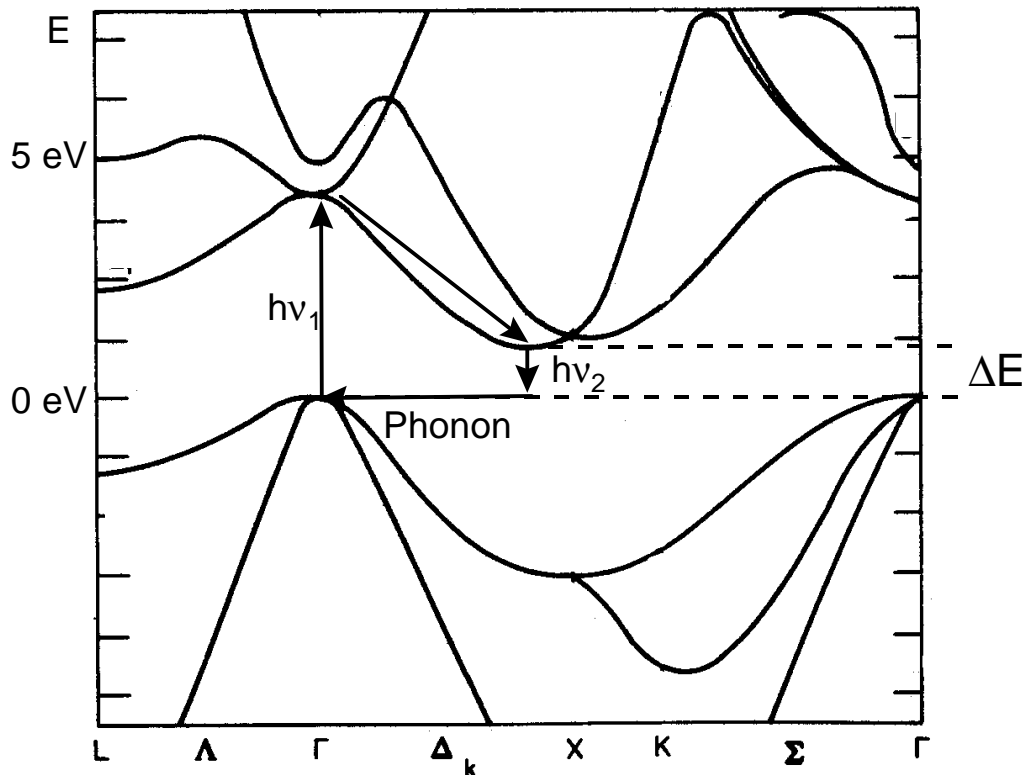
Energie des Valenzbandes (bei  $\Gamma$ ) im Impulsraum versetzt zum Minimum des Leitungsbandes (bei X) liegt, wie dies die Abbildung 126 für diamantartiges Silizium [99] zeigt.



**ABBILDUNG 126: BANDSCHEMA VON DIAMANTARTIGEM SILIZIUM - ABSORPTION UND LUMINESZENZ - 1 [99]**

Die Impulserhaltung erzwingt, daß die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares nur durch gleichzeitigen Austausch eines Phonons<sup>29</sup> mit dem Gitter erlaubt ist [99]. Da dieser 3-Teilchenprozess (Loch, Elektron und Phonon) statistisch selten ist, kommt es in reinem Silizium zu einer nur geringen Lumineszenz. Ebenfalls möglich ist ein Zweistufenprozeß, gezeigt in Abbildung 127. Durch Absorption eines hochenergetischen Photons ( $h\nu_1$ ) werden im Leitungsband „heiße“ Elektronen erzeugt, die zunächst zum energetischen Minimum thermisch relaxieren. Die Rekombination des Excitons über die indirekte Bandlücke erfordert wiederum einen Phononenaustausch mit dem Gitter, so daß die Intensität der Lumineszenz ( $h\nu_2$ ) stark rot verschoben ist mit ebenfalls geringer Intensität.

<sup>29</sup>: Austausch eines transversal optischen Phonons von  $458 \text{ cm}^{-1}$  [163].



**ABBILDUNG 127: BANDSCHEMA VON DIAMANTARTIGEM SILIZIUM - ABSORPTION UND LUMINESZENZ - 2 [99]**

Hinzu kommt, daß die Elektron-Loch-Wechselwirkung in Folge einer geringen effektiven Masse von Loch und Elektron<sup>30</sup> zu einer nur geringen Bindungsenergie für das Exciton von 0,0147 eV führt (Elektron und Loch bewegen sich unabhängig voneinander durch das Gitter) [163, 164].

Demgegenüber besitzen die zahlreichen Verbindungshalbleiter, die durch Kombinationen zwei- und vierwertiger, bzw. drei- und fünfwertiger Elemente<sup>31</sup> gebildet werden und damit in der Besetzung von Valenz- und Leitungsband identisch mit Silizium sind, zumeist eine direkte Bandlücke [99] und zeigen eine hohe Effizienz der Lumineszenz [99, 162].

Die optischen Eigenschaften der Halbleiter haben zahlreiche Anwendungen in der Technik gefunden. So wird die Lichtabsorption in Halbleitern unter Bildung von Ladungsträgern in Valenz- und Leitungsband u.a. zur Lichtdetektion [99] und zur photovoltaischen Stromerzeugung [71] genutzt. In Umkehrung dieses Prozesses können in Halbleitern durch Anlegen einer geeigneten Spannung Elektron-Loch-Paare erzeugt werden, die unter Emission rekombinieren.

<sup>30</sup>: Diese zeigt sich in der starken Krümmung von Valenz- und Leitungsband im Bereich der indirekten Bandlücke.

<sup>31</sup>: Diese werden als II-VI- und III-V-Halbleiter bezeichnet.

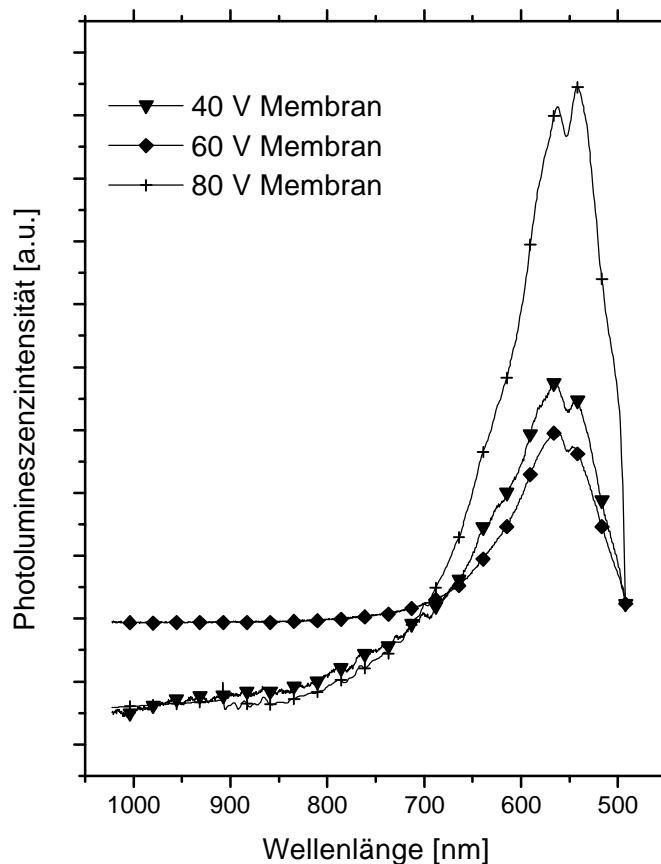
Dies kann zur Erzeugung elektrolumineszenter Displays genutzt werden, wobei die Lichtwellenlänge durch die Wahl der Bandlücke gesteuert werden kann [8, 10, 165 - 169]. Diese ist u.a. eine Funktion des Materials selbst, aber auch dessen Größe. Die Verkleinerung der Struktur führt zu einer Vergrößerung der Bandlücke in Analogie zu den Metallclustern (siehe „3.1.1.1 Metallische Nanopartikel“) und damit zu einer Blauverschiebung der Lumineszenz (Größenquantisierungseffekt). Damit ist es möglich, durch Variation der Strukturgröße die Farbe der Lumineszenz zu verändern. Hinzu kommt der zunehmende Einfluß der Oberfläche der Nanopartikel. Die hier vorhandenen freien Valenzen sind bevorzugte Zentren (Akzeptor- und Donatorniveaus in der Bandlücke) für die strahlungslose Rekombination der Excitonen, die zudem durch die Beschränkung der räumlichen Ausdehnung eine Lokalisierung mit einer erhöhten Excitonenbindungsenergie erfahren. Die Lumineszenzausbeute wird daher in mikroskopischen Systemen stark durch die Oberflächenchemie beeinflusst [10, 164]. Bei Siliziumnanostrukturen sind die Bindungen an der Grenzfläche herstellungsbedingt zumeist durch Sauerstoff oder Wasserstoff abgesättigt [163, 165, 170 - 175]. Die Erzeugung von nanokristallinem Silizium und Siliziumverbindungen kann zum einen durch Zersetzung geeigneter Silizide [163], zum anderen durch Verfahren wie die anodische Oxidation von Silizium [174] und CVD oder PVD siliziumhaltiger Verbindungen an Oberflächen oder in porösen Matrices [43] erfolgen. Dabei werden thermolabile, gasförmige oder leicht verdampfbare Verbindungen wie kurzkettige Polysilane zersetzt und Silizium an den Oberflächen abgeschieden.

Im weiteren wird die Zersetzung eines flüssigen, thermolabilen Silans in nanoporösen Aluminiumoxidmembranen, die zur Bildung lumineszierender Komposite führen kann, untersucht. Ziel ist es, durch Belegung der inneren Oberfläche eine stark vergrößerte Fläche für die Lumineszenz zu erhalten, die möglicherweise auch zur Elektrolumineszenz genutzt werden kann.

## 4.2 Untersuchung ungefüllter Aluminiumoxidmembranen

### 4.2.1 Photolumineszenzspektroskopie

Alle Messungen beruhen auf der Anregung der Proben mit einem Ar<sup>+</sup>-Ionenlaser bei 488 nm. Abbildung 128 zeigt die Photolumineszenzspektren der ungefüllten 40 V-, 60 V- und 80 V-Membranen nach Temperung für 10 Minuten bei 800 °C.



**ABBILDUNG 128: PHOTOLUMINESZENZSPEKTREN UNGEFÜLLTER, BEI 800 °C GETEMPETER ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN**

Bereits die ungefüllten Aluminiumoxidmembranen zeigen Photolumineszenz. Zu erkennen sind zwei eng benachbarte Maxima in der Lumineszenz, deren Intensitätsverhältnis geringfügig mit der jeweiligen Probe differiert. Tabelle 13 zeigt die Photolumineszenzmaxima.



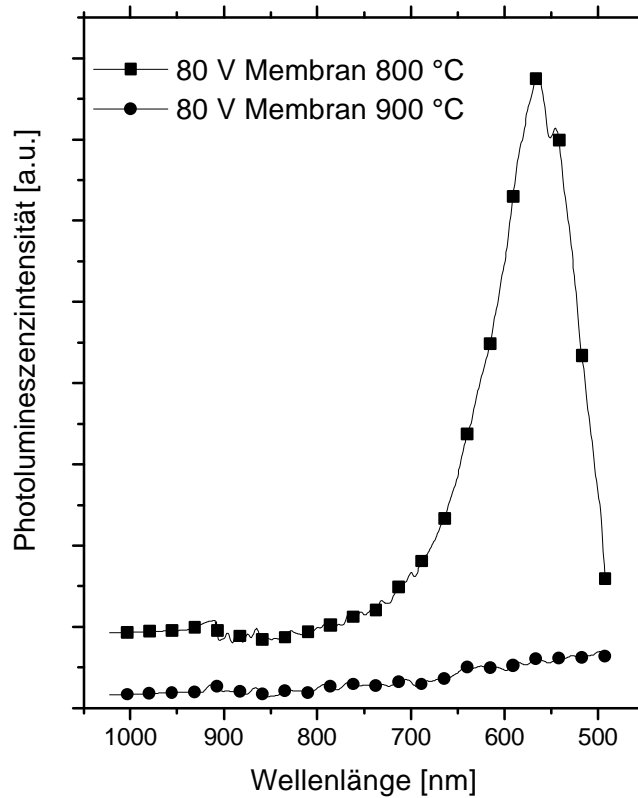
**TABELLE 13: PHOTOLUMINESZENZMAXIMA UNGEFÜLLTER, GETEMPERTER ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN**

Anodisierspannung [V]	Photolumineszenzmaxima [nm]	
40	556	540
60	553	533
80	565	546
Mittelwerte	$558 \pm 6$	$540 \pm 7$

Alle in Oxalsäure erzeugten Schichten zeigen Lumineszenz bei  $\approx 560$  nm und  $\approx 540$  nm<sup>32</sup>. Diese ist Folge der Einlagerung von Oxalatanionen unter Bildung von Aluminiumoxalaten der Form  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ , die Zentren der beobachteten Lumineszenz sind [176 - 178]. Neben der auch hier beobachteten Photolumineszenz zeigen die Schichten während der Erzeugung Galvanolumineszenz mit einem Lumineszenzmaximum bei ca. 430 nm [176 - 178].

Durch Temperung der Oxidschichten oberhalb von 400 °C wird die Lumineszenzintensität zunächst erhöht. Weitere thermische Behandlung bei 900 °C in Gegenwart von Sauerstoff führt zur Oxidation der Oxalate, wodurch die Photolumineszenzintensität deutlich zurückgeht, wie Abbildung 129 zeigt.

<sup>32</sup>: Die in Schwefelsäure bei 20 V erzeugte Membran zeigt keine Eigenlumineszenz.

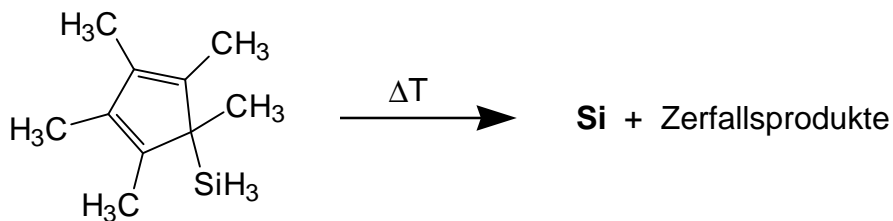


**ABBILDUNG 129: PHOTOLUMINESZENZSPEKTREN EINER UNGEFÜLLTEN, BEI 800 °C UND 900 °C GETEMPERTEN 80 V-ALUMINIUMOXIDMEMBRAN**

Die in Oxalsäure erzeugten Oxidschichten zeigen intensive Photolumineszenz bei 560 - 540 nm, die auf Aluminiumoxalate in der Schicht zurückzuführen ist. Die Lumineszenz wird ab ca. 400 °C thermisch aktiviert und geht nach Zerstörung der Lumineszenzzentren bei 900 °C drastisch zurück.

