

Kristallisation von Zinkoxid in Gegenwart funktionalisierter Oberflächen

Dissertation zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften
am Fachbereich Chemie und Pharmazie der
Johannes-Gutenberg-Universität Mainz

Dennis Palms
geboren in Gerolstein

Mainz 2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2000 bis Juli 2003 am Max-Planck-Institut für Polymerforschung im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. G. Wegner, Mainz, durchgeführt.

Dekan:

1.Berichterstatter:Prof. Dr. G. Wegner

2.Berichterstatter:Prof. Dr. A. Janshoff

Datum der mündlichen Prüfung:11.07.03

Danksagung

Blickt man am Ende einer solchen Arbeit zurück, fällt einem wieder auf, wie viele Leute in verschiedenster Form zum Gelingen derselben beigetragen haben.

Da ist zunächst meine Familie zu nennen, die mich während der gesamten Zeit, vor allem aber auch während der schwierigen Phasen, besonders unterstützt hat und mein Rückhalt war.

Es ist nicht leicht, eine namentliche Auswahl der Kollegen zu treffen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Daher erhebt die folgende Liste keinen Anspruch auf Vollständigkeit: Allen gilt mein Dank!

Die Arbeit am Institut wird mir vor allen Dingen wegen Euch in schöner Erinnerung bleiben.

Zunächst möchte ich mich bei meinen Projektleitern Jochen Norwig und Franziska Gröhn bedanken, die meine Arbeit stets interessiert verfolgt haben und mir dennoch die Möglichkeit gaben, eigenständig zu arbeiten.

Apparative und theoretische Einführungen sowie die Durchführung vieler Analysemessungen verdanke ich Gunnar Glaßer (REM), Michael Steiert (XRD), Christoph Sieber (Aufdampfanlage) und Gerda Jentzsch (aller Art).

Für die Durchsicht des Manuskripts bedanke ich mich bei meinen Eltern, Ulrike Meister, Beate Schiewe (auch für die Max-Planck-Schools), Jochen Norwig und Prof. Wegner.

Katharina Landfester und ihrer Gruppe am MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm danke ich herzlich für die Hilfen rund um die Latices und die Möglichkeit, in ihren Labors zu arbeiten.

In Australien wurde ich äußerst herzlich empfangen und meine Arbeit in vielerlei Weise unterstützt. Mein besonderer Dank gilt hier Prof. John Ralston am Ian Wark

Research Institute, für die Aufnahme in seine Gruppe und eben dieser für eine sehr angenehme Atmosphäre, Hilfe bei allen möglichen Fragen und Problemen.

Insbesondere bedanke ich mich bei Craig Priest und Nate Stevens für ihre tiefe und stets gezeigte Freundschaft.

Besonders möchte ich Katja Klein und Gerda Jentsch erwähnen, die den Laboralltag auf eine sehr nette und hilfsbereite Art und Weise angenehm gestaltet haben. Herzlichen Dank!

Eben solcher gilt meinen Kollegen Gunnar Glaßer und Gunter Scharfenberger, der innerhalb wie außerhalb des Institutes immer eine große Stütze für mich war.

Für die vielen Aufmunterungen und Ablenkungen und vor allem für ihre Geduld möchte ich mich bei allen meinen Freunden bedanken, die sich in dieser Zeit wiederum als solche bewährt haben.

Euch allen wünsche ich für Euer weiteres Leben viel Erfolg, Glück und Zufriedenheit.

Last but not least bedanke ich mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Wegner zunächst einmal dafür, daß ich diese Arbeit auch ohne Diplom in seinem Arbeitskreis anfertigen durfte. Die Gespräche und Diskussionen mit ihm waren immer angenehm und meistens fruchtbar. Schließlich möchte ich mich auch für seine Geduld bedanken, die er gezeigt hat, bis er diese Arbeit endlich in Händen halten konnte.

Herrn Prof. Janshoff danke ich sehr für die unkomplizierte Anfertigung des Zweitgutachtens.

Viele Kollegen und Freunde, die in verschiedenster Form zum Fortgang und Gelingen der Arbeit beigetragen haben, blieben hier namentlich unerwähnt. Nichts desto trotz gilt ihnen mein Dank genauso herzlich.

Inhalt

1 Einleitung.....	1
2 Theoretische Grundlagen... ..	5
2.1 Kristallisation.....	5
2.1.1 Keimbildung.....	5
2.1.2 Kristallwachstum.....	10
2.1.3 Polymergesteuerte Kristallisation.....	15
2.1.4 Zinkoxid (ZnO).....	18
2.2 Oberflächenmodifikationen.....	21
2.2.1 Modifikation von Goldoberflächen mit funktionalisierten Thiolen.....	22
2.2.2 Modifikation von Silicaoberflächen mit funktionalisierten Silanen.....	23
2.2.3 Analysemethoden.....	25
2.3 Elektrochemie.....	29
2.4 Miniemulsionspolymerisation.....	32
3. Präparation und Charakterisierung von funktionalisierten Oberflächen.....	36
3.1 Silanisierung von Silicium Wafern mit funktionalisierten Silanen.....	36
3.1.1 Reinigung und Aktivierung der Wafer.....	36
3.1.2 Silanisierung mit 1H,1H,2H,2H,-perfluorodecyltriethoxysilan (PFDTE).....	38
3.1.3 Silanisierung mit n-Decyltriethoxysilan (nDTES).....	40
3.1.4 Silanisierung mit Mercaptopropyltriethoxysilan (MPTES).....	41
3.2 Herstellung von gemusterten Silanoberflächen mittels Photolithographie.....	42
3.3 Selbstorganisation von funktionalisierten Thiolen auf goldbedampften Si-Wafern.....	45
3.4 Photochemisch bemustertes Titandioxid (TiO ₂).....	46
4. Kristallisation von ZnO auf Oberflächen.....	47
4.1 Funktionalisierte SAMs auf goldbedampften Si-Wafern.....	48
4.2 Photochemisch bemustertes TiO ₂	52
4.3 Silanierte Si-Wafer.....	53
4.4 Diskussion der Ergebnisse.....	56
5. Elektrolytisch induzierte Kristallisation von ZnO.....	58
5.1 Abscheidung von ZnO	59
5.2 Amperometrie.....	64
5.3 Zeitliche Entwicklung der ZnO-Schichten.....	68
5.4 Abscheidungen in Gegenwart von Polymeren.....	72
5.5 Transmissionselektronenmikroskopie und röntgenkristallographische Untersuchungen.....	84
6. Kristallisation von ZnO in Gegenwart oberflächenmodifizierter PS-Latices mit Magnetitkern.....	87
6.1 Miniemulsionspolymerisation.....	87
6.2 ZnO-Kristallisation.....	91
7. Zusammenfassung.....	98

8. EXPERIMENTELLER TEIL.....	100
8.1 Chemikalien.....	100
8.2 Präparation und Charakterisierung von modifizierten Oberflächen.....	100
8.2.1 Herstellung der funktionalisierten SAMs auf Gold.....	100
8.2.2 Silanisierung von Silicium Wafern mit funktionalisierten Silanen.....	101
8.2.3 Herstellung der TiO ₂ -Oberflächen.....	104
8.2.4 Herstellung der Goldelektroden für die elektrolytisch induzierte Kristallisation.....	104
8.2.5 Synthese des Kammpolymers P[MAS-c-(MA-PEO)].....	104
8.3 Synthese der magnetithaltigen oberflächenmodifizierten Latices.....	105
8.3.1 Herstellung der Magnetitsuspension.....	105
8.3.2 Herstellung der Miniemulsion.....	105
8.3.3 Latexsynthese.....	105
8.3.4 Dialyse der Latices.....	107
8.4 Durchführung der Kristallisationen.....	107
8.4.1 Kristallisation auf den modifizierten Oberflächen.....	107
8.4.2 Elektrolytisch induzierte Kristallisation auf Goldelektroden.....	107
8.4.3 Kristallisation in Gegenwart von magnetithaltigen oberflächenmodifizierten Latices..	108
8.5 Analysenmethoden und Geräte.....	108
9. Literatur.....	110
10. Abkürzungen und Symbole.....	113
11. Anhang.....	115
11.1 Ergänzende Daten zu Kapitel 5.....	116
11.2 Lebenslauf.....	120
11.3 Kurze Zusammenfassung weiterer Arbeiten.....	121

1. Einleitung

Kristalline Stoffe umgeben uns überall in unserer Umwelt und üben durch ihre Formen- und Farbenvielfalt eine immerwährende Faszination aus.

Gleichzeitig ist unser Leben und unser Alltag ohne die Vielzahl an kristallinen (Werk-)Stoffen nicht vorstellbar. Knochen und Zähne ebenso wie Computerchips und andere (mikro)-elektronische Bauteile nutzen die speziellen Eigenschaften von Kristallen, um ihre Funktion optimal erfüllen zu können.



Abb. 1.1: Kristalle von Apophyllit (K-Ca-F-Silicat, l. oben), Kupfersulfat ($\text{CuSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, r. oben), Mangancarbonat (MnCO_3 , l. unten), und Dolomit (Ca-Mg-Carbonat, r. unten).

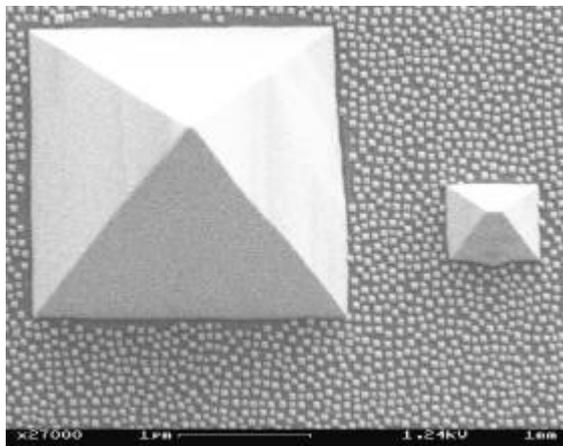


Abb. 1.2: SiGe nm-Inseln und Makropyraminden.

Die gesamte Halbleiterindustrie ist auf reinste und definiert gestörte oder verunreinigte (dotierte) Einkristalle angewiesen, die keramische Industrie auf einheitliche Pulver für ihre Grünkörper. Die Liste der Bereiche, in denen eine genaue Kontrolle von Kristallisationsprozessen notwendig ist, lässt sich nahezu beliebig fortsetzen (Kap. 2.1.3).

Vor allem in der Biomineralisation handelt es sich um hochfunktionelle Stoffe, die als Verbundmaterialien aus einer anorganischen und einer organischen Komponente bestehen, durch deren Kombination die speziellen Eigenschaften des biogenen Materials erst ermöglicht werden. Bei der organischen Komponente handelt es sich meist um hochfunktionalisierte Makromoleküle (z.B. Proteine) und supramolekulare Strukturen, die den gezielten Aufbau der kristallinen Komponenten steuern. Die Prozesse, die bei dieser Kontrolle ablaufen, sind jedoch im Detail weitgehend unverstanden, auch auf Grund der Komplexität natürlicher Systeme. Um Einblicke in

diese Vorgänge zu erhalten, ist es daher notwendig, das Parameterfeld einzuschränken, indem man auf Modellsysteme zurückgreift, um einzelne Effekte selektiv zuordnen zu können.

Als anorganisches Modellsystem hat sich in diesem Institut Zinkoxid (ZnO) bewährt und die Einflüsse von polymeren Additiven auf dessen Fällungskristallisation aus wässriger Lösung sind bereits unter vielen Aspekten untersucht.¹ Neben seinen industriellen Verwendungen (Kap. 2.1.4), für die einheitliche kristalline Pulver äußerst wünschenswert bis zwingend notwendig sind, zeichnet es sich auch durch seine relativ einfache Zugänglichkeit im Labor aus: Es kristallisiert leicht und in vertretbaren Zeitrahmen in ausreichender Menge aus wässrigen Lösungen. Hilfreich ist auch die Tatsache, daß es lediglich in einer Modifikation auftritt, so daß die Untersuchungen nicht auch noch durch Einflüsse der Polymorphie kompliziert werden.

Nach dem Vorbild der Natur wurden als organische Komponente Makromoleküle eingesetzt; um jedoch gezielt Struktur-Wirkungs-Beziehungen und den Einfluß von verschiedenen funktionellen Gruppen und ihrer Konzentration untersuchen zu können, wurde auch hier auf Modellsubstanzen zurückgegriffen, die definiert synthetisiert werden können. Als besonders geeignet erwiesen sich dabei Blockcopolymere aus einem Säureblock (Polymethacryl- oder Polystyrolsulfonsäure) und einem Polyethylenoxidblock (PEO) und Kammpolymere aus einem Säurerückgrat und PEO-Seitenketten. Diese beeinflussen Keimbildung und Kristallwachstum in erheblichem Maße und werden dabei in den Kristall eingebaut.^[Pal99]

Ähnliche Ergebnisse wurden auch durch den Einsatz von oberflächenmodifizierten Polystyrollatices (PS-Latices) erzielt.^[Weg00] Diese Additive haben den Vorteil, daß sie als Sondenteilchen fungieren, da sie z.B. im Rasterelektronenmikroskop (REM) gut sichtbar sind. Des weiteren werden sie in den Kristall eingebaut, so daß man nach thermischer Behandlung („herausbrennen“) Kristalle bzw. Pulver mit sehr hoher spezifischer Oberfläche herstellen kann (Abb. 1.3).

¹ [Vui97], [Öne98], [Bau99], [Tau00]

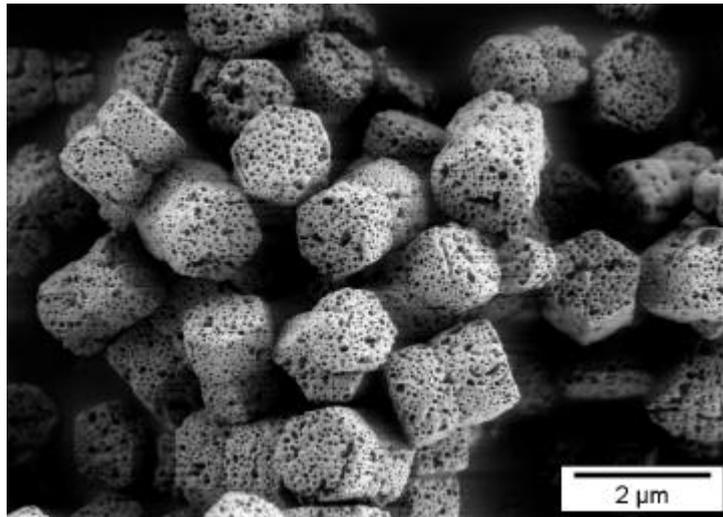


Abb. 1.3: In Gegenwart eines oberflächenmodifizierten PS-Latex kristallisiertes ZnO. Brennt man den Latex wieder heraus, bleibt ein äußerst poröser Kristall zurück.

Zum anderen können mit -genauer gesagt in- den Latices Dotierungs- oder Farbstoffe in die Kristalle eingebracht werden, wenn es gelingt, sie in den Kolloidteilchen zu verkapseln.

Ein Problem bei der Fällung in Gegenwart zumindest von gelösten Polymeren besteht darin, daß deren genaue Konstitution in Lösung und in Wechselwirkung mit dem wachsenden Kristall oft nicht bekannt und vor allem nicht konstant ist, und somit selektive Zuordnungen der beobachteten Effekte nicht möglich sind. Die Latices sind ein erster Schritt, die Zahl der freien Parameter zu reduzieren, eine weitere Einschränkung erreicht man durch die räumliche Fixierung der Funktionalitäten auf einem festen Substrat. Dazu bieten sich Monolagen aus terminal funktionalisierten Alkanthiolen oder -silanen an, die in den letzten Jahren intensiv untersucht wurden. Darüber hinaus besteht die Möglichkeit, solche Schichten durch lithographische Verfahren mit einem Muster, entweder aus verschiedenen Funktionalitäten oder gegen das blanke Substrat, zu versehen, wodurch ein Kontrollexperiment unter exakt gleichen Bedingungen möglich wird. Auch kann man durch diese Art der Kristallisation sehr definierte Reaktionszeiten realisieren, da die Substrate zum Abbruch der Reaktion nur aus der Lösung entfernt werden müssen.

Durch seine optoelektronischen Eigenschaften sind definierte Filme aus Zinkoxid auf festen und insbesondere auf leitfähigen Substraten an sich aber auch Gegenstand intensiver Forschungsbemühungen. Durch die Möglichkeit der Mikrostrukturierung sollten sich hier ganz neue Dimensionen auftun.

Somit ergeben sich konkret als Ziele dieser Arbeit:

Mit verschiedenen funktionellen Gruppen bemusterte feste Substrate sollen als Template für die Kristallisation von Zinkoxid aus wässriger Lösung eingesetzt werden. Dazu bieten sich zwei Systeme an: Monolagen aus funktionalisierten Thiolen auf Goldoberflächen und silanisierte Silicium-Wafer. Die Substrate sind genauestmöglich zu charakterisieren und auf ihre Eignung bzgl. der Kontrolle der Kristallisation zu testen.

Um Einblicke in frühe Kristallisationsstadien zu erhalten, soll die elektrolytisch induzierte Abscheidung von ZnO in Gegenwart von amphiphilen Polymeren verschiedener Architektur für Reaktionszeiten bis zu einer Minute untersucht werden.

Eine spezielle Klasse von oberflächenmodifizierten Latices -solche, in denen Magnetit verkapselt ist- sollen auf ihre Tauglichkeit als „carrier“ untersucht werden. Gelingt es mit ihrer Hilfe, Magnetit (oder andere Anorganika) in den Zinkoxidkristall zu bringen?

2. Theoretische Grundlagen

2.1 Kristallisationen

Der Begriff „Kristallisation“ umfaßt weit mehr als das Erstarren einer Schmelze zu einem kristallinen Stoff. Vielmehr sind darunter verschiedene Arten der Bildung einer neuen (festen) Phase zusammengefaßt. So ist zum Beispiel die Umkristallisation eine wichtige Reinigungsmethode und die Fällungskristallisation in der Produktion weit verbreitet. Beiden ist gemein, daß die Bildung der neuen Phase aus einer Lösung erfolgt, wodurch das Parameterfeld der Einflußmöglichkeiten deutlich vergrößert wird. Prinzipiell läßt sich jede Kristallisation in vier Phasen unterteilen, die allerdings zeitlich durchaus überlappen bzw. parallel ablaufen können. Diese sind: Keimbildung (Nukleation), Kristallwachstum, Reifung und Rekristallisation. Besonders mit den ersten beiden Phänomenen setzt sich diese Arbeit intensiv auseinander. Deshalb ist eine kurze Beschreibung der vorliegenden theoretischen Grundlagen angebracht.