### 4.3 Erzeugung der Komposite

Das Verfahren basiert auf einem einfachen Tauch- und Thermolyseprozeß. Das bei Zimmertemperatur flüssige und begrenzt gegen Sauerstoff und Feuchtigkeit stabile Pentamethylcyclopentadienylsilan kann durch Vakuuminduktion in die Membran eingefüllt werden. Die Zersetzung des Silans, die ab 600 °C einsetzt, verläuft über einen Radikalprozeß, der in allen Details noch nicht aufgeklärt ist [179]. Entscheidend ist jedoch die gerade Anzahl Kohlenstoffatome in diesem Precursor, die zur Bildung olefinischer Zerfallsprodukte (Ethin und Ethen), elementaren Wasserstoffs und hochreaktiven, atomaren Siliziums führt.



**ABBILDUNG 130: THERMISCHER ZERFALL DES  $h^1$ -(1,2,3,4,5-PENTAMETHYLCYCLOPENTADIENYL)SILAN**

Bei Verwendung eines Cyclopentadienylrestes (insgesamt 5 Kohlenstoffatome) anstelle des permethylierten Rings, entsteht Siliziumcarbid am Ende des Zerfalls [179]. Die Zersetzung in den Membranen wird bei 800 °C unter Inertgas durchgeführt. Die Thermolysezeit liegt zwischen 5 und maximal 10 Minuten. Tabelle 14 zeigt eine Übersicht der durchgeführten Versuche.

**TABELLE 14: SILIZIUM-ALUMINIUMOXID-KOMPOSITE**

Füllungen	Spannung				
	20 V	35 V	40 V	60 V	80 V
ungefüllt			x	x	x
1x	x	x	x	x	x
2x			x	x	
6x	x				

## 4.4 Untersuchung der Komposite

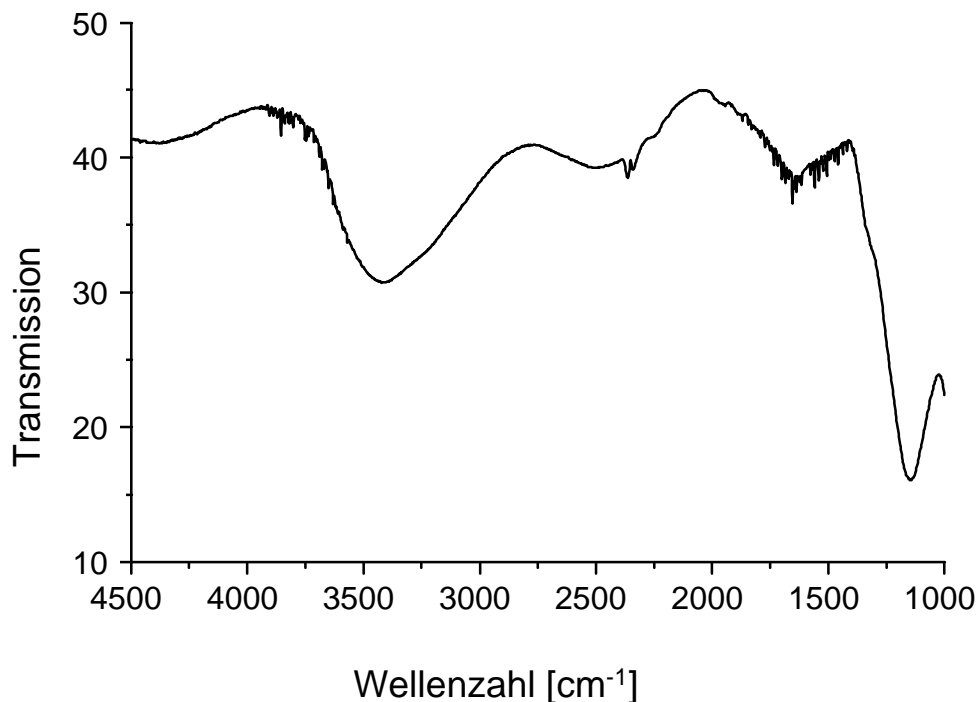
Die Charakterisierung erfolgte durch HRTEM, IR- und Photolumineszenzspektroskopie.

### 4.4.1 HRTEM

Die Untersuchung dünner Ultramikrotomschnitte der siliziumhaltigen Proben erbrachten in keinen Fall einen Hinweis auf Siliziumkolloide. Auch in Probenschnitten dünner als der Porendurchmesser, die es ermöglichen sehr exakt die innere Porenwand zu untersuchen (kein Materialkontrast durch weiteres Aluminiumoxid), konnten keine Siliziumnanoteilchen abgebildet werden.

### 4.4.2 IR-Untersuchung

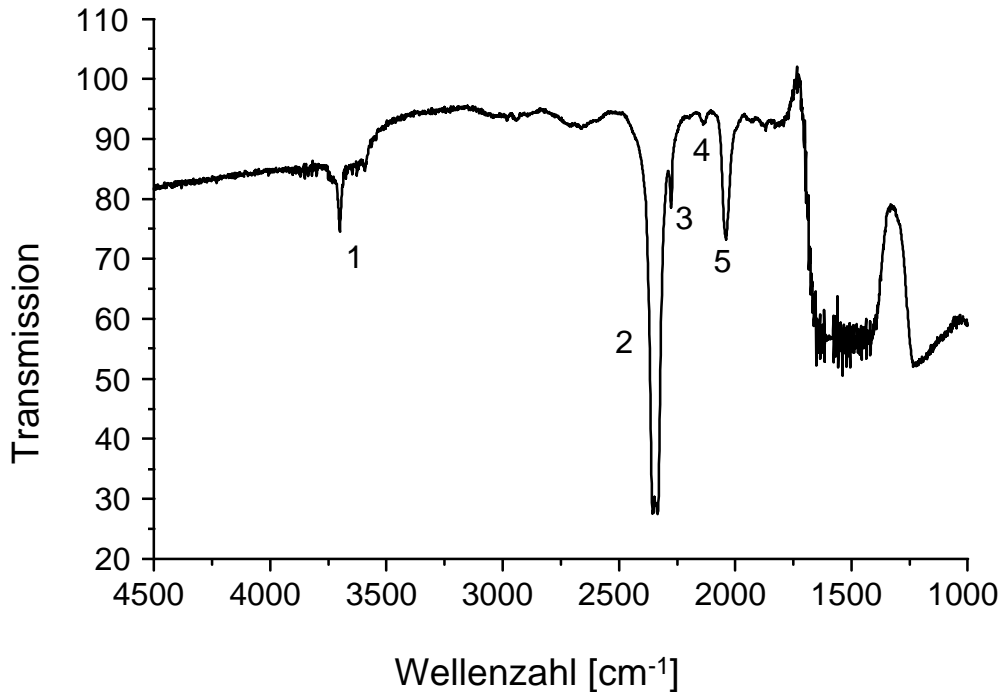
In Abbildung 131 ist zunächst das IR-Spektrum einer ungefüllten Aluminiumoxidmembran gezeigt.



**ABBILDUNG 131: IR-SPEKTRUM EINER UNGEFÜLLTEN 80 V-MEMBRAN**

Das nahezu strukturlose Spektrum zeigt im Bereich der OH-Valenzschwingungen ( $\approx 3500 \text{ cm}^{-1}$ ) über eine breite Absorptionsbande, die durch Wassereinlagerung in die

Membran (in Form hydratisierter Aluminiumoxide) verursacht wird [70, 73, 75]. Die doppelte Bande bei ca.  $2350\text{ cm}^{-1}$  wird durch  $\text{CO}_2$  in den Poren verursacht. Abbildung 132 zeigt das IR-Spektrum einer siliziumhaltigen 80 V-Membran.



**ABBILDUNG 132: IR-SPEKTRUM EINER SILIZIUMGEFÜLLTEN 80 V-MEMBRAN**

Bei ca.  $3700\text{ cm}^{-1}$  ist eine schmale Bande zu erkennen (1), die einer nicht durch Wasserstoffbrücken verbreiterten OH-Schwingung zugeordnet werden kann [166, 167]. Die doppelte Bande bei ca.  $2350\text{ cm}^{-1}$  (2) ist Folge von  $\text{CO}_2$  in den Poren<sup>33</sup>. Der scharfe Peak bei  $2272\text{ cm}^{-1}$  (3) kann einer Si-H Streckschwingung zugeordnet werden [166, 167], wobei das Silizium an zwei Sauerstoffatome gebunden ist [ $\text{Si}(\text{O})_2\text{-Si-H}$ ]. Die Bande bei  $2135\text{ cm}^{-1}$  (4) wird durch die Absorption der  $\text{Si}_2(\text{O})\text{-Si-H}$ -Streckschwingung hervorgerufen [166, 167]. Die intensive Bande bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  (5) ist charakteristisch für die  $\text{Si}_3\text{-Si-H}$ -Streckschwingung [166, 167]. Aufgrund der Matrixeigenabsorption können die dazu gehörigen Deformationsschwingungen im Bereich kleiner Wellenzahlen nicht ausgewertet werden.

<sup>33</sup>: Die erhöhte Intensität ist auf eine partielle Oxidation des Pentamethylcyclopentadienylrings in den Poren zurückzuführen.

Tabelle 15 faßt die Ergebnisse zusammen.

**TABELLE 15: ZUORDNUNG DER IR-BANDEN**

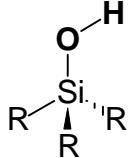
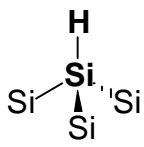
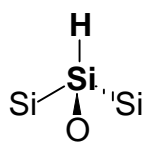
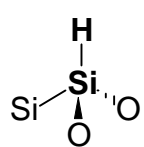
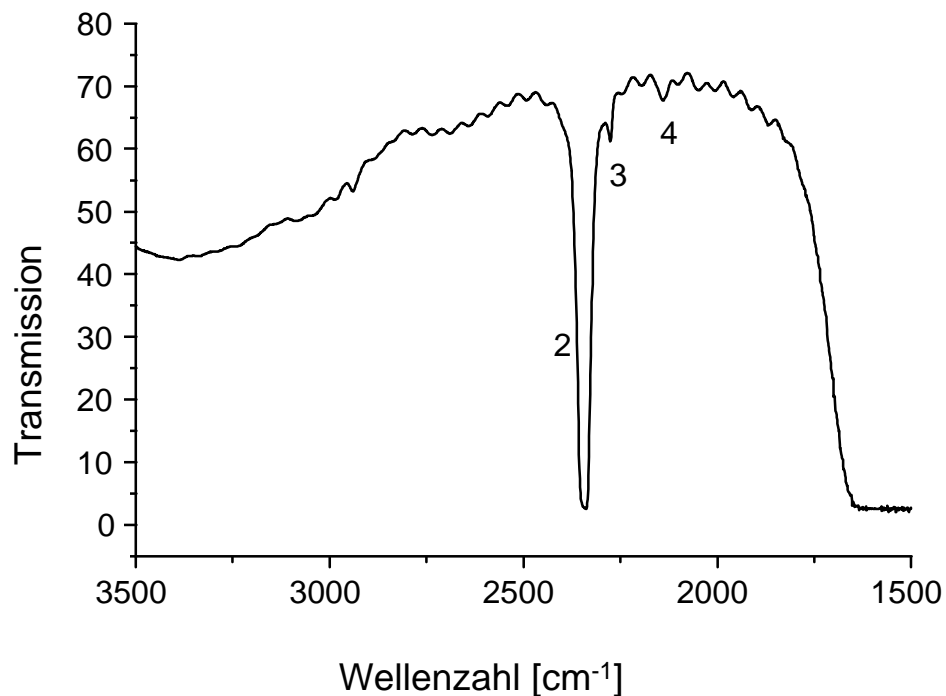
Wellenzahl <sub>exp</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Wellenzahl <sub>Lit</sub> [cm <sup>-1</sup> ] [166, 167, 169]	Gruppe	Schwingung
3700	3640		v(SiO-H)-Schwingung
2040	2000		v(Si-H)-Schwingung
2135	2100		v(Si-H)-Schwingung
2272	2190		v(Si-H)-Schwingung

Abbildung 133 zeigt das IR-Spektrum einer 40 V-Aluminiumoxidmembran, ebenfalls siliziumhaltig.



**ABBILDUNG 133: IR-SPEKTRUM EINER SILIZIUMGEFÜLLTEN 40 V-MEMBRAN**

Zu erkennen sind Banden bei  $2277\text{ cm}^{-1}$  und  $2138\text{ cm}^{-1}$ , Werte die bereits bei der 80 V Probe gefunden wurden und  $\text{Si}(\text{O})_2\text{-Si-H-}$  und  $\text{Si}_2(\text{O})\text{-Si-H-}$  Gruppen zugeordnet werden können. Die Bande bei  $2040\text{ cm}^{-1}$  ist hier nicht zu beobachten.

Im Vergleich aller IR-Spektren zeigt sich, daß die Intensitäten der Signale deutlich unterschiedlich sind. Ursache ist der thermische Zerfall, der nur schlecht zu kontrollieren ist. Diese Methode führt damit jeweils zu in der Zusammensetzung geringfügig unterschiedlichen Proben.

**Insbesondere die IR-Untersuchungen belegen, daß die siliziumhaltigen Membranen Spezies des Typs  $(\text{O})_w(\text{Si})_x\text{Si}(\text{OH})_y(\text{H})_z$ , mit  $w + x + y + z = 4$  aufweisen. Diese zeigen im UV-Vis-Spektrum zwei Maxima bei ca. 515 nm und 540 nm. Die HRTEM-Untersuchungen erbrachten keinen Hinweis auf kolloidale Füllungen, wobei der geringe Kontrast von Silizium in Aluminiumoxid zu bedenken ist.**

#### 4.4.3 Photolumineszenzspektroskopie

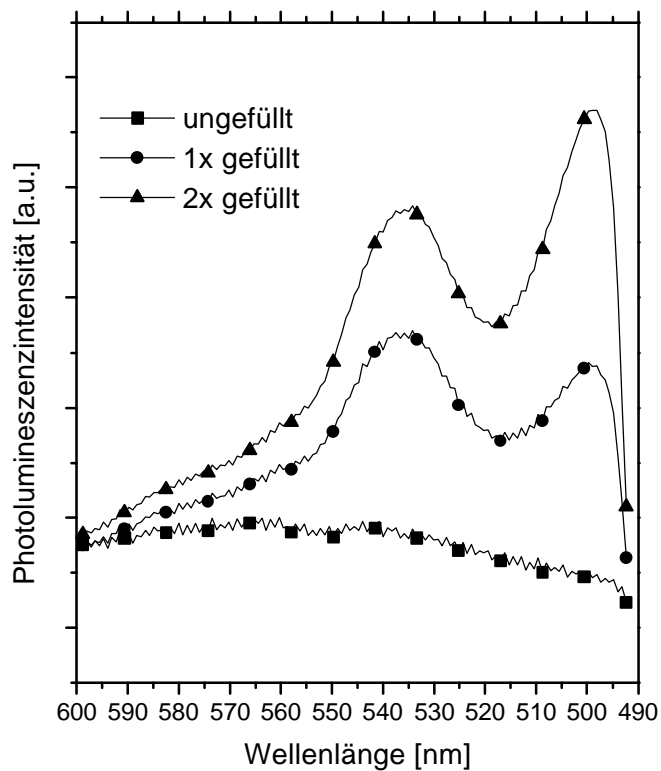
Von allen Proben wurden Photolumineszenzspektren nach einfacher Füllung mit Silan und anschließender Thermolyse aufgenommen. Tabelle 16 faßt die Maxima zusammen.