2.1.1 Keimbildung

Detaillierte Ausführungen zu Keimbildung und Kristallwachstum finden sich in den entsprechenden Lehrbüchern² der allgemeinen Kristallographie. Die Ausführungen zur Thermodynamik der Keimbildung stammen vor allem von Gibbs, Volmer, Ostwald und anderen.^[Gib31, Ost98, Vol25]

Zunächst ist zwischen homogener und heterogener Keimbildung zu unterscheiden. Erstere ist theoretisch gut erfaßt, läßt sich aber in der realen Welt nur an sorgfältig ausgewählten Beispielen unter Beachtung zahlreicher experimenteller Vorgaben beobachten. Dies gilt sowohl für Kristallisationen aus der Schmelze als auch besonders für solche aus Lösung. Die theoretische Beschreibung ist für diese beiden Fälle sehr ähnlich, so daß die folgenden Ausführungen mit entsprechenden Anpassungen für beide Situationen gelten. Bei der Kristallisation aus der Schmelze ist die entscheidende Einflußgröße die Temperatur, und als treibende Kraft tritt die

² z.B. [AdA90]

Unterkühlung auf. Fällungskristallisationen sind ebenfalls stark temperaturabhängig, aber noch wesentlicher ist die Konzentration, so daß die treibende Kraft überwiegend aus der Übersättigung $S = c/c_0$ (c : aktuelle Konzentration, c_0 : Sättigungskonzentration) resultiert.

Homogene Keimbildung erfolgt bei Konzentrationen oberhalb der Sättigungskonzentration, die als Löslichkeit thermodynamisch definiert ist, durch thermische Fluktuationen, die zur Bildung kleinster Aggregate führen, die schon die Struktur des Festkörpers aufweisen und Embryonen oder subkritische Keime genannt werden. Diese können aber nur zu stabilen Keimen weiter wachsen, wenn ihre Größe einen minimalen „kritischen“ Wert überschritten hat, sonst lösen sie sich wieder auf. Die stabilen Keime bieten dann eine aktive Grenzfläche, an der die weitere Kristallisation erfolgen kann (Kap. 2.1.2). In nur schwach übersättigten Lösungen würde also ein bestehender Kristall weiterwachsen, ohne daß homogene Keimbildung stattfindet (s. Einkristallzüchtung), diese erfolgt erst spontan bei genügend großer Übersättigung.

Dies erklärt sich durch folgende Betrachtungen:

Sei ΔG_K die Änderung der freien Keimbildungsenthalpie, also die treibende Kraft bei der Bildung eines Keims der kristallinen Phase mit dem Volumen V und der Oberfläche O . Dann gilt für ΔG , die Änderung der freien Energie des Systems (pro Einheitsvolumen):

$$\Delta G = -V \cdot \Delta G_K + O \cdot s \quad \text{Gl. 2.1}$$

Dabei ist s die Oberflächenspannung, also $O \cdot s$ die Energie, die aufgewendet werden muß, um eine Grenzfläche der Größe O zu bilden. Für einen sphärischen Keim mit Radius r gilt: $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ und $O = 4\pi r^2$ und Gl. 2.1 wird zu:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \cdot \Delta G_K + 4\pi r^2 \cdot s \quad \text{Gl. 2.2}$$

ΔG setzt sich also aus zwei gegenläufigen Beiträgen zusammen, die beide von r abhängen, dem Volumenterm ΔG_K , der in übersättigten Systemen stets negativ ist,

da die Übersättigung durch die Keimbildung verringert wird, und dem Oberflächenterm $\Delta G_s = O \cdot s$, der positiv ist.

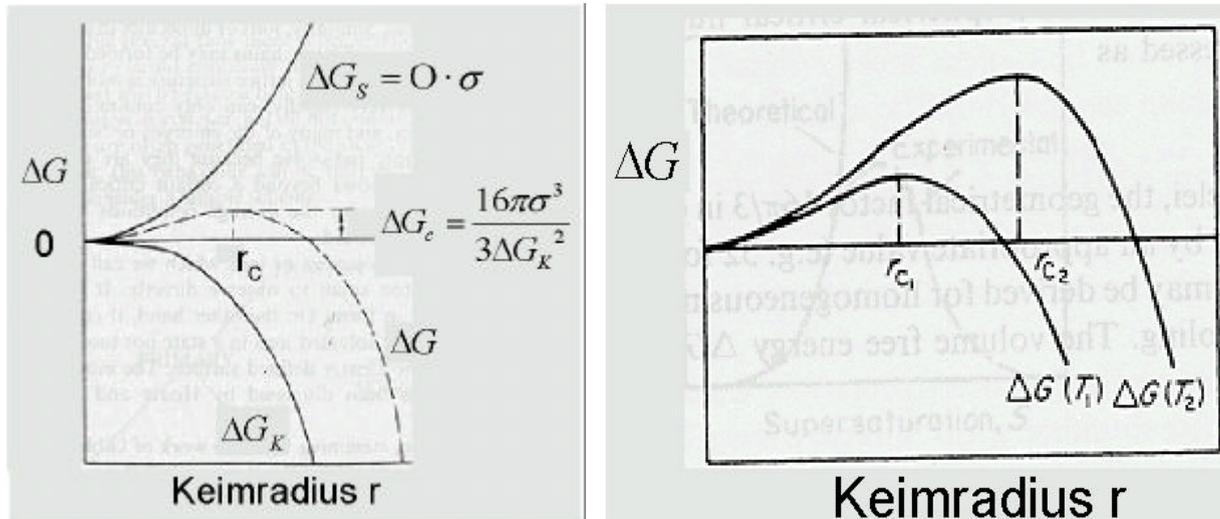


Abb. 2.1: Verhalten von ΔG mit zunehmendem Keimradius bei der Keimbildung (links) und verschiedenen Temperaturen (rechts; $T_1 < T_2$)

Ersterer hängt in dritter Potenz von r ab, letzterer nur quadratisch, somit dominiert dieser für kleine r , während für größere r der Volumenterm dominant wird (Abb. 2.1). Unter Vernachlässigung, daß sich die Oberflächenspannung s möglicherweise mit der Größe des Embryos ändert, und einer möglichen Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung kann man das Maximum der für ΔG bestimmten Funktion (Gln. 2.2) durch Ableiten der Gleichung nach r und Nullsetzen der Ableitung ermitteln und daraus die sogenannten „kritischen Größen“ r_c , n_c und ΔG_c bestimmen:

$$r_c = \frac{2s}{\Delta G_k}$$

$$n_c = \frac{32ps^3}{3\Delta G_k^3}$$

Gln. 2.3 a-c

$$\Delta G_c = \frac{4ps^3}{3} r_c^2 = \frac{16ps^3}{3\Delta G_k^2}$$

ΔG_c wird als „kritische Keimbildungsarbeit“ bezeichnet. Die Kondensation von Wasserdampf kann z.B. mit diesem Modell beschrieben werden; für Wasser ergibt sich etwa bei 0°C und vierfachem Sättigungsdampfdruck: $r_c \sim 8 \text{ \AA}$ und $n_c = \sim 90$ Moleküle)

Die Kinetik der Keimbildung wurde von BECKER und DÖRING^[Bec35] für die Kondensation aus der Gasphase beschrieben und von TURNBULL und FISCHER^[Tur49] auf Keimbildung aus flüssigen oder festen, d.h. kondensierten Phasen erweitert. Man macht sich klar, daß man für die Zahl der Keime N^* , die mindestens die kritische Größe erreicht haben, nach der Maxwell-Boltzman-Statistik schreiben darf:

$$N^* = N_0 \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}} \quad (N_0: \text{Anzahl aller Embryonen}) \quad \text{Gl. 2.4}$$

Für die Keimbildungsrate I gilt dann unter Berücksichtigung, daß bei der Anlagerung eines Kristallbausteins aus der Schmelze bzw. Lösung an die Oberfläche des Keims eine Diffusionsbarriere ΔG_{Diff} überwunden werden muß:

$$I = r_n \cdot \frac{kT}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta G_{\text{diff}}}{kT}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}} \quad \text{Gl. 2.5}$$

$$=: Z_{\text{Diff}} \cdot e^{-\frac{\Delta G_c}{kT}}$$

$r_n = \frac{r \cdot N_A}{M}$ (r : Dichte, N_A : Avogadro-Konstante, M : Molgewicht) ist dabei die „Volumendichte“, k die Boltzmann-Konstante, T die absolute Temperatur und h das Plancksche Wirkungsquantum, die im Zeldovich-Faktor für diffusionsabhängige Systeme, Z_{Diff} , zusammengefaßt werden.

Für übersättigte Lösungen^[AdA90] gilt eine ähnliche Gleichung, bei der in ΔG_c die relative Übersättigung S und die molare Lösungsenthalpie eingehen. Es gilt:^[Cal96]

$$\Delta G_K = -nkT \cdot \ln(S)$$

$$r_c = \frac{2s}{nkT \cdot \ln(S)} \quad \text{Gln. 2.6 a-c}$$

$$\Delta G_c = \frac{16ps^3}{3(nkT)^2 \ln^2(S)}$$

Man sieht dabei schnell, daß I im wesentlichen von eben dieser Übersättigung abhängt und Fehler bis zu einigen Zehnerpotenzen im Zeldovich-Faktor kaum einen

Einfluß haben. Nichtsdestotrotz wurde dieser in der Vergangenheit kontrovers diskutiert³.

In jedem Falle ist die Oberflächenspannung σ eine entscheidende Einflußgröße. Kann ein Material verschiedene Formen von Keimen bilden, die sich durch die Struktur ihrer Oberflächen unterscheiden, so werden die Keime zuerst stabil, die in der Summe ihrer Flächen über die geringste Oberflächenenergie (= Oberflächenspannung · Fläche) verfügen. Die Flächen mit der geringsten Oberflächenspannung sind dabei üblicherweise diejenigen, die am dichtesten mit Kristallbausteinen besetzt sind.^[Weg97] Diese Keime beginnen zu wachsen, wodurch die Übersättigung weiter abgebaut wird und energetisch ungünstigere Keime nicht weiterwachsen können bzw. erst gar nicht mehr entstehen. So lassen sich unter Umständen bestimmte Modifikationen von kristallinen Stoffen herstellen, obwohl sie nicht die thermodynamisch stabilsten sind (Ostwaldsche Stufenregel).