**TABELLE 16: PHOTOLUMINESZENZMAXIMA GEFÜLLTER ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN**

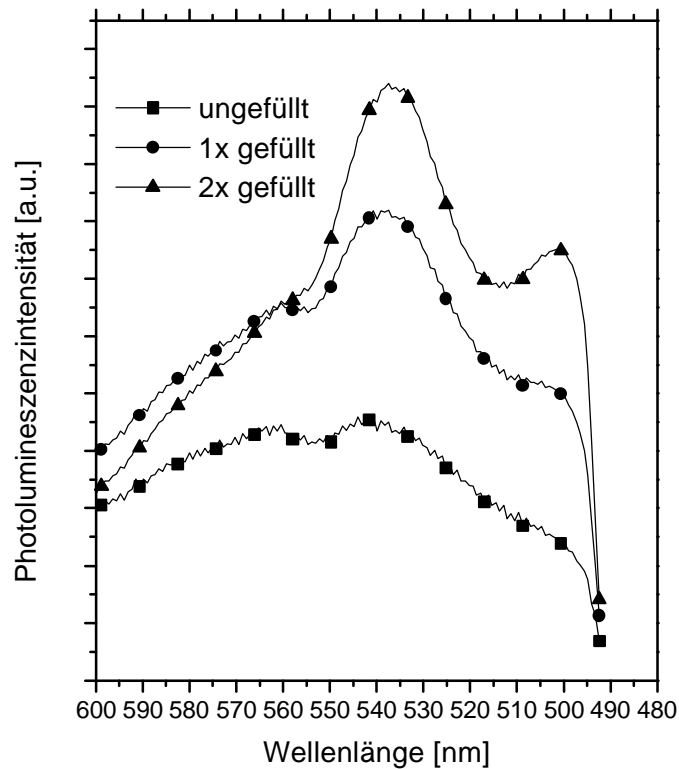
Anodisierspannung [V]	Photolumineszenzmaxima [nm]	
20	537	559
40	494	530
60	539	558
80	534	551
Mittelwerte der ungefüllten Membranen	$540 \pm 7$	$558 \pm 6$

Wie die Vergleiche mit den ungefüllten Proben belegen, weichen die spektralen Lagen der Maxima beider Probenarten nur geringfügig voneinander ab. Einzige Ausnahme ist die 40 V-Membran, die ein Maximum bei 494 nm zeigt. Die spektrale Lage der Photolumineszenz ist damit identisch mit den ungefüllten Aluminiumoxidmembranen. Daß es sich nicht um einen reinen Effekt der Matrix handelt, belegt das Photolumineszenzspektrum der in Schwefelsäure erzeugten Oxidschicht. Hier ist keine Eigenlumineszenz der Membran vorhanden. Hinzu kommt, daß durch mehrfache Füllung der Proben zum einen die Intensität der Peaks erhöht werden kann, zum anderen im Gegensatz zu den ungefüllten Aluminiumoxidmembranen Photolumineszenz bei 500 nm auftritt (siehe Abbildung 134 und 135).





**ABBILDUNG 134: PHOTOLUMINESZENZSPEKTREN EINER UNGETEMPERTERN 40 V-MEMBRAN UNGEFÜLLT, EIN- UND ZWEIMAL MIT SILAN GEFÜLLT**



**ABBILDUNG 135: PHOTOLUMINESZENZSPEKTREN EINER UNGETEMPERTERN 60 V-MEMBRAN UNGEFÜLLT, EIN- UND ZWEIMAL MIT SILAN GEFÜLLT**

In Tabelle 17 sind die Werte zusammengefaßt.

**TABELLE 17: PHOTOLUMINESZENZMAXIMA UND RELATIVE INTENSITÄTEN MEHRFACH GEFÜLLTER ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN**

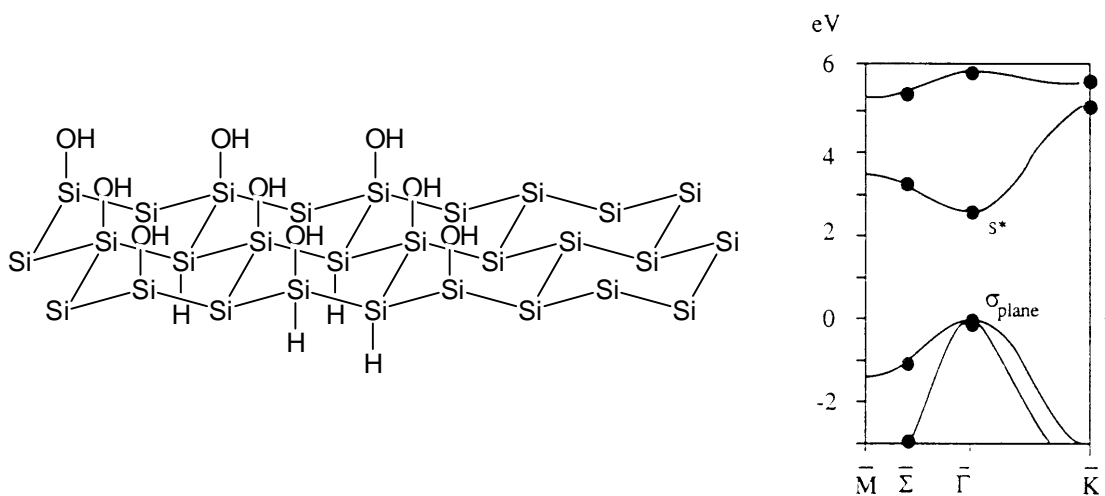
	40 V			60 V		
	Photolumineszenzmaximum [nm] (Relative Intensität) <sup>34</sup>			Photolumineszenzmaximum [nm] (Relative Intensität)		
ungefüllt	---	540 (---)	556 (---)	---	546 (1,0)	565 (1,0)
1x gefüllt	494 (1,0)	530 (1,1)	---	---	539 (1,3)	558 (1,0)
2x gefüllt	500 (1,2)	530 (1,0)	---	502 (1,0)	541 (1,4)	---

<sup>34</sup>: Die Werte in den Klammern entsprechen den relativen Intensitäten, bezogen auf den jeweils schwächsten Peak. Bei fehlenden Angaben ist in den Spektren nur eine schwache Schulter zu erkennen.

## 4.5 Auswertung der Komposituntersuchung

Die Photolumineszenzspektren zeigen somit die Überlagerung aus Eigen- und der durch die Füllung verursachten Lumineszenz. Da mit der Füllung auch die Intensität des längerwelligen Maximums bei 530 - 540 nm zunimmt, muß es sich hier, ebenso wie bei dem Maximum von 500 nm, um die Lumineszenz von Silizium (-verbindungen) handeln. Die spektrale Lage entspricht einer Energie von ca. 2,3 bis 2,5 eV. In Kombination mit den aus den IR-Spektren erhaltenen strukturellen Informationen können sowohl Siliziumkolloide als auch siloxenartige Oberflächenschichten nicht ausgeschlossen werden.

Siloxene der allgemeinen Summenformel  $\text{Si}_6\text{O}_3\text{H}_6$ , bei denen drei Strukturen unterschieden werden, zeigen z.T. intensive Photolumineszenz [163]. Typ 1 besteht aus Siliziumschichten, welche nach außen hin durch Wasserstoff und Hydroxylgruppen abgesättigt sind. Diese Form der Siloxene zeigt eine intensive Lumineszenz, die auf der Anregung der Elektronen über eine direkte Bandlücke mit 2,8 bis 3,0 eV ( $\approx 440 - 413 \text{ nm}$ ) beruht. Die resultierende Photolumineszenz liegt bei 2,4 - 2,5 eV ( $\approx 540 - 520 \text{ nm}$ ) [163].

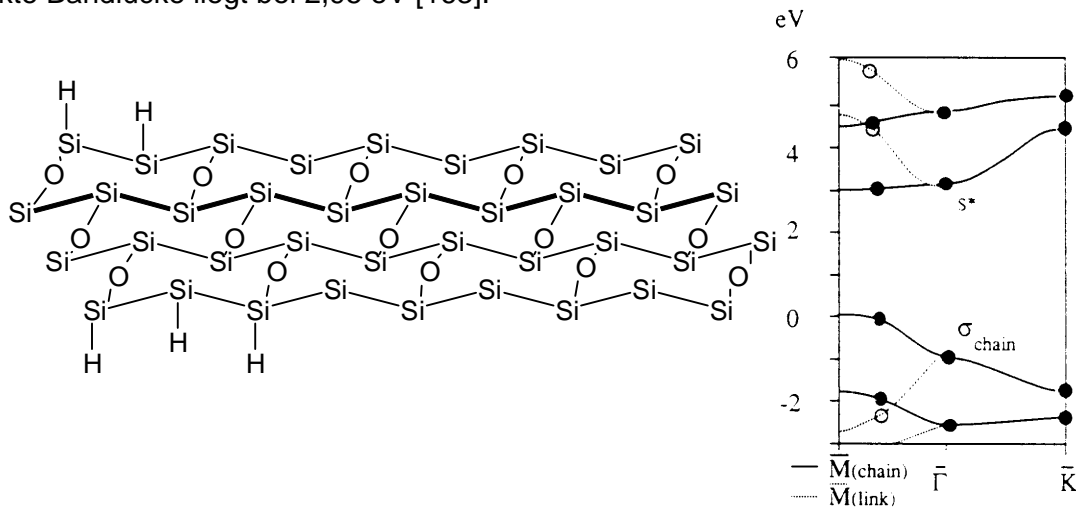


**ABBILDUNG 136: TYP 1 SILOXEN - SILIZIUMSCHICHTEN - MIT BANDDIAGRAMM<sup>35</sup> [163]**

Die Struktur kann durch sich wiederholende  $\text{Si}_3\text{Si-OH-}$  und  $\text{Si}_3\text{Si-H-}$ Gruppen beschrieben werden.

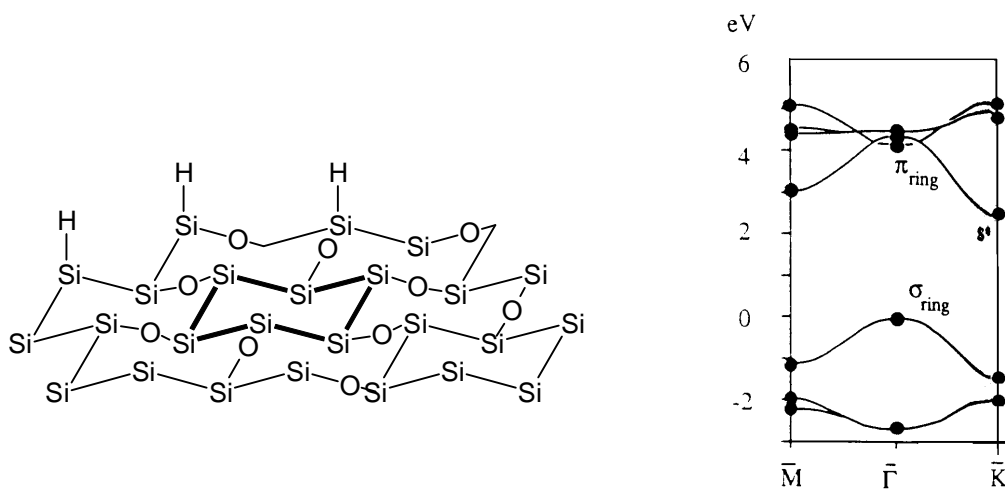
<sup>35</sup>: In den Abbildungen der Siloxene sind wegen der besseren Übersichtlichkeit die aus der Ebene herausragenden Gruppen nur zum Teil gezeichnet.

Typ 2 besitzt über Sauerstoff verbrückte Ketten von Siliziumatomen, deren freie Valenzen durch Wasserstoff abgesättigt sind. Damit besteht dieser Typ aus  $\text{Si}_2\text{OSi-H}$ -Gruppen. Die direkte Bandlücke liegt bei 2,95 eV [163].



**ABBILDUNG 137: TYP 2 SILOXEN - SILIZIUMKETTEN - MIT BANDDIAGRAMM [163]**

Typ 3 (Kautsky-Siloxen) besteht aus Sauerstoff-verbrückten Siliziumsechsringen in einer Schichtstruktur mit  $\text{Si}_2\text{OSi-H}$ -Gruppen, die nach außen wiederum Wasserstoff besitzen. Die Bandlücke ist indirekt und liegt bei 3,24 eV (380 nm) [163].