Diese klassische Keimbildungstheorie stellt eine gute qualitative Beschreibung der Verhältnisse dar. Man muß jedoch bedenken, daß man Objekte von der Größe der kritischen Keime korrekterweise nicht mehr als „bulk“-Material behandeln darf und somit die makroskopische Behandlung der Grenzflächenphänomene (insbes. der Oberflächenspannung) eine erhebliche Vereinfachung der Dinge darstellt.

Heterogene Keimbildung findet an in der Lösung schon vorhandenen Oberflächen statt. Diese können die Gefäßwand, Verunreinigungen, Bruchstücke schon vorhandener Kristalle, Impfkristalle (Nukleierungsmittel) oder bewußt eingebrachte (evtl. gezielt modifizierte) Oberflächen sein. Die theoretische Behandlung ist weit komplizierter und nur mit weiteren vereinfachenden Annahmen erfolgt.^[Lau02]

Der gängige Ansatz besteht darin, von einem Keim in Form eines Kugelschnittes auszugehen (Abb. 2.2) und die für die homogene Keimbildung erhaltenen Formeln entsprechend anzupassen:

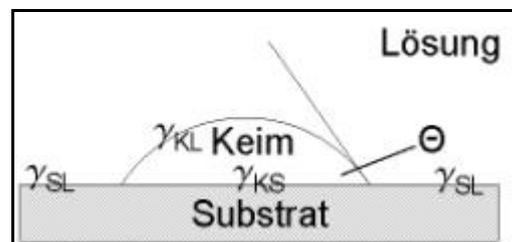


Abb. 2.2: Kugelkappenmodell zur heterogenen Keimbildung

$$\Delta G = -nkT \cdot \ln(S) + O \cdot \sigma$$

Gl. 2.7

³ [Rei76], [Rei77], [Wil88]

Für s gilt hier:

$$\mathbf{s} = \mathbf{g}_{KS} \cdot \mathbf{a} + (\mathbf{g}_{KS} - \mathbf{g}_{SL})(1 - \mathbf{a}) \quad \text{Gl. 2.8}$$

a steht hier für das Verhältnis von Grundfläche des Keims zur Gesamtfläche.

Nach der Gleichung von Young gilt:

$$\mathbf{g}_{SL} - \mathbf{g}_{KS} = \mathbf{g}_{KL} \cos \mathbf{q} \quad \text{Gl. 2.9}$$

und somit insgesamt (unter Berücksichtigung der Geometrie):

$$\Delta G_{c,heter} = \Delta G_{c,hom} \cdot \frac{1}{4} (1 - \cos \mathbf{q})^2 (2 + \cos \mathbf{q}) = \Delta_{c,hom} \cdot \Gamma(\mathbf{q}) \quad \text{Gl. 2.10}$$

Der Term $\Gamma(\mathbf{q})$ hängt also nur noch vom Kontaktwinkel \mathbf{q} zwischen Keim und Substrat ab und ist ebenfalls ausführlich diskutiert worden. ^{[Cal96],[Nyv85]} Seine Werte liegen zwischen 0 und 1 (Tab. 2.1), die Konsequenzen für Γ^{het} sind jedoch enorm, da $\Delta G_{c,heter}$ dort ja exponentiell eingeht.

$\theta [^\circ]$	$\Gamma(\theta)$
0	0.00E+00
10	1.72E-04
30	1.29E-02
45	5.81E-02
90	5.00E-01
120	8.44E-01

Tab. 2.1: Einige Werte der Funktion $\Gamma(\mathbf{q})$.

Analoge Überlegungen kann man auch für die heterogene Keimbildung an Korngrenzen oder Defekten wie Stufen- und Schraubenversetzungen schon bestehender Kristalle anstellen. ^[Lau02]

2.1.2 Kristallwachstum

Die einfachste Beschreibung von Kristallformen im Gleichgewicht gelingt nach Wulff durch eine Minimierung der Oberflächenenergie des Kristalls. Eine Flächenschar ist demnach umgekehrt proportional zu ihrer Oberflächenenergie vertreten (Abb. 2.3).

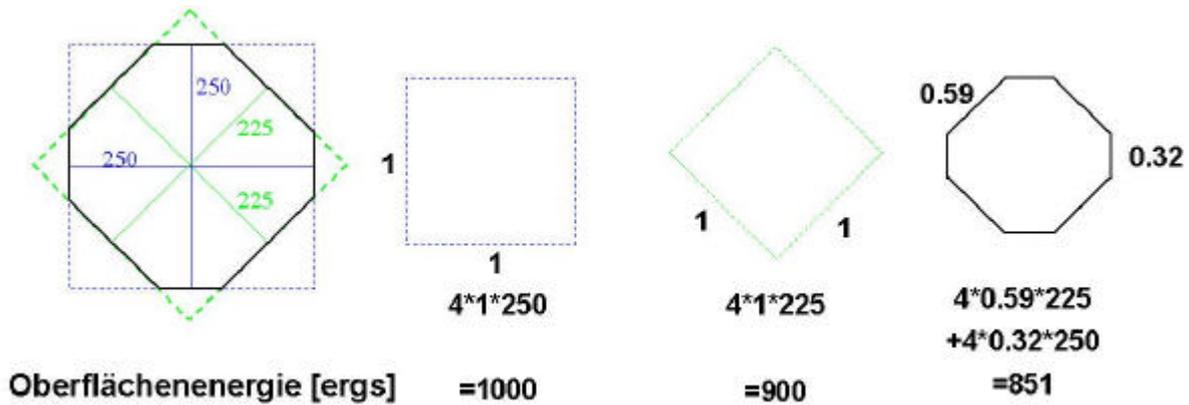


Abb. 2.3: Wulff-Konstruktion zur Bestimmung der Gleichgewichtsform eines zweidimensionalen Kristalls.

Ist die Oberflächenenergie einer Fläche im Verhältnis zu anderen zu groß, tritt diese Fläche gar nicht auf.

Etwas weitreichender ist das kinematische Modell der relativen Verschiebegeschwindigkeiten der verschiedenen Kristallflächen in Richtung ihrer Flächennormalen. Diese Verschiebegeschwindigkeiten sind von einer Vielzahl von Faktoren abhängig: der Übersättigung, der Belegungsdichte der Flächen, ihrer räumlichen Lage, der Anzahl von Defekten, insbes. Schraubenversetzungen und vor allem von energetisch unterschiedlich günstiger Adsorption von Fremdmolekülen an die einzelnen Flächen. Alle diese Faktoren ändern die freie Enthalpie der Anlagerung der Kristallbausteine bzw. der Bildung neuer Flächenkeime (s.u.). (Nach der Wulff-Konstruktion sind die Verschiebegeschwindigkeiten der Flächen direkt proportional zu ihren Oberflächenenergien.) An Abb. 2.4 erkennt man, daß Flächen mit geringen Verschiebegeschwindigkeiten mit der Zeit immer größer werden, während schnellere u.U. ganz verschwinden.

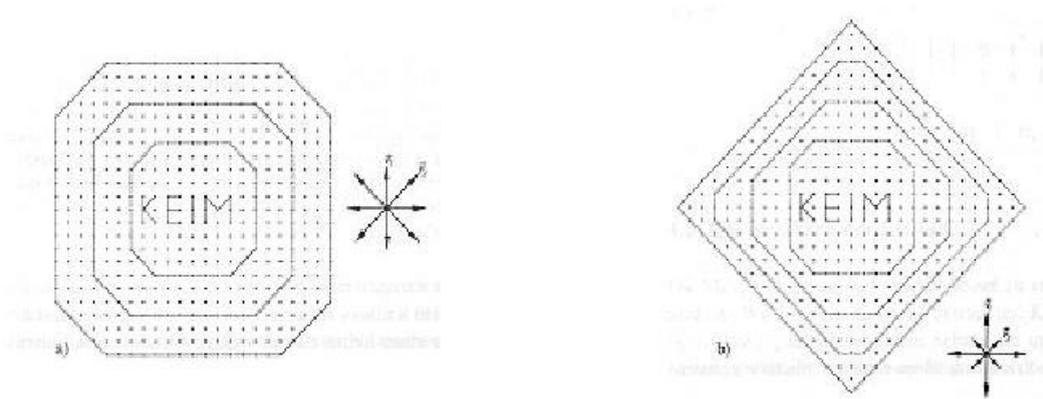


Abb. 2.4: Auswirkungen unterschiedlicher Verschiebegeschwindigkeiten verschiedener Flächen auf die Kristallform.

Deshalb weisen vor allem hochsymmetrische Kristalle nahe dem Gleichgewicht meistens nur eine kleine Anzahl der kristallographisch möglichen Flächen auf.

Um den Mechanismus des Kristallwachstums zu diskutieren, muß man sich zunächst klarmachen, daß Kristalloberflächen in den seltensten Fällen atomar glatt sind und es daher dort energetisch unterschiedliche Positionen gibt. In Abb. 2.5 sind einige solcher Positionen ausgezeichnet. Die energetisch günstigeren, vor allem die Halbkristallage (3), fungieren dabei bevorzugt als Wachstumsstellen.

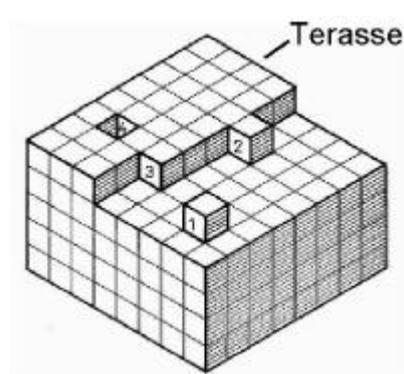


Abb. 2.5: Wachstumsstellen auf einer Kristalloberfläche: 1 Adatom (mobil), 2 Stufe, 3 Ecke, 4 Leerstelle. ^[Tau00]

Eine solche Stufe kann durch die Ausbildung eines neuen Flächenkeims entstehen (s.u.) oder durch Kristallbaufehler wie eine Stufenversetzung oder eine Schraubenversetzung (Abb. 2.7). Eine Stufenversetzung entsteht durch einen teilweisen Versatz des Kristallgitters und heilt nach Vollendung der Atomlage aus. Eine Schraubenversetzung dagegen setzt sich durch den ganzen Kristall fort und erzeugt eine permanent vorhandene Stufe. Die Entstehung kann man sich so

vorstellen, daß der Kristall entlang einer Netzebene bis zur sogenannten Schraubenachse aufgeschnitten wird und eine Hälfte um eine Gitterkonstante abgesenkt wird (Abb. 2.7, oben). Da die Anlagerungsgeschwindigkeit neuer Bausteine an allen Stellen der Stufe gleich ist, ergibt sich zwangsläufig, daß die Winkelgeschwindigkeit mit zunehmendem Abstand von der Achse abnimmt. Dadurch entsteht keine lineare Stufe, sondern eine Wachstumsspirale (Abb. 2.7, unten).