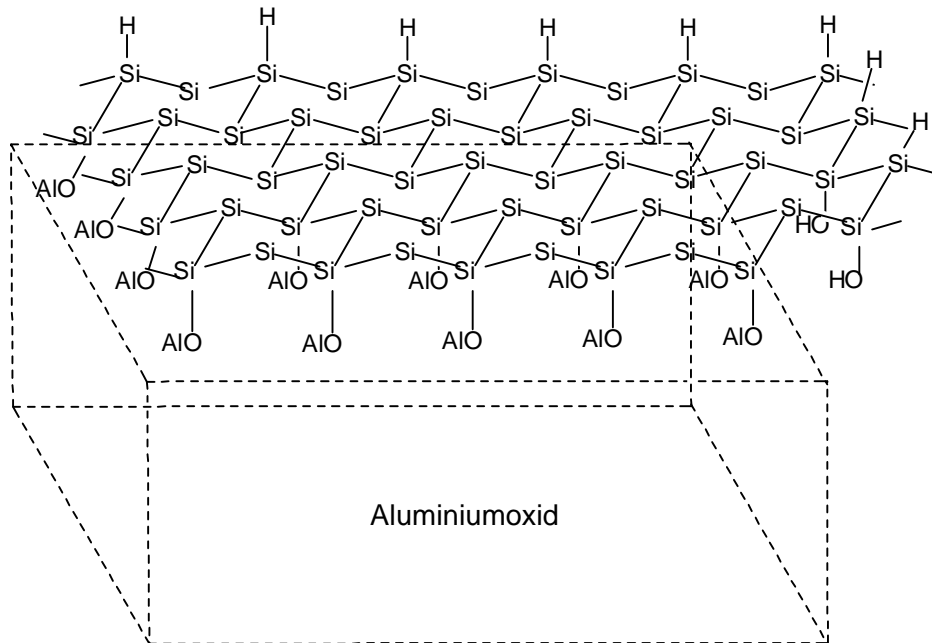


**ABBILDUNG 138: TYP 3 SILOXEN - SILIZIUMSECHSRINGE - MIT BANDDIAGRAMM [163]**

Nach Auswertung der IR- und Photolumineszenzspektren muß es durch die Reaktion der bei der Thermolyse erzeugten Siliziumatome bzw. Silanfragmente zur Bildung siloxenartiger Schichten in den Membranen kommen. Dabei können die an der Oberfläche der Membranporen vorhandenen Al-OH-Gruppen mit den hochreaktiven

Siliziumatomen unter Ausbildung stabiler Si-O-Al-Bindungen reagieren. Die übrigen Valenzen werden durch Wasserstoff bzw. weitere Hydroxylgruppen abgesättigt.

So entstehen siloxenartige Schichten auf der Poreinnenwand, wie in Abbildung 139 angedeutet.



**ABBILDUNG 139: SCHEMATISCHES BILD EINER SILOXENSCHICHT AUF ALUMINIUMOXID [180]**

Dieses Siloxen vom Typ 1 zeigt intensive Photolumineszenz mit einem Maximum bei ca. 2,5 eV, ein Wert der in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen steht. Die beobachtete Vergrößerung der Lumineszenzintensität bei 500 nm (2,5 eV) wird somit durch eine Vergrößerung der Siloxenschichten in den Membranen verursacht.

Die niederenergetischen Maxima der Photolumineszenz können die Folge von Fehlstellen in der Struktur sein. Diese führen sowohl zur Erhöhung der Excitonenbindungsenergie als auch zur Bildung elektronischer Zustände innerhalb der Bandlücke. Beide Prozesse verringern die Photolumineszenzenergie.

Die in Oxalsäure erzeugten Aluminiumoxidmembranen zeigen nach Temperung oberhalb von 400 - 600 °C eine intensive Lumineszenz mit einem breiten Maximum zwischen 560 und 540 nm. Diese beruht auf der thermischen Aktivierung lumineszierender Aluminiumoxalate vom Typ  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ . Durch thermische Behandlung unter oxidierenden Bedingungen können diese nahezu vollständig zerstört werden, wodurch die Lumineszenz stark verringert wird. Die Füllung mit Pentamethylcyclopentadienylsilan und anschließende Thermolyse bei 800 °C unter inerten Bedingungen führt zur Bildung siliziumhaltiger Aluminiumoxidschichten. Nach einfacher Füllung sind Lumineszenzmaxima zwischen 540 nm und 560 nm zu beobachten. Mehrfache Füllung führt zu einer zusätzlichen Lumineszenz bei 500 nm. Das Silizium liegt nach HRTEM-, IR- und Photolumineszenzuntersuchungen wahrscheinlich in Form von Siloxenschichten auf der Porenwand vor. Die Bildung lumineszierender Siliziumkolloide kann nicht vollständig ausgeschlossen werden. Jedoch sollte die Mehrfachfüllung durch Vergrößerung der Kolloide zu einer bathochromen Verschiebung der Lumineszenz führen, was nicht beobachtet wird.

## 5 Zusammenfassung

Durch das Einbringen von ligandstabilisierten Übergangsmetallclustern, von Goldkolloiden oder Halbleiterverbindungen in nanoporöse Aluminiumoxidmembranen können neuartige Nanokomposite erzeugt werden, deren Eigenschaften durch die Kombination von Templat bzw. Matrix und Füllmaterial geprägt werden.

Die durch anodische Oxidation zugänglichen Oxidschichten besitzen aufgrund ihrer einzigartigen Struktur die für die Erzeugung dieser Komposite wesentlichen Voraussetzungen. Der über die anodische Spannung einfach steuerbare Porendurchmesser von  $1,37 \text{ nm V}^{-1}$  und die daran gekoppelte Porendichte von  $1,75 \cdot 10^{13} \text{ V}^2 \text{ cm}^{-2}$  eröffnen die Möglichkeit, Schichten mit Porendurchmessern zwischen 5 nm und  $100 \text{ nm}^{36}$ , einer Porendichte bis zu  $10^{11} \text{ cm}^{-2}$  und einer Porosität bis zu 40 % erzeugen.

Die umfassende, vergleichende Untersuchung der Schichten mit HRTEM und RKM<sup>37</sup> zeigt den für Porenstrukturen erwarteten, bislang aber nicht dokumentierten Abbildungsfehler der Kontakt-RKM. Durch die frühe Wechselwirkung zwischen der Pore und der Spitze wird der Porendurchmesser um  $\approx 15 \%$  verkleinert abgebildet. Hinzu kommt, daß die unbehandelten Oxidschichten eine Verkleinerung der Porenöffnung durch die chemische Reaktion mit dem Elektrolyten erfahren. Dennoch kann auf Basis der Korrelation der HRTEM- und RKM-Bilder die RKM an diesen Schichten routinemäßig zur Charakterisierung herangezogen werden.

Die z.T. extreme Anisotropie der Membranen, mit einem Aspektverhältnis bis zu 2500 in Kombination mit der hervorragenden thermischen Stabilität sowie der hohen optischen Transparenz im NIR- und UV-Vis-Bereich, erlauben die Bildung drahtartiger, eindimensionaler Strukturen und deren spektroskopische Charakterisierung.

So können in den Membranen durch Vakuuminduktion quasi-eindimensionale Anordnungen größerer Metallkolloide erzeugt werden. Dabei belegen HRTEM-Untersuchungen, daß sich die Kolloide dicht gepackt in die Poren einlagern, wobei die Drahtlänge allerdings durch den rückseitigen Verschuß der Poren limitiert ist.

Ebenfalls durch Tauchen, durch Vakuuminduktion aber auch durch Elektrophorese können ligandstabilisierte  $\text{Au}_{55}$ -Metallcluster in die Aluminiumoxidmembranen eingebracht werden. Die aufgrund einer teilweisen ionischen Koordination der Chloratome auf der Clusteroberfläche partiell positiv geladenen Cluster lagern sich spontan an die

---

<sup>36</sup>: Technisch herstellbar sind Porendurchmesser bis zu 250 nm.

<sup>37</sup>: Insgesamt wurden über 650 HRTEM- und mehr als 1200 RKM-Bilder der Oxidschichten aufgenommen.

Porenwand, die durch die Herstellung ein negatives Zeta-Potential aufweist. Daher gelingt nur die Füllung größerer Poren durch einfaches Tauchen in eine Clusterlösung. Kleinere, dem Clusterdurchmesser entsprechende Poren können durch Elektrophorese bei Feldstärken bis zu 100 V/cm z.T. mit hoher Ordnung gefüllt werden, wie die HRTEM-Untersuchungen der Komposite belegen.

Diese zeigen aber auch die in den eindimensionalen Anordnungen vorhandenen Fehler. So sind Abstandsvariationen, größere Lücken, Abweichungen von der ideal eindimensionalen Anordnung und die Bildung größerer Metallkolloide zu beobachten. Die Fehlordnung führt dazu, daß der elektrische Widerstand ca. 5 µm langer Clusterdrähte extrem hohe Werte annimmt, so daß Gleichstromleitfähigkeiten nicht mehr zu bestimmen waren. Ebenso konnte bei Impedanzmessungen keine elektronische Relaxation beobachtet werden.

Hinzu kommt ein unerwünschter Einfluß der Matrix. Die zwar in weiten Bereichen amorphe aber ionische Struktur zeigt ebenfalls eine geringe Leitfähigkeit, die auf einem Hopping-Mechanismus beruht. Die Größe der Leitfähigkeit entspricht den an den Kompositen gemessenen Werten, so daß alternative Leitungspfade durch die Matrix nicht ausgeschlossen sind.

Ebenfalls einen maßgeblichen Einfluß auf die Komposite hat die Matrix auf die optischen Eigenschaften kolloidhaltiger Aluminiumoxidmembranen. Durch thermische Zersetzung von Goldclustern entstehen je nach Zersetzungstemperatur Goldkolloide mit 5 bis 12 nm Durchmesser. Die thermodynamische Modellierung des größenabhängigen Schmelzverhaltens einzelner Kolloide beschreibt in guter Näherung auch die Stabilität der in der Membran erzeugten Kolloide. Danach verläuft das Kolloidwachstum nahe am Schmelzpunkt über eine thermisch induzierte Diffusion der Kolloide auf der inneren Porenoberfläche.

Je nach Porengröße kommt es zu einer unterschiedlichen Ordnung der Kolloide in der Schicht. In kleinen Poren (Durchmesser ca. 30 nm) wird die innere Oberfläche in Form kurzer Kolloidreihen in Richtung der Porenachse belegt. Eine Vergrößerung des Porendurchmessers führt dazu, daß die Kolloide zunehmend voneinander isoliert vorliegen. Dies gilt in gleicher Weise für die bei hohen Zersetzungstemperaturen entstehenden ellipsoiden Partikel. Durch Vergrößerung der Kolloide von 5 nm auf 12 nm kommt es im Mittel zu einer bathochromen Verschiebung der Plasmonenresonanz von  $\approx 10$  nm. Durch thermische Behandlung der Oxidschichten bildet sich ohne Verlust der Struktur oberhalb von 1000 °C über  $\gamma$ -Aluminiumoxid (450 °C) schließlich die  $\theta$ -Aluminiumoxidmodifikation, wodurch es zu einer deutlichen Veränderung der dielektrischen Eigenschaften der



Aluminiumoxidmembran kommt. Dies zeigt sich in einer starken Rotverschiebung in der Absorption um  $\approx 20$  nm.

Die Modellierung der Transmissionsmessungen mit Hilfe des Effektivmediummodells nach Maxwell-Garnett zeigt für eine Porosität von ca. 40 %, wie sie durch HRTEM-Untersuchungen auch für die Membranen ermittelt wurde, eine gute Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Absorptionen.

Ebenfalls durchgeführte Reflexionsmessungen zeigen bei Proben mit kleinem Porendurchmesser bzw. bei hohen Zersetzungstemperaturen zwei Resonanzabsorptionen. Diese sind bei niedriger Temperatur auf die o.g. kurzen drahtartigen Kolloidanordnungen und bei hohen Temperaturen auf ellipsoide Partikel zurückzuführen. Dies wird durch Immersionsversuche bestätigt.

Insgesamt sind die optischen Eigenschaften der kolloidhaltigen Oxidschichten die (komplexe) Kombination aus Partikelgröße, -form, und -anordnung und damit der Zersetzungstemperatur und Porenanisotropie, sowie der Membranvorbehandlung und der damit verbundenen dielektrischen Umgebung.

Auch auf die Erzeugung lumineszierender Verbindungen hat die Aluminiumoxidmatrix einen wesentlichen Einfluß. So zeigen bereits die in Oxalsäure erzeugten Oxidschichten Photolumineszenz bei 540 - 560 nm, die auf die Aluminiumoxalatbildung in der Schicht zurückzuführen ist.

Nach thermischer Zersetzung eines labilen Silans in den Poren der Oxidschicht belegen die IR-Spektren, daß sich Verbindungen der allgemeinen Form  $(O)_w(Si)_xSi(OH)_y(H)_z$ , mit  $w + x + y + z = 4$  gebildet haben. Diese zeigen intensive Photolumineszenz bei 540 nm und 560 nm und nach mehrfacher Silanfüllung ist zudem ein Maximum bei 500 nm zu beobachten. Das Silizium liegt nach Auswertung aller Untersuchungen in Form von Siloxenschichten auf der Porenwand vor. Dabei kommt es zur Reaktion der thermisch erzeugten Siliziumatome mit den Hydroxylgruppen der Porenwand, die weiteren Valenzen des Siliziums werden durch Wasserstoff bzw. weitere Hydroxylgruppen abgesättigt.

Die Wechselwirkung mit dem Templat oder der Matrix reicht von der Dipolinduktion (Kolloide), über die elektrostatische Wechselwirkung ( $Au_{55}$ -Cluster) bis hin zu kovalenter Bindungsbildung (Siloxene). Sie ist für die Eigenschaften aller erzeugten Komposite maßgebend.

So ist die ein negatives Zeta-Potential aufweisende Aluminiumoxidoberfläche für die starke Wechselwirkung mit den partiell positiv geladenen Clustern verantwortlich. Dies führt u.a. zur Bildung stark fehlerhafter Clusterdrähte in kleinen Poren.

Zugleich wird jedoch die Füllung größerer Poren mit Clustern stark erleichtert, deren thermische Zersetzung zu neuen Nanokompositen führt. Hier hat die Matrix einen elektronischen Einfluß auf die durch optische Anregung in den Metallkolloiden erzeugten Multipole. Die Dämpfung durch die Oxidumgebung führt in Verbindung mit der starken Anisotropie der Poren zu veränderten optischen Eigenschaften. Die stärkste Wechselwirkung in Form kovalenter Bindungen ist bei der thermischen Zersetzung reaktiver Silane unter Bildung photolumineszenter Siloxene zu beobachten.

## 6 Ausblick

Die elektrischen Eigenschaften einer eindimensionalen Clusterkette konnte im wesentlichen aufgrund der zu großen Drahtlänge nicht bestimmt werden. Daher ist es das Ziel, kurze Ketten auf lithographisch strukturierten Substraten zu erzeugen. Dies könnte zum einen in Gräben auf Oberflächen, zum anderen zwischen Nanoelektroden erfolgen.

Im Bereich der optischen Eigenschaften kolloidhaltiger Aluminiumoxidmembranen ist ungeklärt, weshalb die zweite Plasmonenresonanz nur in Reflexion zu erkennen ist. Hier haben Versuche zur Untersuchung der Schichten mit polarisiertem Licht begonnen.

Die Erzeugung lumineszierender Verbindungen in Aluminiumoxidmembranen ist bereits auf die chemische Synthese von II-VI- und III-V-Halbleitern erweitert worden [181, 182]. Dabei führt insbesondere die naßchemische Füllung mit CdS zu durchgehend gefüllten Poren, eine wesentliche Voraussetzung für die angestrebte Photolumineszenz [181 - 183]. Weitere Arbeiten an Siloxen-haltigen Schichten erscheinen vor dem Hintergrund der schlechten Leitfähigkeit dieser Verbindungen wenig aussichtsreich [175].