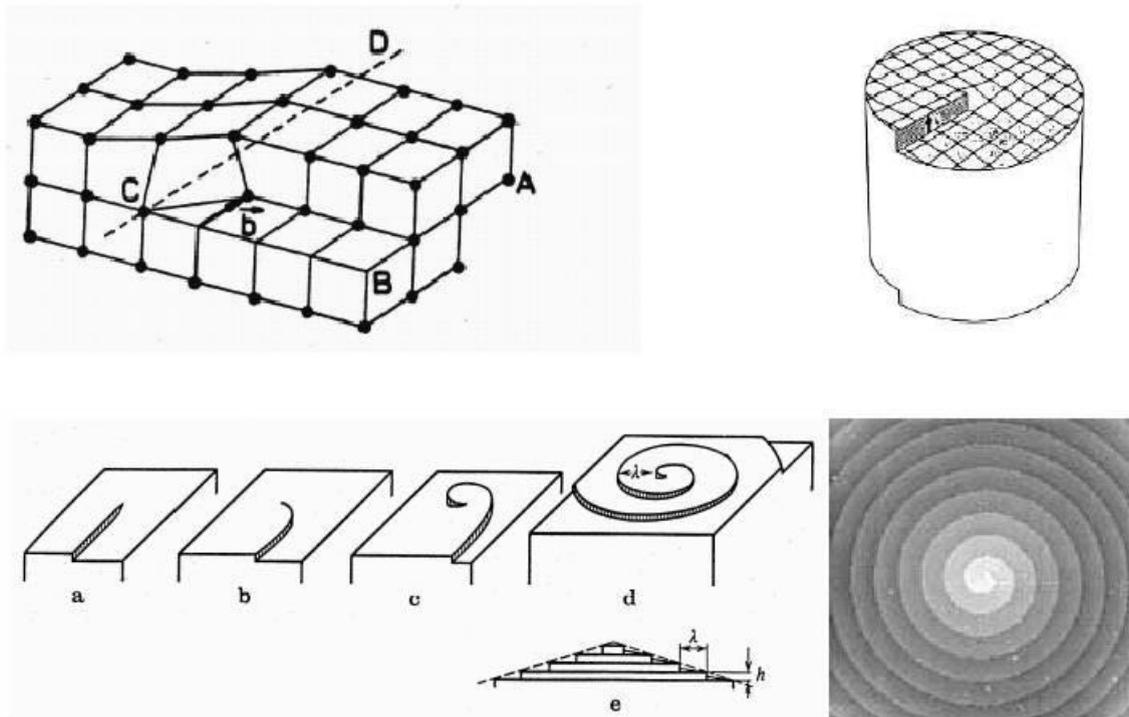


Abb. 2.7: Entstehung einer Schraubenversetzung und Fortpflanzung durch einen Kristall (oben) und Wachstumsspirale durch eine Schraubenversetzung. Die Versetzung befindet sich im Zentrum der gebildeten Spirale (unten). Rechts: AFM-Aufnahme einer Wachstumsspirale eines SiC-Kristalls⁴.

Bei jedem Einbau eines Kristallbausteins in den Kristall werden fünf Schritte durchlaufen:

- Diffusion des Bausteins an die Kristalloberfläche
- Anlagerung des Bausteins an der Oberfläche
- Oberflächendiffusion zu Wachstumsstellen
- Einbau in den Kristall
- Abtransport von frei werdender Energie und Solvatmolekülen

⁴ aus: [Kop89], [Che84], [Top02]

Jede dieser Phasen kann der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Flächenwachstums sein und besonders die Oberflächendiffusion, die Anzahl der Wachstumsstellen und der Einbau in den Kristall können von Fläche zu Fläche sehr unterschiedlich sein.

Es existieren verschiedene Modelle für das Kristallwachstum.

FRANK und VAN DER MERVE postulieren ein Wachstum Atomlage für Atomlage, bei dem immer erst eine Lage vervollständigt wird, bevor sich auf dieser ein neuer Flächenkeim für die nächste Lage bildet. Dies ist plausibel, da die Ausbildung eines Flächenkeims energetisch wesentlich ungünstiger ist als das Wachstum (s.o.). Allerdings müssten demnach alle Kristalloberflächen atomar glatt sein! Eine Modifikation stammt von KOSSEL und STRANSKI,^[Str28] die weitere Keimbildung auf sich

ausbreitenden Flächen zulassen. Dies führt zu rauheren Oberflächen (Abb. 2.8) und ist bei hohen Übersättigungen oder niedrigen (Flächen)keimbildungsenthalpien durchaus nachzuvollziehen. VOLMER und WEBER^[Vol25] beschreiben ein dreidimensionales Inselwachstum von Keimzentren. Auch hier ist die Anzahl der zu bildenden Flächenkeime sehr hoch.

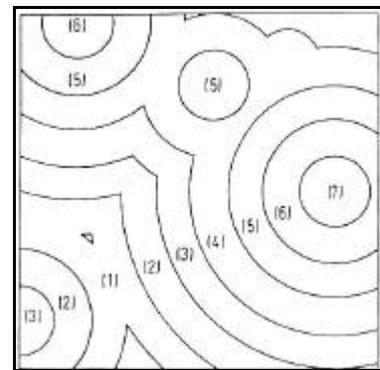


Abb. 2.8: Mehrfachkeimbildung führt zu rauheren Oberflächen.

Das Problem der Keimbildungsenthalpie wird von dem Modell nach BURTON, CABRERA und FRANK^[Bur49] gelöst (BFC-Modell). Die Autoren machen Schraubenversetzungen (s.o.) als Wachstumszentren verantwortlich, da durch die permanent vorhandene Stufe immer energetisch begünstigte Positionen zur Anlagerung neuer Bausteine vorhanden sind. Zwar kann man mittlerweile solche Wachstumsspiralen sogar in situ beobachten, allerdings findet und züchtet man auch immer wieder Kristalle mit atomar glatten Flächen.

Man sollte also stets beachten, daß alle diese Modelle isoliert idealisierte Grenzfälle beschreiben, in der Realität treten sie sicher gleichzeitig und von Fall zu Fall in unterschiedlicher Gewichtung auf.

Außerdem darf der Einfluß der Adsorption von Fremdmolekülen nicht unterschätzt werden. Diese können, wenn sie überwachsen werden, neue Versetzungen erzeugen (Abb. 2.9) oder aber Wachstumsstellen blockieren. Bisher ist es kaum möglich, a priori Aussagen darüber zu treffen, welcher Effekt in einem gegebenen System überwiegt, aber es sind eine Fülle von speziellen Beispielen bekannt (s. Kap. 1.2.3).

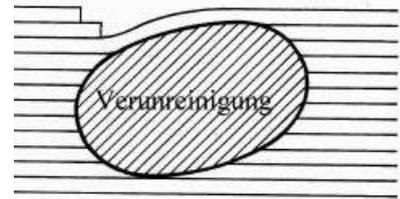


Abb. 2.9: Überwachsen von Fremdmolekülen auf einem Kristall nach [Tau00]

2.1.3 Polymergesteuerte Kristallisation

Seit vielen Jahren wird intensiv versucht, Kristallisationen zu kontrollieren und gezielt zu steuern. Als Vorbild dient dazu wie so oft die Natur, die eine solche Kontrolle perfekt erreicht. Exoskelette und Gehäuse aus mineralischen Stoffen werden in allen erdenklichen Formen absolut reproduzierbar hergestellt.

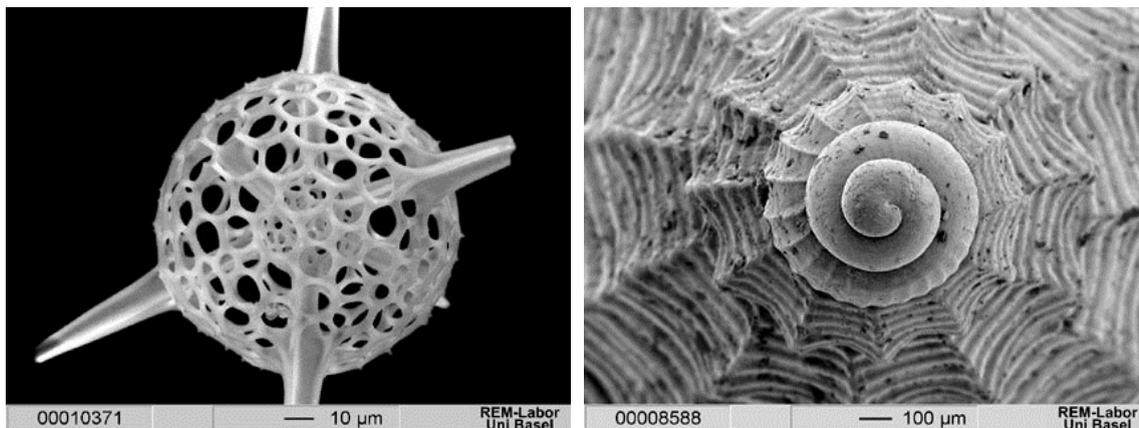


Abb. 2.10: Skelett einer Radiolarie aus amorphem SiO_2 (links) und Gehäuse einer Meeresschnecke aus CaCO_3 (rechts).^[UniBa]

Dieser Themenkomplex fällt in den Bereich der „Biomineralisation“, die jedoch über den Aufbau solcher Stütz- und Schutzstrukturen hinausgeht. So werden durch gezielte Fällung toxische Ionen entfernt,^[Sei99] Lichtreflexionen und Farbeffekte durch Pigmente erzeugt oder spezielle Sensoren hergestellt (Bakterien z.B. benutzen paramagnetische Mineralien wie Fe_3O_4 als Magnetfelddetektoren^[Man88]). Im weitesten Sinne versteht man unter Biomineralisation die Bildung von anorganischen Feststoffen in biologischen Systemen.