Insgesamt bisher unerwähnt sind neuere Arbeiten zur chemischen Modifizierung der Aluminiumoxidschichten mit bifunktionellen Molekülen, sowohl an der äußeren als auch der inneren Oberfläche. So führt die Hydrophobierung der Aluminiumoxidmembranoberfläche mit perfluororierten Silanen zu extrem wasserabweisenden Oberflächen [28, 29, 184]. Diese Eigenschaften basieren auf einer Kombination aus Struktur und Grenzflächenenergie. Dieses grundlegende Prinzip soll durch die universelle Strukturierung mittels nanoskaliger Teilchen auf beliebige Oberflächen erweitert werden. Diese wären extrem schmutzabweisend und besäßen im Gegensatz zu bisher bekannten Systemen eine glänzende Oberfläche.

Die Modifizierung der inneren Oberfläche führt zur Ausbildung spezifischer Funktionen in der Membran. So können gezielt radioaktive Isotope auf der inneren Oberfläche dauerhaft komplexiert werden, mit möglichen Anwendungen im Bereich radioaktiver koronarer Gefäßnetze. Ebenfalls möglich ist die schwache Komplexierung bioaktiver Verbindungen. Durch Steuerung der Porengeometrie sowie der chemischen Oberflächenmodifizierung kann eine gezielte Abgabe der eingelagerten Verbindungen realisiert werden (Drug-Delivery) [185, 186].

Insgesamt ergibt sich aus der Kombination aus nanoporösem Aluminiumoxid, der Oberflächenstruktur, welche gezielt durch Nanoteilchen verändert wird und der chemischen Modifizierung der Oberflächen ein breites Feld möglicher neuer Materialien.

## 7 Allgemeine Versuchsbeschreibung

### 7.1 Aluminiumoxid

#### 7.1.1 Vorbehandlung der Aluminiumsubstrate

Die verwendeten Aluminiumbleche (Reinheit: 99,5 % und 99,999 %) oder -folien (Reinheit: 99,8 %) werden in einer Lösung aus 12 g Kaliumdichromat in 10 prozentiger Phosphorsäure bei 90 °C entfettet und ggf. von Oxidresten befreit. Im Anschluß werden die Substrate in einer Lösung aus 1100 ml Phosphor- und 700 ml Schwefelsäure bei 75 - 85 °C elektroliert. Die Stromdichte beträgt 0,5 - 0,8 Acm<sup>-2</sup>. Die dazu verwendete elektrische Spannung richtet sich nach der anschließend durchzuführenden Aluminiumoxidmembranbildung, wie Tabelle 18 zeigt

**TABELLE 18: ALUMINIUMVORBEHANDLUNG**

Anodisierspannung	Polierspannung
bis 7,5 V	7,5 V
> 7,5 V bis 15 V	10 V
> 15 V	15 V

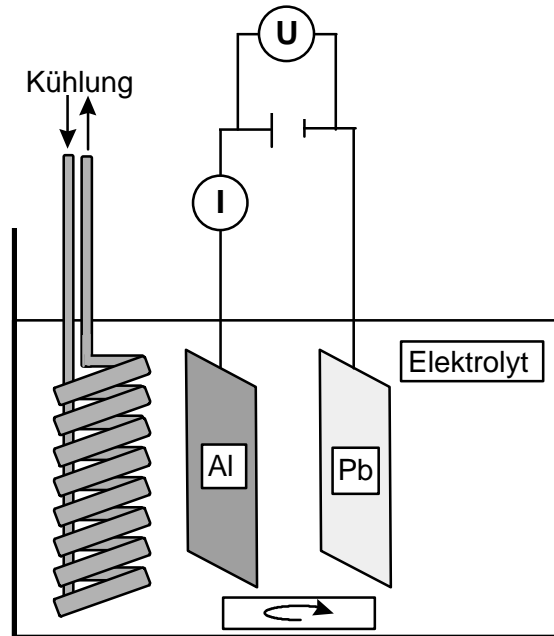
#### 7.1.2 Anodische Oxidation

Die vorbehandelten Substrate werden in einem geeigneten Elektrolyten bei 0 °C galvanostatisch anodisch oxidiert. Der Elektrolyt wird, soweit nicht gesondert angegeben, durch die Anodisierspannung nach Tabelle 19 bestimmt.

**TABELLE 19: ANODISIERBEDINGUNGEN**

Anodisierspannung [V]	Elektrolyt	Stromdichte [mA·cm <sup>-2</sup> ]
bis 15	10 % Schwefelsäure	0,5 - 1,7
20 - 25	5 % Schwefelsäure	2,9 - 3,8
30 - 40	4 % Oxalsäure	1,4 - 3,5
50 - 80	1 % Oxalsäure	1,5 - 4,8

Abbildung 140 zeigt eine schematische Abbildung der Apparatur. Als Kathode wird eine Bleiplatte verwendet. Der Elektrolyt wird zur Vermeidung von Konzentrations- und Temperaturgradienten während der Reaktion durchmischt.



**ABBILDUNG 140: SKIZZE DER ANODISIERAPPARATUR**

Die Anodisiergefäße besitzen ein Volumen von 10 l, wodurch Konzentrations- und Temperaturschwankungen während der Oxidation gering bleiben.

### 7.1.3 Membranherstellung

#### 7.1.3.1 Aluminiumfolie

Bei Verwendung von Aluminiumfolie werden Membranen durch Auflösen des verbliebenen Metalls hergestellt. Dazu wird zunächst die auf der Rückseite vorhandene Oxidschicht durch 15 minütige Behandlung mit 15 prozentiger Phosphorsäure entfernt. Im Anschluß daran wird das Metall mit einer 5 prozentigen methanolischen Bromlösung oxidativ entfernt. Die Poren auf der so freigelegten Rückseite können dann durch erneute 15 minütige Behandlung mit 15 prozentiger Phosphorsäure geöffnet werden.

### 7.1.3.2 *Aluminiumbleche*

Nach Abschluß der stationären anodischen Oxidation wird die Spannung in 5 % Schritten bis zu ca. 1 V reduziert. Jeder Schritt ist von einer Abnahme der Stromdichte gefolgt, die sich kurz danach wieder vergrößert. Am Maximum der Anstiegsgeschwindigkeit wird die Spannung erneut reduziert [81]. Aufgrund der Spannungsabhängigkeit der Schichtparameter entstehen kleinere Poren, deren Anzahl zunimmt. Zugleich verringert sich die Barrierschichtdicke. Die noch verbleibende Restbarrierschicht von 1 - 3 nm kann nach erfolgter Spannungsreduktion durch 25 prozentige Schwefelsäure aufgelöst werden. Durch Reaktion der Hydroniumionen mit Aluminium entsteht Wasserstoff, der die Membran vom Metall ablöst.

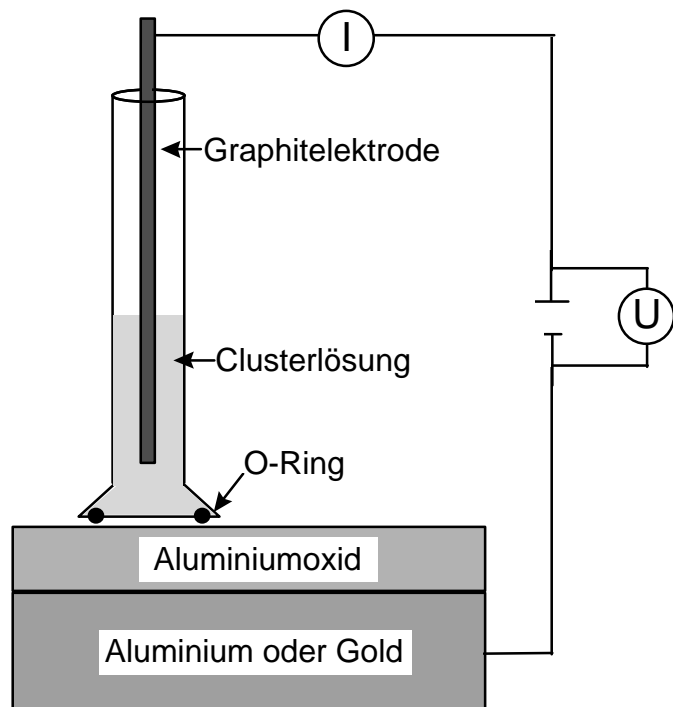
## 7.2 Herstellung der Metallkolloide / Metallcluster - Aluminiumoxidkomposite

### 7.2.1 **Kolloid- und Clusterfüllung**

Die Clusterfüllung kann prinzipiell durch drei Verfahren erfolgen:

- ◆ Tauchen
- ◆ Vakuuminduktion
- ◆ Elektrophorese

Tauchen in eine verdünnte Clusterlösung findet Anwendung, sofern der Porendurchmesser wesentlich größer als der Clusterdurchmesser ist. Die Vakuuminduktion wird für Goldkolloide eingesetzt. Dabei wird eine Membran als Filterschicht verwendet, durch die eine verdünnte Kolloidlösung gesaugt wird. Elektrophorese wird zur Füllung kleiner Poren mit Goldclustern genutzt. Dazu wird ein Glasrohr, welches mittels PTFE-O-Ring abgedichtet ist, auf die zu füllende Oxidschicht aufgesetzt. Als Kathode dient die restliche Aluminiummetallschicht oder eine durch Sputtern aufgebrachte Goldelektrode, Anode ist ein Graphitstab (Abbildung 140). Bei Spannungen zwischen 5 V und 40 V wird die Elektrophorese durchgeführt.

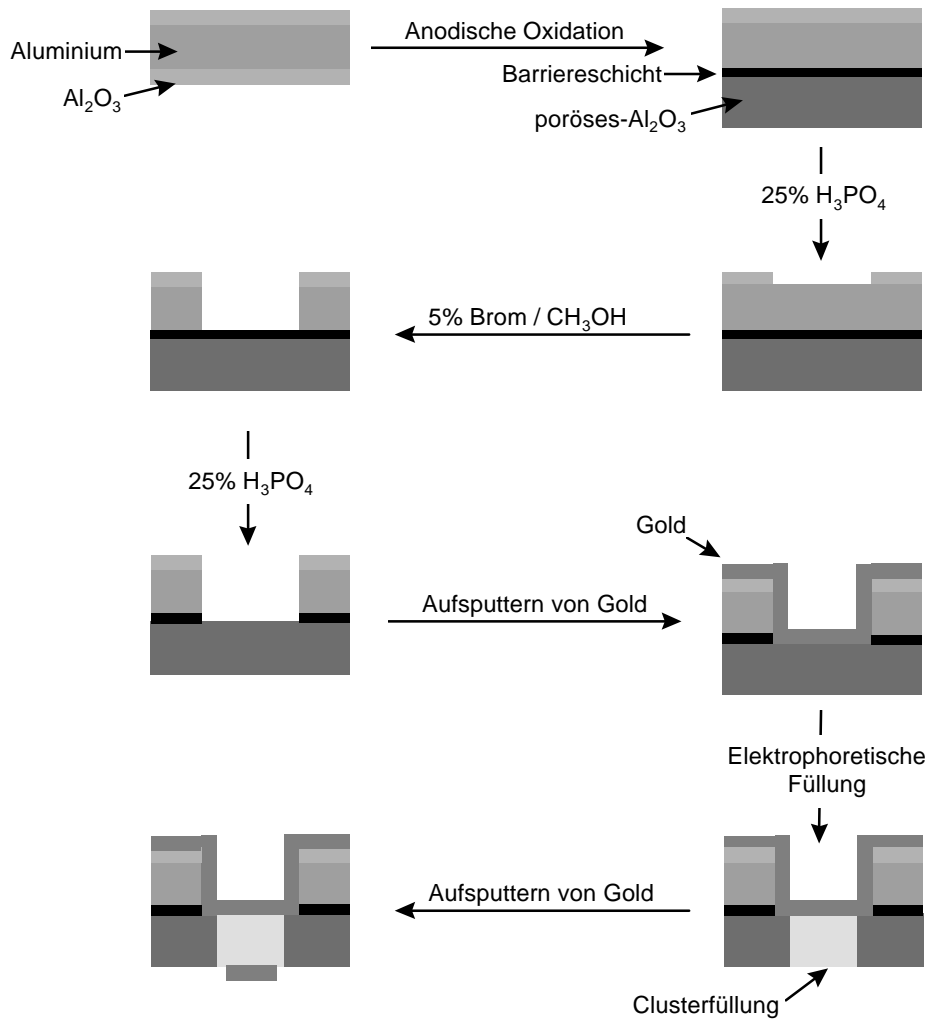


**ABBILDUNG 141: SKIZZE DER ELEKTROPHORESEAPPARATUR**

### 7.2.2 Präparation der Proben zur Leitfähigkeitsmessung

Elektropolierte Aluminiumfolie wird zunächst auf einer Seite anodisch oxidiert. Auf der Rückseite wird das Aluminiumoxid mit 15 prozentiger Phosphorsäure entfernt. Das in diesem Bereich freigelegte Aluminium kann danach mit einer 5 prozentigen Bromlösung in Methanol aufgelöst werden. Die Barrierschicht wird durch erneute Behandlung mit Phosphorsäure entfernt und die Rückseite mit Gold besputtert. Nach elektrophoretischer Füllung mit Goldclustern wird auf der Vorderseite der zweite Goldkontakt aufgesputtert. Die gesamte Probenpräparation wird durch das folgende Fließbild in der Übersicht gezeigt.





**ABBILDUNG 142: SCHEMA DER PROBENHERSTELLUNG ZUR LEITFÄHIGKEITSMESSUNG**

### 7.2.3 Kolloidbildung

Die Kolloidbildung erfolgt durch thermische Zersetzung Goldcluster-gefüllter Aluminiumoxidmembranen, welche durch Tauchinduktion hergestellt werden. Die thermische Zersetzung erfolgt an Luft bei Temperaturen zwischen 100 °C und 800 °C. Vorgetemperte Membranen werden durch Behandlung bei 1000 °C über zwei Stunden erzeugt. Tabelle 20 zeigt die verwendeten Clusterkonzentrationen.

**TABELLE 20: KOMPOSITE ZUR KOLLOIDBILDUNG**

Spannung [V]	Clusterkonzentration [mg/mL]	Membranfläche [cm <sup>2</sup> ]
25	0,032	≈25
40	0,031	≈27
50	0,032	≈30
60	0,028	≈27
70	0,028	≈32

### 7.3 Herstellung der Silizium-Aluminiumoxid-Nanokomposite

Ein Stück Aluminiumoxidmembran (ca. 1 cm<sup>2</sup>) wird in einer die Probe bedeckenden Menge Pentamethylcyclopentadienylsilan unter Inertgas in einen Stickstoffkolben gegeben. Durch Evakuieren wird das Gas aus den Poren entfernt und diese (nach Belüften mit Inertgas) mit Silan gefüllt. Die so erhaltenen Proben werden danach in einem Rohrofen unter Inertgas thermolysiert. Die Proben sind an Luft stabil lagerfähig.

## 8 Liste der verwendeten Geräte

<b>Transmissionselektronenmikroskop:</b>	Philips CM 200 FEG mit Super Twin Linse
<b>Rasterkraftmikroskop:</b>	Burleigh Aris 3300 PSPM
<b>Ionenstrahlätzgerät:</b>	Gatan PIPS - Model 691
<b>UV-VIS-Spektrometer:</b>	Cary 1 Bio
<b>IR-Spektrometer:</b>	BioRad FTS 175
<b>Ultramikrotom:</b>	Leica Ultracut UCT
<b>Elektrometer:</b>	Keithley 6517
<b>Potentiostat:</b>	EG&G 283
<b>Gain Phase Analyser:</b>	Solartron SI 1260

## 9 Liste der Abkürzungen und Symbole

A, A'	Membranfläche
a.u.	arbitrary units
b	Krümmungsradius
C	Kapazität
CVD	Chemical Vapour Deposition
dim	dimensionale
d	Porendurchmesser
d <sub>Ox</sub>	Oxidschichtdicke
d <sub>HRTEM</sub>	Porendurchmesser, durch HRTEM bestimmt
d <sub>RKM, unbehandelt</sub>	Porendurchmesser, durch RKM ohne Vorbehandlung bestimmt
d <sub>RKM, ionengeätzt</sub>	Porendurchmesser, durch RKM nach Ionenstrahlätzen bestimmt
D	Durchmesser
D <sub>RKM, Rückseite</sub>	Zelldurchmesser, durch RKM bestimmt
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
e	Elementarladung
e	Euler'sche Zahl
E	Elektrische Feldstärke
E <sub>C</sub>	Coulombenergie
δE	Energieunschärfe
F <sub>Pore</sub>	Porenfläche
F <sub>Hexagon</sub>	Fläche einer Zelle
FIB	Focused Ion Beam
h	Planck'sches Wirkungsquantum
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
i	$\sqrt{-1}$
I	Strom
IR	Infrarot
j	Anzahl der Schalen der full-shell-cluster
j	Stromdichte
k <sub>B</sub>	Boltzmannkonstante
k	Absorptionskoeffizient
l	Barrierschichtdicke
l <sub>∞</sub>	mittlere freie Weglänge

$m_e$	effektive Elektronenmasse
$n'$	Realteil des komplexen Brechungsindex
$n''$	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex
$n_D^{20}$	Brechungsindex, bestimmt mit der Natrium-D-Linie bei 20 °C
$n$	Brechungsindex
$\tilde{n}$	komplexer Brechungsindex
$N$	Anzahl der Atome in full-shell-Clustern
$N_E$	Anzahl der Elektronen pro Volumen
$O$	Oberfläche
$OA$	Oberflächenatome
$p$	Porendichte
$phen$	Phenanthrolin
$PPh_3$	Triphenylphosphan
$p_{HRTEM}$	Porendichte, durch HRTEM bestimmt
$p_{RKM, \text{unbehandelt}}$	Porendichte, durch RKM ohne Vorbehandlung bestimmt
$p_{RKM, \text{ionengeätzt}}$	Porendichte, durch RKM nach Ionenstrahlätzen bestimmt
$P_{RKM, \text{Rückseite}}$	Zelldichte, durch RKM bestimmt
$PVD$	Physical Vapour Deposition
$QP$	Quantenpunkt
$REM$	Rasterelektronenmikroskopie
$RKM$	Rasterkraftmikroskopie
$RSM$	Rastersondenmikroskopie
$RTM$	Rastertunnelmikroskopie
$R_T$	Tunnelwiderstand
$R_{QH}$	Quanten-Hallwiderstand
$R_v$	Reflektivität
$R$	Teilchenradius
$s$	Standardabweichung
$set$	Single Electron Tunneling
$SIMIT$	Size Induced Metal Insulator Transition
$TOSS$	Hepta-(cyclopentyl)mercaptopropylsilsesquioxan
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$U$	elektrische Spannung
$v_F$	Fermigeschwindigkeit
$V$	Volumen

w	Gauß-Breite
Z	Menge ganzer Zahlen
$\alpha$	Polarisierbarkeit
$\epsilon''$	Imaginärteil der komplexen Permittivität
$\epsilon'$	Realteil der komplexen Permittivität
$\tilde{\epsilon}$	komplexe Permittivität
$\epsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$\epsilon_{\text{Met}}$	Dielektrizitätskonstante des Metall
$\epsilon_{\text{Um}}$	Dielektrizitätskonstante der Matrix
$\eta$	Porosität
$\Gamma$	Dämpfungskonstante
$\lambda$	De Broglie Wellenlänge
$\tau$	Lebensdauer
$\nu$	Frequenz elektromagnetischer Strahlung
$\nu_{\text{P}}$	Plasmafrequenz
$\omega$	Kreisfrequenz
$\varnothing$	Durchmesser

## 10 Literaturverzeichnis

1. V. Altstädt, W. Bleck, W. Dirschmid, A. Dammann, A. Grunwald, H. Harig, H. Hofmann, W. A. Kaysser, C.J. Langenbach, J. Müssig, K.-M. Nigge, R. Renz, T. Sawitowski, G. Schmid, V. Thole, *Neue Materialien für Innovative Produkte. - Entwicklungstrends und gesellschaftliche Relevanz*, Europäische Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH, Springer Verlag, Heidelberg, **1999**
2. G. Schmid (Hrsg.), *Cluster and Colloids, From Theory to Applications*, VCH, Weinheim, **1994**
3. G. Schmid, *Large clusters and colloids. Metal in the embryonic state*, Chemical Review, 92, 1709, **1992**
4. G. Schmid, *Clusters and Colloids - Bridges between Molecular and Condensed Materials*, Materials Chemistry and Physics, 29, 133, **1991**
5. G.A. Ozin, *Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions*, Advanced Materials, 4/10, 612, **1992**
6. A. Henglein, *Electronics of colloidal nanometer particles*, Berichte der Bunsengesellschaft, 99/7, 903, **1995**
7. A. Henglein, *Small-Particle Research: Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles*, Chemical Review, 89, 1861, **1989**
8. A.P. Alivisatos, *Perspectives on the Physical Chemistry of Semiconductor Nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry, 100/31, 13226, **1996**
9. A.P. Alivisatos, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*, Science, 271, 933, **1996**
10. H. Weller, *Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen: Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül*, Angewandte Chemie, 105, 43, **1993**
11. J.H. Fendler, *Self-assembled nanostructured materials*, Chemistry of Materials, 8/8, 1616, **1996**
12. J.H. Fendler, *The Colloid Chemical Approach to Nanostructured Materials*, Advanced Materials, 7/7, 607, **1995**
13. G. Schmid, *Large Metal Clusters and Colloids - Metals in the Embryonic States*, Progress in Colloid and Polymer Science, 111, 52, **1998**
14. G. Schmid, *Size-Dependent Properties of Nanostructured Metal Particles*, Bulletin of the Polish Academy of Sciences Chemistry, 46/3, 229, **1998**
15. G. Schmid, *The Role of Big Metal Clusters in Nanoscience*, Dalton Transactions, 7, 1077, **1998**

16. G. Schön, U. Simon. *A fascinating new field in colloid science: small ligand-stabilized metal clusters and possible application in microelectronics, Part I: State of the Art*, Journal of Colloid and Polymer Science, 273, 101, **1995**
17. G. Schön, U. Simon, *A fascinating new field in colloid science: small ligand-stabilized metal clusters and possible application in microelectronics Part II: Future Directions*, Journal of Colloid and Polymer Science, 273, 202, **1995**
18. U. Simon, *Untersuchung der elektronischen Quanteneigenschaften stabilisierter Metallcluster mittels Impedanzspektroskopie*, Dissertation, Essen, **1992**
19. U. Simon, *Struktur / Eigenschaftsbeziehungen und Strategien zur Steuerung des Ladungstransports in nanoporösen Festkörpern*, Habilitation, Essen, **1999**
20. R. W. Siegel, *Nanophase Materials*, Encyclopedia of Applied Physics, 173, **1994**
21. A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems*, Chemical Review, 95, 49, **1995**
22. C.R. Martin, *Nanomaterials: A Membrane-Based Synthetic Approach*, Science, 266, 1961, **1994**
23. D. Routkevitch, A.A. Tager, J. Haruyama, D. Almawlawi, M. Moskovits, J.M. Xu, *Nonlithographic nano-wire arrays: Fabrication, physics and device applications*, IEEE Transactions on Electron Devices, 43/10, 1646, **1996**
24. A.J. Nozik, O.I. Micic, *Colloidal Quantum Dots of III-V Semiconductors*, MRS-Bulletin, 2, 24, **1998**
25. J. H. Fendler (Hrsg.), *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**
26. M. Antonietti, S. Henke, A. Thünemann, *Highly ordered materials with ultra-low surface energies: Polyelectrolyte-surfactant complexes with fluorinated surfactants*, 8/1, 41, **1996**
27. A. Ulman, *Formation and Structure of Self-assembled monolayers*, 96, 1533, **1996**
28. K. Tsujii, T. Yamamoto, T.Onda, S. Shibuichi, *Superölabstoßende Oberflächen*, Angewandte Chemie, 109/9, 1042, **1997**
29. S. Shibuichi, T.Onda, N.Satoh, K.Tsujii, *Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structures*, Journal of Physical Chemistry, 100, 19512, **1996**
30. C. Martin, *Membrane-Based Synthesis of Nanomaterials*, Chemistry of Materials, 8, 1739, **1996**
31. C.M. Zelenski, G.L. Hornyak, P.K. Dorhout, *Synthesis and Characterization of CdS Particles within Nanoporous Aluminium Oxide Template*, Nanostructured Materials, 9, 173, **1997**
32. P. Hoyer, H. Masuda, *Electrodeposited Nanoporous TiO<sub>2</sub> Film by a Two-Step Replication Process from Anodic Alumina*, Journal of Material Science, 15, 1228, **1996**



33. H. Masuda, K. Fukuda, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*, Science, 248, 1466, **1995**
34. P. Hoyer, N. Baba, H. Masuda, *Small Quantum-Sized CdS Particles Assembled to Regularly Nanostructured Porous Films*, Applied Physical Letters, 66/20, 2700, **1995**
35. C.A. Foss, G.L.Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin, *Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectras and the Effect of Particle Size and Shape*, Journal of Physical Chemistry, 98, 2963, **1994**
36. R.V. Parthasarathy, C.R. Martin, *Synthesis of polymeric microcapsule arrays and their use for enzyme immobilization*, Nature, 369, 298, **1994**
37. J.D. Klein, R.D. Herrick, II, D. Palmer, M.J. Sailor, *Electrochemical Fabrication of Cadmium chalcogenide microdiode arrays*, Chemistry of Materials, 5, 902, **1993**
38. P. Hoyer, H. Masuda, *Fabrication of Porous TiO<sub>2</sub> Films using Two-Step Replication of Microstructure of Anodic Alumina*, Japanese Journal of Applied Physics, 31, L1775, **1992**
39. C.J. Brumlik, C.R. Martin, *Template synthesis of metal microtubules*, Journal of the American Chemical Society, 113, 2174, **1991**
40. D. AlMawlawi, N. Coombs, M. Moskovits, *Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminium oxide pores as a function of particle size*, Journal of Applied Physics, 70/8, 4421, **1991**
41. C.R Martin, *Template Synthesis of Organic Microtubules*, Journal of the American Chemical Society, 112, 8976, **1990**
42. C. L. Bowles, G.A. Ozin, *Self-Assembling Frameworks: Beyond Microporous Oxides*, Advanced Materials, 8/1, 13, **1996**
43. Ö. Dag, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Nanostructures: New forms of luminescent silicon*, Advanced Materials, 7/1, 72, **1995**
44. C. L. Bowles, A. Malek, G.A. Ozin, *Chemical vapor deposition topotaxy in porous hosts*, Chemical Vapour Deposition, 2/3, 97, **1996**
45. E.S. Shapiro, N.I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, *Structure and reactivity of small metallic and bimetallic clusters hosted in molecular sieves*, Berichte der Bunsengesellschaft, 99, 1321, **1995**
46. U. Simon, *Charge Transport in Nanoparticle Arrangements*, Advanced Materials, 10/17, 1487, **1998**
47. R. Pelster, U. Simon, *Nanodispersions of Conducting Particles: Preparation, Microstructure and Dielectric Properties*, Journal of Colloid and Polymer Science, **in press**
48. U. Simon, V. Gasparian, *A Theoretical Consideration of Disorder in an Finite 1D Metal Cluster Chain in an Nanoporous Solid*, Physica Stati Solidi, 205, 223, **1998**
49. V. Gasparian, U. Simon, *Potential Distribution in a Finite 1-D Array of Arbitrary Mesoscopic Tunnel Junctions*, Physica B, 240, 289, **1997**

50. A. Ziehfrend, U. Simon, W.F. Meier, *Oxygen ion conductivity of platinum impregnated stabilized zirconia in bulk microporous materials*, *Advanced Materials*, 8/5, 424, **1996**
51. W. Zhou, J.M. Thomas, D.S. Shephard, B.F.G. Johnson, D. Ozkaya, T. Maschmeyer, R.G. Bell, Q. Ge, *Ordering of Ruthenium Cluster Carbonyls in Mesoporous Silica*, *Science*, 280, 705, **1998**
52. G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J.O. Bovin, G. Karsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, *Gold Clusters and Colloids in Alumina Nanotubes*, *Chemistry, A European Journal*, 3/12, 1951, **1997**
53. T. Hanaoka, H.-P. Kormann, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, *Three-Dimensional Assemblies of Gold Colloids in Nanoporous Alumina Membranes*, *Eur. Journal of Inorganic Chemistry*, 807, **1998**
54. T. Hanaoka, A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, H.-P. Kormann, U. Kreibig, M. Kröll, R. Neuendorf, T. Sawitowski, G. Schmid, *Alumina Membranes - Template for Novel Nanocomposites*, *Applied Organometallic Chemistry*, 12, 367, **1998**
55. J. Spatz, S. Mößer, M. Möller, M. Kocher, D. Neher, G. Wegner, *Controlled Mineralization and Assembly: Hydrolysis-Based Nanoparticles in Organic Solvents Combining Polymer Micelles and Microwave Techniques*, *Advanced Materials*, 10/6, 473, **1998**
56. J. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, *Substrate-induced lateral micro-phase separation of a diblock copolymer*, *Advanced Materials*, 8/6, 513, **1996**
57. J. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Gold nanoparticles in micellar poly(styrene)-b-poly(ethyleneoxide)films - size and interparticle distance control in monoparticulate films*, *Advanced Materials*, 8/4, 337, **1996**
58. A. Cizeron, M.P. Pileni, *Solid Solution of Cd<sub>y</sub>Zn<sub>1-y</sub>S Nanosized Particles: Photophysical Properties*, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 8887, **1997**
59. I. Lisiecki, F. Billoudet, M.P. Pileni, *Control of the shape and size of copper metallic particles*, *Journal of Physical Chemistry*, 100, 4160, **1996**
60. I. Lisiecki, M.P. Pileni, *Copper metallic particles synthesized "in situ" in reverse micelles: influence of various parameters on the size of the particles*, *Journal of Physical Chemistry*, 99, 5077, **1995**
61. S. Förster, M. Antonietti, *Amphiphilic block copolymers in structure-controlled nanomaterials hybrids*, *Advanced Materials*, 10/3, 195, **1998**
62. M. Antonietti, S. Henke, A. Thünemann, *Highly ordered materials with ultra-low surface energies: Polyelectrolyte-surfactant complexes with fluorinated surfactants*, *Advanced Materials*, 8/1, 41, **1996**
63. S. Förster, *Amphiphilic Block Copolymers*, *Berichte der Bunsengesellschaft*, 101/10, 1671, **1997**