Biomaterialien sind immer Verbundwerkstoffe aus einer speziellen organischen Matrix und einem anorganischen Material, das sowohl kristallin als auch amorph vorliegen kann. Die supramolekulare Architektur der Matrix sowie verschiedene funktionelle Gruppen der organischen Komponente kontrollieren und steuern dabei den Aufbau des anorganischen Teils. Bei kristallinen Stoffen werden Keimbildung und Kristallwachstum gezielt so gesteuert, daß das Produkt in Form, Größe und Modifikation an einem definierten Ort entsteht, so daß seine Funktion optimal erfüllt wird. Dies alles geschieht absolut reproduzierbar und dazu noch unter physiologischen Bedingungen. Die Teilchenbildung erfolgt dabei in einem klar abgegrenzten Raum, meist in speziellen Kompartimenten (intrazellulär), an den Zellwänden (epizellulär) oder in bestimmten Zellbereichen (Vesikeln), die durch semipermeable Membranen getrennt sind.

Diese hochgradige Kristallisationskontrolle nach dem Vorbild der Natur versucht man seit geraumer Zeit auch für technische Prozesse zu erreichen, denn gezielt einstellbare und vor allem reproduzierbare physikalische Eigenschaften des kristallinen Materials wie Form, Oberflächenrauigkeit, Korngröße und Größenverteilung sind für Materialien wie keramische Filme, piezoelektrische, magnetische oder Verbundwerkstoffe unerlässlich.

In der Vergangenheit sind viele Ansätze verfolgt worden, ähnliche Kristallisationskontrolle in synthetischen Systemen zu erreichen, indem man zur Darstellung geeigneter Template und Kompartimente die Ordnungsverfahren makromolekularer Stoffe ausnutzte. Dabei erfolgte die Teilchenbildung im wesentlichen an dünnen Schichten (z.B. Langmuir-Blodgett-Filme, selbstorganisierte Schichten) und in kompartimentierten Systemen wie Micellen, Vesikeln, Netzwerken oder Mikroemulsionen.⁵

Viele Autoren machen dabei für die Kontrolle der *Keimbildung* „matching effects“ zwischen den Gitterparametern des Substrats und des aufwachsenden Materials verantwortlich. Da jedoch auch Polymere in Lösung oder Substrate mit Gitterabweichungen von bis zu 30% zum späteren Kristallgitter gezielte Keimbildung induzieren,^[Hey94] muß davon ausgegangen werden, daß die Kontrolle durch den kooperativen Einfluß einer ganzen Reihe von Grenzflächenwechselwirkungen und

⁵ Siehe dazu vor allem die Literatur der Gruppen um Addadi, Aizenberg, Mann und Tremel

-eigenschaften, wie spezifische Ladungsverteilung, geometrische und stereochemische Anordnung der funktionellen Gruppen im Polymer/Substrat und im Kristall und die inhärenten Symmetrieanforderungen der Ionen in den verschiedenen Kristallflächen, ausgeübt wird.

Auch das *Kristallwachstum* kann sehr effektiv durch der Kristallisationslösung zugesetzte Polymere verschiedener Architektur (Blockcopolymere, Kammpolymere u.a.) beeinflusst werden.⁶ Dabei zeigt sich, daß vor allem ionische Gruppen stark mit verschiedenen Kristallflächen wechselwirken. Ein bedeutender Teilaspekt der Kristallisationskontrolle durch makromolekulare Additive ist deren Adsorption an den wachsenden Kristall. Daher greift man gerne auf Erfahrungen zurück, die auf dem Gebiet anorganischer Dispersionen gemacht worden sind, in dem dieser Aspekt die entscheidende Rolle spielt und weitreichend untersucht worden ist. Die Wirkung der Polymere erklärt man sich dabei durch eine für sie typische Weise:

Bei dem einen Teil des Polymers handelt es sich meist um einen Polyelektrolyten. Dieser wird als sog. „Anker“ durch Adsorption an der Teilchenoberfläche immobilisiert, während ein anderer Teil diese durch seinen sterischen Anspruch abschirmt, entweder als relativ frei bewegliches gequollenes Polymerknäuel (Kamm- und Blockcopolymere) oder als Feststoff (Latex). Dieser Teil wird besonders im ersten Fall daher auch als Stabilisatorblock bezeichnet.

Diese Wechselwirkungen sind oft flächenspezifisch, so daß gezielt Habitus, Größe und vor allem die Größenverteilung eingestellt werden können. Man geht davon aus, daß wie bei der Keimbildung ein komplexes Zusammenspiel von sterischen, elektrostatischen, thermodynamischen und kinetischen Einflußgrößen die Selektivität bewirkt. Daher ist es schwierig, Voraussagen zu treffen, ob sich die Adsorption von Polymeren an eine Fläche günstig oder hinderlich auf ihr Wachstum auswirkt.

Die Adsorption ist jedoch nicht die einzige Einflußmöglichkeit, die die Polymere zur Kontrolle des Kristallwachstums nutzen. Prinzipiell sind Wechselwirkungen in jeder der 5 Stufen (s. Kap. 2.1.2) möglich, so kann z.B. der Abtransport von Energie und Materie durch voluminöse Lösungsblöcke stark gehindert oder der Antransport durch Komplexbildung in der Lösung gehemmt sein.

⁶ Siehe dazu insbesondere [Tau00], [Bau99], [Cöl01]

2.1.4 Zinkoxid

Zinkoxid bildet farblose, hexagonale Kristalle, die häufig als stark lichtbrechendes „weißes“, lockeres Pulver vorliegen. In der Natur findet man es als Rotzinkerz (Zinkit), technisch wird es durch Verbrennen von Zinkdampf an der Luft hergestellt. Im Labormaßstab kann man es durch Pyrolyse des Carbonats oder Nitrats gewinnen oder in der Hitze alkalisch aus Zinksalzlösungen ausfällen. Frisch gefälltes Zinkoxid geht bei einem Überschuß an Alkali als Zinkat wieder in Lösung. Beim Erhitzen färbt sich Zinkoxid ohne Änderung der äußeren Struktur zitronengelb, bei Abkühlung wird es wieder weiß, man sieht aber im Dunkeln noch eine schwache Phosphoreszenz. Durch Verbrennen von Zink kann sich Zinkoxid in feinfilziger, wollartiger Form bilden. Zinkoxid findet in der Farbindustrie verbreitete Anwendung als Weißpigment („Zinkweiß“); die Anstriche sind schwefelwasserstoff- und lichtbeständig und trocknen hart in Folge von Zinkseifenbildung. Außerdem dient es zur Herstellung von Lacken, Grundierungen und als Porenfüller in Spachtelmasse. Ein weiteres wichtiges Einsatzgebiet ist die Gummiindustrie. Hier dient es als Aktivator für den Vulkanisationsprozeß. Des Weiteren wird es als Katalysator bei der Methanolsynthese, zur Fettsäurespaltung bei Hydrierungen und Isomerisierungen eingesetzt. In der Kosmetikindustrie wird es zu Schminken und auf Grund seiner adstringierenden und antiseptischen Wirkung zu Haut- und Wundsalben sowie zu Sonnenschutzprodukten verarbeitet, da es ultraviolettes Licht ziemlich stark absorbieren kann. Zunehmende Verwendung findet es wegen seiner halbleitenden und optoelektronischen Eigenschaften in Form von dünnen Filmen in der Halbleiter- und Elektronikindustrie. Auf Grund seiner besonderen Strom-Spannungscharakteristik wird es in Form von Keramiken als Überspannungsfiler (Varistor) eingesetzt. Zinkoxid kristallisiert als Zinkit in der Wurtzitstruktur. Diese läßt sich als hexagonal dichteste Kugelpackung von Sauerstoffionen mit Zinkionen in der Hälfte der Tetraederlücken beschreiben. Die Zinkionen bilden ebenfalls eine hexagonal dichteste Kugelpackung. Zinkoxid gehört der polaren Raumgruppe $P6_3mc$ (Nr. 186) mit den Gitterkonstanten $a = 3.2498 \text{ \AA}$ und $c = 5.2066 \text{ \AA}$ an.