64. Q. Hao, D. Zhao, J. Feng, K. Weston, S.K. Buratto, G.D. Stucky, S. Schacht, F. Schüth, *Room Temperature Growth of Mesoporous Silica Fibers: A new High Surface-Area Optical Waveguide*, *Advanced Materials*, 9/12, 974, **1997**
65. G. Ihlein, F. Schüth, O. Krauß, U. Vietze, F. Laeri, *Alignment of a Laser Dye in the Channels of the  $AlPO_4-5$  Molecular Sieve*, *Advanced Materials*, 10/14, 1117, **1998**
66. G.L. Hornyak, *Characterization and Optical Theory of Nanometal / Porous Alumina Composite Membranes*, Dissertation, Fort Collins, **1997**
67. G.L. Hornyak, C.J. Patrissi, C.R. Martin, *Fabrication, Characterization, and Optical Properties of Gold Nanoparticle / Porous Alumina Composites: The Nonscattering Maxwell-Garnett Limit*, *Journal of Physical Chemistry B*, 101, 1548-1555, **1997**
68. C.A. Foss, G.L.Hornyak, J.A. Stockert, C.R. Martin, *Optical Properties of Composite Membranes Containing Arrays of Nanoscopic Gold Cylinders*, *Journal of Physical Chemistry*, 96, 7497, **1992**
69. J.W. Diggle, T.C. Downie, C.W. Goulding, *Anodic Oxide Films on Aluminium*, *Chemical Review*, 69, 365, **1969**
70. J.P. O`Sullivan, G.C.Wood, *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, *Proceedings of the Royal Society of London*, 317, 511, **1970**
71. W. Gaißer, *Anodische Oxidation von Aluminium*, *Galvanotechnik*, 72/3, 244, **1981**
72. G.E. Thompson, G.C. Wood, *Anodic films on aluminium*, *Treatise of Materials Science and Technology*, 23, 205, **1983**
73. K. Wefers, C. Misra, *Oxides and Hydroxides of Aluminium*, Alcoa Laboratories, **1987**
74. R. Kniep, P. Lamparter, S. Steeb, *Structure of anodic coatings on Aluminium*, *Advanced Materials*, 1/7, 975, **1989**
75. H. Ginsberg, K. Wefers, *Zur Struktur der anodischen Deckschichten auf Aluminiumoberflächen*, *Metall*, 17/3, 202, **1963**
76. M.M Lohrengel, *Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: the high-field regime*, *Material Science and Engineering*, 6, 241, **1993**
77. F. Keller, M.S. Hunter, D.L. Robinson, *Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium*, *Journal of the Electrochemical Society*, 100/9, 411, **1953**
78. T.P. Hoar, J. Yahalom, *The Initiation of Pores in Anodic Oxide Films Formed on Aluminium in Acid Solutions*, *Journal of the Electrochemical Society*, 110/6, 614, **1963**
79. D.D. Macdonald, *On the formation of voids in anodic oxide films on aluminium*, *Journal of the Electrochemical Society*, 140/3, L27, **1993**
80. J. Siejka, C. Ortega, *An  $O^{18}$  Study of Field-Assisted Pore Formation in Compact Anodic Oxide Films on Aluminium*, *Journal of the Electrochemical Society*, 124/6, 883, **1977**

81. G.E. Thompson, R.C. Furneaux, G.C. Wood, J.A. Richardson, J.S. Goode, *Nucleation and Growth of porous anodic Films on Aluminium*, Nature, 272, 433, **1978**
82. O. Jessensky, F. Müller U. Gösele, *Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Arrays in Anodic Alumina*, Applied Physical Letters, 72/10, 1173, **1998**
83. J. Randon, P.P. Mardilovich, A.N. Govyadinov, R. Paterson, *Computer Simulation of Inorganic Membrane Morphology Part 3: Anodic Alumina Films and Membranes*, Journal of Colloid and Interface Science, 169, 335-341, **1995**
84. H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura, *Highly Ordered Nanochannel-Array Architecture in Anodic Alumina*, Applied Physical Letters, 79/19, 2770, **1997**
85. E. Raub, D. Nitsche, H. Kawase, H. Weiss, *Untersuchungen zur anodischen Oxidation von Aluminium*, Metall, 23/7, 667, **1969**
86. A. Heilmann, F. Altmann, D. Katzer, F. Müller, T. Sawitowski, G. Schmid, *Determination of the Pore Size and the Vertical Structure of nanoporous Alumina*, Applied Surface Science, **1999**
87. K. Wickramasinghe, *Scanned-Probe Microscopes*, Scientific American, 10, 74, **1989**
88. P.K. Hansma, V.B. Elings, O. Marti, C.E. Bracker, *Scanning Tunneling Microscopy, Atomic Force Microscopy and Related Techniques*, Science, 242, 209, **1988**
89. D.A. Bonnell (Hrsg.), *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy*, VCH, Weinheim, **1993**
90. R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Presse, Cambridge, **1994**
91. D. Sarid, V. Elings, *Review of scanning force microscopy*, Journal of vacuum science and technology, B9 (2), 431, **1991**
92. D. Rugar, P. Hansma, *Atomic Force Microscopy*, Physics Today, 10, 23, **1990**
93. G. Neubert, *Ein neuer Mikroskoptyp: AFM*, Physik in unserer Zeit, 19/4, 112, **1988**
94. P. Mulvaney, *Imaging Nanosized Gold Colloids by AFM: A Direct Comparison with TEM*, Faraday Transactions, **1996**
95. G. Binnig, Ch. Gerber, E. Stoll, T.R. Albrecht, C.F. Quate, *Atomic-resolution with Atomic Force Microscope*, Europhysics Letters, 3/12, 1281, **1987**
96. J.G.A. Dubois, J.W. Gerritsen, G. Schmid, H. van Kempen, *Scanning tunneling microscopy observations of metallic clusters Pd<sub>561</sub> and Au<sub>55</sub> and the implications of their use as a well defined tip*, Journal of vacuum science and technology, 2, 814, **1991**
97. S. Peschel, *Herstellung und rastersondenmikroskopische Untersuchung von Monolagen ligandstabilisierter Übergangsmetallcluster und -kolloide*, Dissertation, Essen, **1997**

98. G.L. Hornyak, S. Peschel, T. Sawitowski, G. Schmid, *TEM, STM and AFM as Tools to Study Clusters and Colloids*, Micron, VOL. 29, 2/3, 183, **1998**
99. R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials*, Springer, Heidelberg, **1992**
100. C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, München, **1996**
101. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, VCH, Weinheim, **1990**
102. G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, **1987**
103. M. Sundaram, A.S. Chalmers, P.F. Hopkins, A.C. Gossard, *New Quantum Structures*, Science, 254, 1326, **1991**
104. G. Graff, *Materials Scientists Put the Squeeze on Electrons*, Science, 254, 1306, **1991**
105. N. Garcia, L. Escapa, *Elastic Oscillation Resistances of Small Contacts*, Applied Physical Letters, 54/15, 1418, **1989**
106. G. Fasol, *Nanowires: Small is Beautiful*, Science, 280, 545, **1998**
107. J.I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A.M. Baró, N. Garcia, U. Landmann, W.D. Luedtke, E.N. Bogachek, H.-P. Cheng, *Properties of Metallic Nanowires: From Conductance Quantization to Localization*, Science, 267, 1793, **1995**
108. A. Bezryadin, C. Dekker, *Nanofabrication of Electrodes with Sub-5 nm Spacing for Transport Experiments on Single Molecules and Metal Clusters*, Journal of Vacuum, Science and Technology, B15/4, 793, **1997**
109. A. Bezryadin, R.M. Westervelt, M. Tinkham, *Threshold Transport Properties of Self-Assembled 1D Chains of Conducting Nanoparticles*, Physica B, 1, **1998**
110. J.C. Bradley, H.-M. Chen, J. Crawford, J. Eckert, K. Ernazarowa, T. Kurzeja, M. Lin, M. MacGee, W. Nadler, S. G. Stephens, *Creating Electrical Contacts Between Metal Particles using Directed Electrochemical Growth*, Nature, 389, 268, **1997**
111. T. Sato, D.G. Hasko, H. Ahmed, *Nanoscale Colloidal Particles: Monolayer Organization and Patterning*, Journal of Vacuum Science and Technology, B15/1, 45, **1997**
112. H. Ahmed, *Single Electron Electronics: Challenge for Nanofabrication*, Journal of Vacuum Science and Technology, 15/6, 2101, **1997**
113. Y. Xia, G.M. Whitesides, *Shadowed sputtering of Gold on V-shaped microtrenches etched in silicon and application in microfabrication*, Advanced Materials, 8/9, 765, **1996**
114. D. H. Rapoport, W. Vogel, H. Cölfen, R. Schlögl, *Ligand-Stabilized Metal Clusters: Reinvestigation of the Structure of "Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>C<sub>16</sub>"*, Journal of Physical Chemistry B, 101/21, 4175, **1997**
115. U. Kreibig, K. Fauth, C.-G. Granquist, G. Schmid, *6s-Electrons in Stabilized Au<sub>55</sub>-Clusters*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 169, 11, **1990**
116. G. Schmid, N. Klein, B. Morun, A. Lehnert, *Two, four, five-Shell Clusters and Colloids*, Pure & Applied Chemistry, 62/6, 1175, **1990**

117. G. Schmid, N. Klein, *Neuartige Modifikationen von Gold, Rhodium und Ruthenium -  $M_{13}$ -Cluster als Bausteine von "Superclustern"*, *Angewandte Chemie*, 98/10, 910, **1986**
118. Ö. D. Häberlen, S.-C. Chung, M. Stener, N. Rösch, *From Clusters to Bulk: A Relativistic Density Functional Investigation on a Series of Gold Clusters  $Au_n$ ,  $n = 6, \dots, 147$* , *Journal of Physical Chemistry*, 106/12, 5189, **1997**
119. G. Schmid, R. Pugin, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Silsesquioxanes as Ligands for Gold Clusters*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 813, **1998**
120. U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Heidelberg, **1995**
121. G.L. Hornyak, *Characterization and Optical Theory of Nanometal / Porous Alumina Composite Membranes*, Dissertation, Fort Collins, **1997**
122. A. Heilmann, *Plasmapolymer-Metall-Kompositschichten: Mikrostruktur, Mikrostrukturmodifizierung, elektrische und optische Eigenschaften*, Habilitation, Chemnitz, **1996**
123. U. Kreibig, I. Genzel, *Optical Absorption Spectra small Metallic Particles*, *Surface Science*, 156, 678, **1985**
124. J. Shi, S. Gider, K. Babcock, D.D. Awschalom, *Magnetic Clusters in Molecular Beams, Metals, and Semiconductors*, *Science*, 271, 937, **1996**
125. J. Jiao, S. Seraphin, X. Wang, J. C. Withers, *Preparation and properties of ferromagnetic carbon-coated Fe, Co, and Ni nanoparticles*, *Journal of Applied Physics*, 80/1, 103, **1996**
126. W. P. Halperin, *Quantum Size Effects in Metal Particles*, *Review of Modern Physics*, 85/3, 533, **1986**
127. Y. Volokitin, J. Sinzig, L.J. de Jongh, G.Schmid, M.N. Vargaftik, I.I. Moiseev, *Quantum-Size Effects in the Thermodynamic Properties of Metallic Nanoparticles*, *Nature*, 384, 621, **1996**
128. C. Dekker, G.Schmid, *Electrostatic Trapping of Single Conducting Nanoparticles Between Nanoelectrodes*, *Applied Physical Letters*, 71/9, 1273, **1997**
129. B.A. Smith, J.Z. Zhang, U. Giebel, G. Schmid, *Direct Probe of Size-Dependent Electronic Relaxation in Single-Sized Au and Nearly Monodisperse Pt Colloidal Nano-Particles*, *Chemical Physics Letters*, 270, 139, **1997**
130. J. G. A. Dubois, J. W. Gerretsen, S. E. Shafranjuk, E. J. G. Boon, G. Schmid, H. van Kempen, *Coulomb Staircase and quantum size effects in tunnelling spectroscopy on ligand-stabilized metal clusters*, *Europhysics Letters*, 33, 279, **1996**
131. H. van Kempen, *Variations of the coulomb-staircase observed by low temperature STM*, *Physica B*, 997, **1994**, 1
132. D.L. Kelein, R. Roth, A.K.L. Lim, A.P. Alivisatos, P.L. McEuen, *A Single-Electron Transistor Made from a Cadmium Selenide Nanocrystal*, *Nature*, 389, 699, **1997**

133. A. Henglein, *Colloidal Nano-Particles of Semiconductors and Metals: Electronic Structure and Processes*, Berichte der Bunsengesellschaft, 101/11, 1562, **1997**
134. G. Nimtz, P. Marquardt, H. Gleiter, *Size-induced metal-insulator transition in metals and semiconductors*, Journal of Crystal Growth, 86, 66, **1988**
135. G. Bachmann, *Innovationsschub aus dem Nanokosmos*, VDI Technologieanalyse, Düsseldorf, **1998**
136. H. Grabert, M.H. Devoret, *Einzelladungsphänomene in metallischen Nanostrukturen*, Physikalische Blätter, 50/3, 231, **1994**
137. A. Gladun, A. B. Zorin, *Elektronik mit einzelnen Elektronen*, Physik in unserer Zeit, 23/4, 159, **1992**
138. K.K. Licharew, T. Claeson, *Elektronik mit einzelnen Elektronen*, Spektrum der Wissenschaften, 8, 62, **1992**
139. J. Hajdu, M. Janßen, *Zehn Jahre Quanten-Hall-Effekt - Wo steht die Theorie?*, Physikalische Blätter, 46/11, 426, **1990**
140. K. von Klitzing, D. Dorda, M. Pepper, *New Method for High-Acuracy Determination of the Fine-Structure Constant Based on Quantized Hall Resistance*, Physical Review Letters, 45/6, 494, **1980**
141. S.Y. Chou, P.R. Krauss, W. Zhang, L. Guo, L. Zhuang, *Sub-10nm Imprint Lithography and Applications*, Journal of Vacuum Science and Technology, 15/6, 2897, **1997**
142. S.Y. Chou, *Patterned Magnetic Nanostructures and Quantized Magnetic Disks*, Proceedings on the IEEE, 85/4, 652, **1997**
143. R. Flesch, *Vernetzung von Übergangsmetallclustern*, Dissertation, Essen, **1997**
144. G. Schmid, R. Pugin, T. Sawitowski, U. Simon, B. Marler, *Transmission Electron Microscopic and Small Angle X-ray Scattering Investigations of Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> Microcrystals*, sub. Chem.Com, **1999**
145. V. Parkhutik, *Hopping Electrical Conductivity in the Al-Anodic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al System*, Physica Stati Solidi, 114, K33, **1989**
146. V.P. Parkhutik, V.I. Shershulskii, *The Modelling of DC Conductivity of thin Disordered Dielectrics*, Journal of Physics D, applied physics, 19, 623, **1986**
147. C.-G. Wu, T. Bein et al., *Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host*, Science, 264, 1757, **1994**
148. L.M. Liz-Marzán, M. Giersig, P. Mulvaney, *Homogeneous Sulfur Coating of Vitreophobic Colloids*, Chemical Communications, 731, **1996**
149. G. Schmid, H. Hess, *Differenz-Raster-Kalorimetrische-Untersuchungen an großen Übergangsmetallclustern*, Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 621, 1147, **1995**

150. M.E. Lin, R. Reifenberger, R.P. Andres, *Field-emission spectrum of a nanometer-size supported gold Clusters: theory and experiment*, Physical review B, 23, 15490, **1992**
151. T. Castro, R. Reifenberger, E. Choi, R.P. Andres, *Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters*, Physical review B, 13, 8548, **1990**
152. M.E. Lin, R. Reifenberger, A. Ramachandra, R.P. Andres, *Size-dependent field-emission spectra from nanometer-size supported gold clusters*, Physical review B, 23, 15498, **1992**
153. P. Buffat, J.-P. Borel, *Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles*, Physical Review A, 13/6, 2287, **1976**
154. Persönliche Mitteilung U. Kreibig
155. Y.-Y. Yu, S.-S. Chang, C.-L. Lee, C.R.C. Wang, *Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties*, Journal of Physical Chemistry B, 101/34, 6661, **1997**
156. B.M.I. van der Zande, M.R. Böhmer, L.G.J. Fokkink, C. Schönenberger, *Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology*, Journal of Physical Chemistry B, 101, 5497, **1997**
157. U. Kreibig, M. Gartz, A. Hilger, *Mie Resonances: Sensors for Physical and Chemical Cluster Interface Properties*, Berichte der Bunsengesellschaft, 101/10, 1593, **1997**
158. Y. Dirix, C. Bastiaansen, W. Casieri, P. Smith, *Oriented Pearl-Necklace Arrays of Metallic Nanoparticles in Polymers: A New Route towards Polarization Dependent Color Filters*, Advanced Materials, 11/3, 223, **1999**
159. M. Pileni, *Colloidal Assemblies Used as Templates to Control the Size, Shape and Self Organization of Nanoparticles*, Berichte der Bunsengesellschaft, 101/11, 1578, **1997**
160. U. Grüning, V. Lehmann, S. Ottow, K. Busch, *Macroporous Silicon with a Complete Two-Dimensional Photonic Band Gap Centered at 5 $\mu$ m*, Applied Physical Letters, 68/6, 747, **1996**
161. J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.), *Römpp Chemielexikon*, Thieme, Stuttgart, **1992**
162. L. Tsybeskov, *Nanocrystalline Silicon for Optoelectronic Applications*, MRS-Bulletin, 4, 33, **1998**
163. L. Brus, *Luminescence of Silicon materials: Chains, sheets, nanocrystals, nanowires, microcrystals and porous*, Journal of Physical Chemistry, 98, 3575, **1994**
164. M.J. Sailor, E.J. Lee, *Surface Chemistry of Luminescent Silicon Nanocrystallites*, Advanced Materials, 9/10, 783, **1997**
165. L. N. Dinh, L.L. Chase, M. Balooch, W. J. Siekhaus, F. Wooten, *Optical Properties of passivated Si nanocrystals and SiO<sub>x</sub> nanostructures*, Physical Review B, 54/7, 5029, **1996**



166. E. Chomski, Ö. Dag, A. Kuperman, N. Coombs, G.A. Ozin, *New forms of luminescent silicon: Silicon-silica composite mesostructures*, Chemical Vapour Deposition, 2/1, 8, **1996**
167. R.A. Bley, S.M. Kauzalrich, J.E. Davies, H.W.H. Lee, *Characterization of silicon nanoparticles prepared from porous silicon*, Chemistry of Materials, 8, 1881, **1996**
168. Ö. Dag, A. Kuperman, G.A. Ozin, *Nanostructures: New forms of luminescent silicon*, Advanced Materials, 7/1, 72, **1995**
169. A. Sassella, *Optical characterization of amorphous dielectric films*, Advanced Materials, 8/4, 349, **1996**
170. M.S. Brandt, A. Breitschwerdt, H.D. Furchs, A. Höpner, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, *New Growth Techniques for Luminescent Layers on Silicon*, Applied Physics A, A54, 567-569, **1992**
171. H.J. Lee, Y.H. Seo, D.-H. Oh, K.S. Nahm, Y.B. Hahn, I.C. Jeon, E.-K. Suh, Y.H. Lee, H.J. Lee, *Light-emission phenomena from porous silicon: Siloxene compounds and quantum size effect*, Journal of Applied Physics, 75, 8060, **1994**
172. M. Stutzmann, M.S. Brandt, M. Rosenbauer, J. Weber, H.D. Fuchs, *Photoluminescence excitation spectroscopy of porous silicon and siloxen*, Physical Review B, 47/8, 4806, **1993**
173. P. Deák, M. Rosenbauer, M. Stutzmann, J. Weber, M.S. Brandt, *Siloxene: Chemical Quantum Confinement Due to Oxygen in a Silicon Matrix*, Physical Review Letters, 69/17, 2531-2534, **1992**
174. V. Lehmann U.Gösele, *Leuchtendes poröses Silizium*, Physikalische Blätter, 50/3, 241, **1994**
175. M.S. Brandt, T. Puchert, M. Stutzmann, *Electronic transport in crystalline siloxene*, Solid State Communications, 102/2, 365, **1997**
176. S. Tajima, *Nature of luminescence during galvanostatic anodizing of high purity aluminum*, Electro Chimica Acta, 22, 845, **1977**
177. S. Tajima, K. Shimizu, N. Baba, S. Matsuzawa, *Effect of crystal orientation on galvanoluminescence of aluminum*, Electro Chimica Acta, 22, 851, **1977**
178. S. Matsuzawa, Baba, S. Tajima, *Effect of crystal orientation on anodic oxide film growth of aluminium*, Electro Chimica Acta, 26, 161, **1981**
179. persönliche Mitteilung P. Jutzi
180. A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, T. Sawitowski, G. Schmid, *Photoluminescent Siloxenes in Nanoporous Aluminium Oxides*, Advanced Materials, 10/5, 398, **1998**
181. G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Current and future applications of nanoclusters*, **1999**

182. G. Schmid, M. Bäumle, I. Heim, M. Kröll, F. Müller, T. Sawitowski, *Physical and Chemical Properties of Large Metal and Semiconductor Clusters in View of Future Applications*, Journal of Cluster Science, **1999**
183. W. Grünwald, P. Jutzi, T. Sawitowski, G. Schmid, *Optoelektronisches Element mit Halbleiterclustern*, Patent in Anmeldung, Anmelder: Bosch GmbH, **1998**
184. W. Barthlott, *Die Selbstreinigungsfähigkeit pflanzlicher Oberflächen durch Epiticularwachse*, Klima- und Umweltforschung an der UNI Bonn, 116, **1992**
185. A. Fischer, W. Brandau, T. Sawitowski, G. Schmid, *Implantat - Aluminiumoxidschicht mit radioaktiv gefüllten Poren*, EP - A - 0 875 218 ; **1999**
186. A. Fischer, W. Brandau, T. Sawitowski, G. Schmid, *Implantat - Drug Delivery*, EP - A - 0 875 218, **1999**

## Liste der Publikationen

G. Schmid, St. Peschel, T. Sawitowski, Two-Dimensional Arrangements of Gold Clusters and Gold Colloids on Various Surfaces, Z. Anorg. Chem., 623, **1997**, 719-723

G. Hornyak, M. Kröll, R. Pugin, T. Sawitowski, G. Schmid, J.-O. Bovin, G. Karsson, H. Hofmeister, S. Hopfe, Gold Clusters and Colloids in Alumina Nanotubes, Chemistry, A European Journal, 3/12, **1997**, 1951-1956

A. Heilmann, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, T. Sawitowski, G. Schmid, Photoluminescent Siloxenes in Nanoporous Aluminium Oxides, Advanced Materials, 10/5, **1998**, 398-400

T.-A. Hanaoka, H.-P. Kormann, M. Kröll, T. Sawitowski, G. Schmid, Three-Dimensional Assemblies of Gold Colloids in Nanoporous Alumina Membranes, Eur. Journal of Inorganic Chemistry, **1998**, 807-812

G.L. Hornyak, S. Peschel, T. Sawitowski, G. Schmid, TEM, STM and AFM as Tools to Study Clusters and Colloids, Micron, VOL. 29, 2/3, 183-190, **1998**

T.-A. Hanaoka, A. Heilmann, M. Kröll, H.-P. Kormann, G. Schmid, P. Jutzi, A. Klipp, U. Kreibig, R. Neuendorf, Alumina Membranes - Template for Novel Nanocomposites, Applied Organometallic Chemistry, 12, **1998**, 367-373

T. Sawitowski, Neuartige Nanokomposite - Eindimensionale Strukturierung von Metallnanoteilchen, Chemie in unserer Zeit, **1998**

T. Sawitowski, Buchrezension J.H. Fendler, Nanoparticles and Nanostructured Films, Physikalische Blätter, 55, 2, **1999**

G. Schmid, M. Bäumle, I. Heim, M. Kröll, F. Müller, T. Sawitowski, Physical and Chemical Properties of Large Metal and Semiconductor Clusters in View of Future Applications, 10/2, 223, **1998**, Journal of Cluster Science

G. Schmid, U. Simon, R. Pugin, T. Sawitowski, B. Marler, Transmission Electron Microscopic and Small Angle X-ray Scattering Investigations of Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> Microcrystals, **1999**, sub. Chem.Com.

A. Heilmann, F. Altmann, D. Katzer, F. Müller, T. Sawitowski, G. Schmid, Determination of the pore size and the vertical structure of nanoporous aluminum oxide membranes, **1999**, sub. Applied Surface Science

G. Schmid, M. Bäumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, Current and Future Applications of Nanoclusters, Chem.Soc.Rev, 28, 179 - 185, **1999**

V. Altstädt, W. Bleck, W. Dirschmid, A. Dammann, A. Grunwald, H. Harig, H. Hofmann, W. A. Kaysser, C.J. Langenbach, J. Müssig, K.-M. Nigge, R. Renz, T. Sawitowski, G. Schmid, V. Thole, Neue Materialien für Innovative Produkte. - Entwicklungstrends und gesellschaftliche Relevanz, Europäische Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH, Springer Verlag, Heidelberg, **1999**

**Thomas Sawitowski**

22.03.1965 Essen

verheiratet

## LEBENS LAUF

### **SCHULISCHER UND BERUFLICHER WERDEGANG**

- 08/71 - 07/75  
Grundschule in Essen
- 08/75 - 06/84  
Gymnasium Luisen-Schule in Essen  
Allgemeine Hochschulreife: **Note:** 1,9
- 08/84 - 07/87  
Ausbildung zum Chemielaboranten bei der Th.  
Goldschmidt AG in Essen - **Note:** sehr gut.
- 08/87 - 06/91  
Weiterbildung zum Chemotechniker in Abendschulform  
an der Fachschule für Technik in Bochum - **Note:** sehr  
gut.
- 01/92 - 06/92  
Ausbilderkurs an der Gewerblichen Berufsschule 1 in  
Bochum.
- 08/87 - 06/91  
Beschäftigung als Chemielaborant bei der Th.  
Goldschmidt AG in Essen.
- 07/91 - 07/96  
Beschäftigung als Chemotechniker (Halbtagsstätigkeit) bei  
der Th. Goldschmidt AG in Essen.

### **STUDIUM**

- 10/91- 06/96  
Studium Diplomchemie an der Universität-GH Essen
- 09/93  
Vordiplom - **Note:** 1,3
- 07/96  
Diplomprüfung - **Note:** Mit Auszeichnung
- 01/96 - 07/96  
Diplomarbeit im Bereich anorganische Chemie mit dem  
Thema: Synthese und Charakterisierung poröser  
Aluminiumoxid-Filme.
- 07/96 - voraus. 07/99  
Promotion im Bereich anorganische Chemie mit dem  
Thema: Nanoporöses Aluminiumoxid - Reaktionsraum  
und Templatmaterial. Erzeugung, Charakterisierung und  
Verwendung von Aluminiumoxidmembranen.
- 1994 - 1996  
Förderung durch ein Stipendium der Studienstiftung des  
deutschen Volkes.

**WESENTLICHE TÄTIGKEITEN NEBEN DER  
PROMOTION**

ab 1996

Mitarbeit in der

„Europäischen Akademie zur Erforschung von Folgen wissenschaftlich-technischer Entwicklungen Bad Neuenahr-Ahrweiler GmbH“ in der Arbeitsgruppe „Neue Materialien“.

Mitarbeit an der Vorstudie „Technikfolgenbeurteilung der Erforschung und Entwicklung neuer Materialien. Perspektiven in der Verkehrstechnik“ - Graue Reihe Nr. 4 - 01/97.

Mitautor der Endstudie „Technikfolgenbeurteilung der Erforschung und Entwicklung neuer Materialien“ - erscheint voraus. 06/99 im Springer-Verlag.