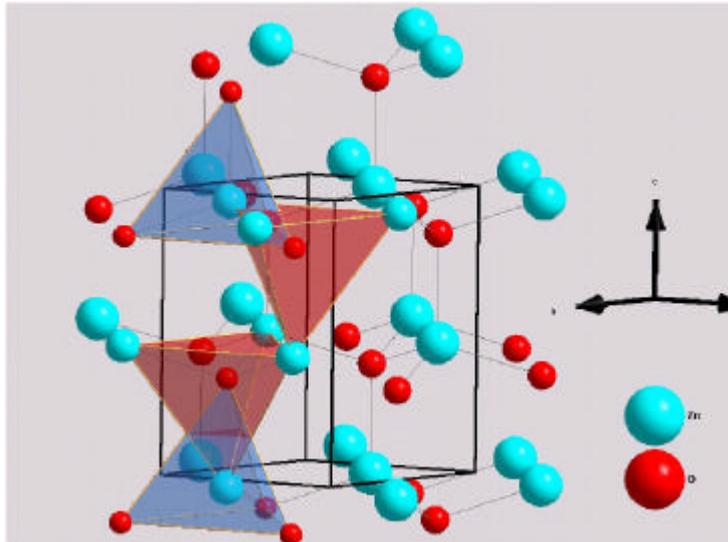
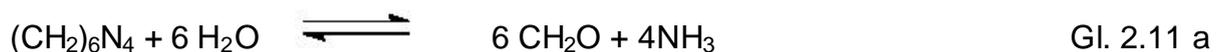


Abb. 2.11: Kristallgitter von Zinkit

Es bildet daher zwei polare Flächen, $[0001]$ und $[000\bar{1}]$ (Basalflächen), von denen sich eine als Zink-, die andere als Sauerstofffläche beschreiben lässt. Letztere kann als Lewisbase fungieren, da die Sauerstoffpartialladung in Zinkoxid -0.29 beträgt. Zinkoxid ist daher sowohl piezo- wie pyroelektrisch und verfügt mit einer Bandlücke von 3.4 eV über halbleitende Eigenschaften.

Wie bereits oben erwähnt lässt sich ZnO basisch gut aus wässrigen Zinksalzlösungen ausfällen. Dazu ist jedoch eine erhöhte Temperatur nötig (mindestens 65 °C), da sonst Zinkhydroxid ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) ausfallen würde.^[LiW99] Auch ist es ungünstig, mit starken Basen wie NaOH zu arbeiten, da dann lokal zu hohe Übersättigungen entstehen und an der Eintropfstelle sofort Produkt ausfällt.

Eine homogene Fällung gewährleistet die Zugabe von Hexamethylentetramin (HMT, Urotropin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$), das sich in der Hitze nach Gln. 2.13 a-c zu Ammoniak und Formaldehyd zersetzt und so durch eine langsame Basenfreisetzung eine gleichmäßige pH-Wert-Erhöhung verursacht.^[Vui97]



Bei dieser Art der Fällung entstehen üblicherweise hexagonale Prismen (Abb. 2.12), deren Habitus, Form, Größe und Größenverteilung durch den Zusatz von Polymeren verschiedener Architektur stark beeinflusst werden kann. ^[Bau99,Tau00]

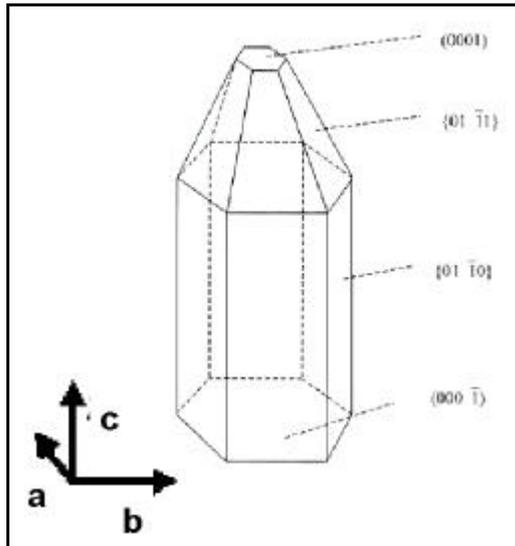


Abb. 2.12:
Idealisierte Wachstumsform eines ZnO-Kristalls

2.2 Oberflächenmodifikationen

Unter dem Begriff „Oberfläche“ versteht man in der Chemie die Grenzfläche zwischen einem Feststoff und einer flüssigen oder gasförmigen Phase. (Eine Grenzfläche trennt ganz allgemein zwei Phasen.) Die Beschaffenheit ihrer Oberfläche ist für viele Eigenschaften einer Substanz oder eines Gebrauchsgegenstandes verantwortlich. Während zum Beispiel die Kratzfestigkeit durch die Härte des Oberflächenmaterials bestimmt ist, hängen andere Größen wie z.B. Benetzbarkeit, Färbbarkeit und die Reibung, die entsteht, wenn die Oberfläche gegen eine andere bewegt wird, stark mit der chemischen Beschaffenheit der Oberfläche zusammen. Daher besteht ein großes Interesse daran, die verschiedensten Oberflächen von Materialien so zu modifizieren, daß das Produkt speziell gewünschte Eigenschaften aufweist. Als besonders erfolgreich haben sich dazu sogenannte „Monolagen“ erwiesen. Eine Monolage ist die dünnste geschlossene Schicht, die auf einer Oberfläche aufgebracht werden kann. Ihre Dicke kann daher maximal die Länge des Moleküls erreichen.^[Wöl99] Moleküle, die solche Schichten aufbauen können, weisen einen typischen Aufbau auf (Abb. 2.13): Sie bestehen aus einer Ankergruppe, die das Molekül auf der Oberfläche fixiert, einem Rückgrat („spacer“) variabler Länge und einer Kopfgruppe („Terminierung“), die durch ihre Funktionalität die chemische Beschaffenheit der Oberfläche bestimmt.

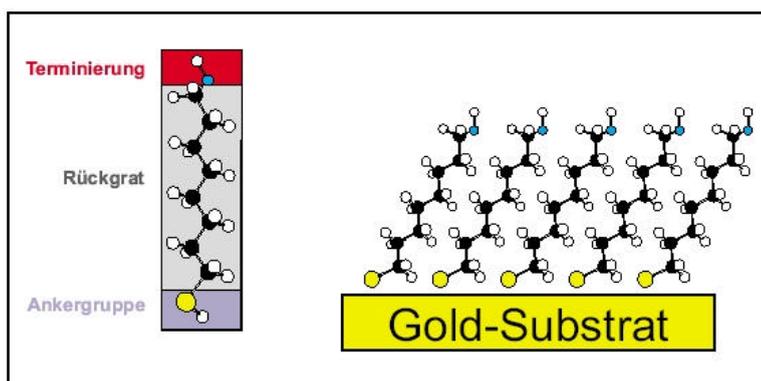


Abb. 2.13:

Typischer Aufbau eines Moleküls zur Ausbildung von Monolagen und Organisation auf einem Substrat.⁷

Die Fixierung kann dabei durch physikalische („Physisorption“) oder kovalente Bindungen („Chemisorption“) erfolgen.^[Krü01] So können Metalloxydoberflächen mit

⁷ aus [Wöl99], ebenso Abb. 2.14

Carbon- oder Sulfonsäuren modifiziert werden, Edelmetalloberflächen (insb. Gold) mit Molekülen, die als Anker Thiolgruppen (-SH) tragen, und Siliciumdioxidoberflächen mit Silanen.^[Gel00] Mit den beiden letzteren soll sich im folgenden etwas ausführlicher beschäftigt werden.

2.2.1 Modifikation von Goldoberflächen mit funktionalisierten Thiolen

Das Aufbringen von Monolagen gelang bis vor zwei Jahrzehnten im wesentlichen nur durch die Langmuir-Blodgett-Technik und ihre Erweiterungen, bei der ein grenzflächenaktiver Stoff auf einer Wasseroberfläche zunächst in großer Verdünnung gespreitet und dann durch eine bewegliche Barriere zu einer dichten Molekülschicht komprimiert wird. Beim Herausziehen des unter Wasser befindlichen Substrats zieht der Stoff in einer Monolage auf dem Substrat auf. Durch wiederholtes Ein- und Austauschen kann man so eine definierte Anzahl von Moleküllagen auf das Substrat bringen. Diese Methode ist jedoch äußerst aufwendig, so daß das Verfahren keine wirtschaftliche Bedeutung erlangen konnte. Für Metalloberflächen, besonders Edelmetalle, wurde ein alternatives Verfahren entwickelt, das eine besondere Eigenschaft von Organothiolen ausnutzt. Diese Moleküle haben die Fähigkeit, sich selbst zu Monolagen zu organisieren, wenn man z.B. ein Goldsubstrat in ihre Lösung taucht („Self Assembled Monolayer“, SAM, Abb. 2.14).

In einer chemischen Reaktion bildet sich vermutlich unter Abspaltung des Wasserstoffs eine Gold-Schwefel-Bindung (Gold-Thiolat). Diese Reaktion endet erst, wenn eine komplette Schicht entstanden ist. Die Dichte der Packung und der Winkel, unter dem die (gestreckten) Moleküle auf dem Substrat stehen, hängen von der Kettenlänge und der Natur der Kopfgruppe sowie den Periodizitäten auf der Substratoberfläche

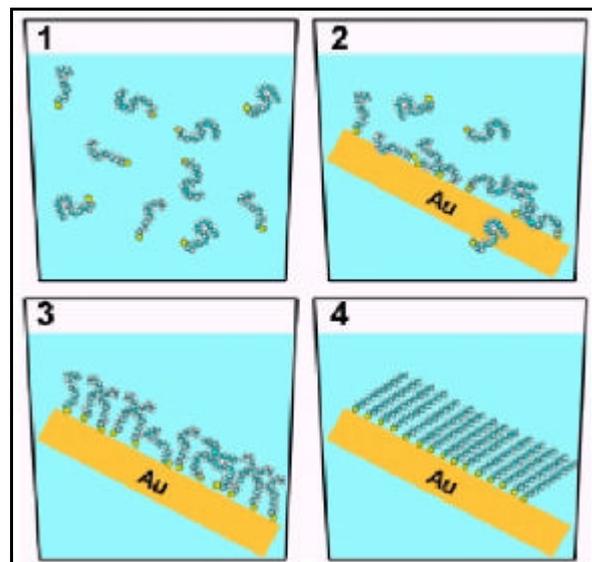


Abb. 2.14: Prinzip einer selbstorganisierenden Schicht.

ab. Denn einerseits müssen sie natürlich an vorgegebenen Stellen anbinden, andererseits versuchen sie eine möglichst dichte Packung der Alkylketten zu erreichen.

2.2.2 Modifizierung von Silicaoberflächen mit funktionalisierten Silanen

Silane bieten eine gute Möglichkeit, SiO₂-Oberflächen (Glas, Quarz, Si-Wafer mit natürlicher oder künstlicher Oxidschicht, Aerosile u.a.) zu modifizieren.

Im einfachsten Fall dient dies der Hydrophobisierung der polaren Oberfläche. Die Silanisierung kann sowohl aus der Gasphase, als auch aus Lösung erfolgen. Bei der Gasphasenabscheidung bilden sich üblicherweise glattere Monoschichten, da eher Einzelmoleküle auf die Oberfläche chemisorbiert werden und diese später günstigstenfalls vernetzen, während in Lösung oft schon Kondensationsprodukte entstehen, die dann später als Oligo- oder Polymerknäuel auf der Oberfläche liegen (Abb. 2.15). Zum Einsatz kommen üblicherweise Mono-, Di-, oder Trichlor- bzw. Alkoxysilane. Chlorsilylankergruppen hydrolysieren schneller als Alkoxygruppen, da einerseits die Reaktivität der Si-Cl-Bindung gegenüber der Si-OR-Bindung erhöht ist und andererseits die Reaktion die Bildung von HCl zur Folge hat, welches katalytisch auf die Hydrolyse wirkt.

Der erste Schritt einer Silanisierung ist immer die Hydrolyse der Silane in die entsprechenden Silanole, die sich auf der Oberfläche abscheiden (Physisorption durch Wasserstoffbrücken)^[Krü01]. In einer Kondensationsreaktion mit Si-OH-Gruppen der Oberfläche werden die Moleküle dann kovalent an diese gebunden. Daher ist für eine möglichst dichte Belegung eine Aktivierung der Oberfläche (Aufbrechen der Siloxanbrücken) z.B. durch KOH nötig.

Im Fall von di- oder trifunktionellen Silanen können diese auch untereinander vernetzen. Im Fall einer kompletten Belegung der Oberfläche stellt dies jedoch eher eine Wunschvorstellung dar, wie STEVENS feststellt,^[Ste99] da die Sterik der Silane dies verhindert. Bei einer dichten Monolage aus gestreckten, parallelen Silanen -was den typischen Abbildungen und Vorstellungen in großen Teilen der Literatur entspricht (Abb. 2.15, links unten)- würden die Wasserstoffatome der Alkylketten überlappen. Denn die Länge einer Si-O-Bindung beträgt 0.16 nm, so daß zwei benachbarte Sauerstoffatome und damit die Alkylketten, selbst bei einem 180°-Winkel zwischen

den beiden Si-O-Bindungen, maximal 0.32 nm voneinander entfernt sein können. Dies ist jedoch für zwei Alkylketten zu wenig.

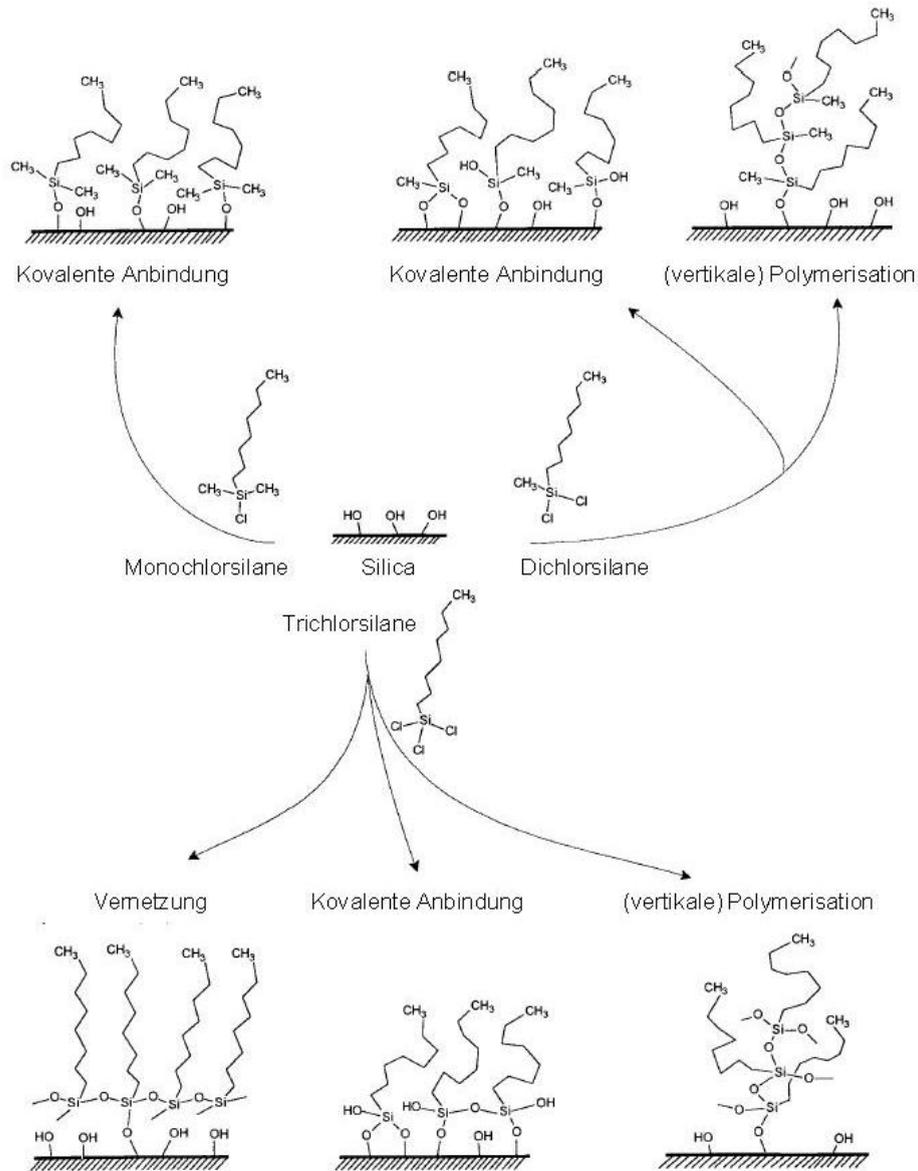


Abb. 2.15: Reaktionsmöglichkeiten bei der Silanisierung am Beispiel von Chlorsilanen nach [Fad00]

Wie auch immer die Bindungsverhältnisse genau sein mögen, stellt die Silanisierung eine hervorragende Möglichkeit zur Funktionalisierung von SiO_2 -Oberflächen dar.

2.2.3 Analysemethoden

Zur Analyse von modifizierten Oberflächen bieten sich vor allem zwei Analysemethoden an, die Rasterkraftmikroskopie und die Kontaktwinkelgoniometrie, die im folgenden kurz vorgestellt werden sollen.

Rasterkraftmikroskopie

Das Rasterkraftmikroskop (atomic force microscope, AFM) wurde 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickelt. Es eröffnet weitreichende Analysemöglichkeiten bis in den atomaren Bereich und kann im Vakuum, an der Luft oder in Flüssigkeiten, insbesondere auch Wasser, eingesetzt werden. Leitende wie nicht-leitende Proben können gleichermaßen untersucht werden, biologische Objekte und Polymere sind der Analyse zugänglich, ebenso wie Kristallisations- und Auflösungsprozesse „online“ verfolgt werden können.

Der generelle Aufbau eines AFMs ist in Abb. 2.16 schematisch dargestellt:

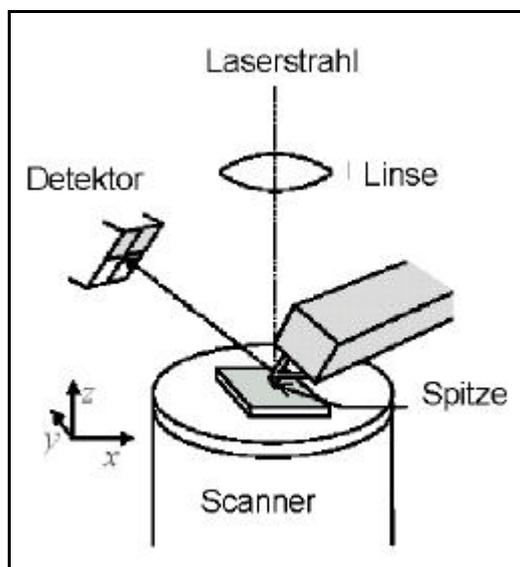


Abb. 2.16: Schematischer Aufbau eines AFMs
nach [AKB03]

Mit einer sich an einem beweglichen Hebelarm (cantilever) befindlichen Spitze (tip) wird die Probe abgerastert. (Alternativ kann auch die Probe unter der Spitze bewegt werden.) Die Steuerung des Scanners erfolgt dabei piezo-elektronisch. Auf der Rückseite des Arms befindet sich ein Spiegel, über den ein focusierter Laserstrahl auf einen ortsempfindlichen Detektor aus Photodioden reflektiert wird. So können die Auslenkungen der Spitze durch die Probe aufgezeichnet werden.

Es gibt zwei wesentliche Abbildungsarten (imaging modes): Im „contact mode“ *berührt* die Spitze die Probe, ähnlich wie die Nadel eines Schallplattenspielers. Natürlich ist die Spitze wesentlich feiner, und die auftretenden Kräfte sind wesentlich

kleiner. Sie liegen üblicherweise im Bereich von 0.1 - 100 nN. Daher müssen die Federkonstanten des cantilevers sehr klein sein, sie liegen typischerweise im Bereich von 1 N/m. (Im Vergleich dazu liegen die Federkonstanten von kovalenten Bindungen bei einigen 100 N/m). Innerhalb des contact mode wiederum unterscheidet man zwei Meßmethoden: Die bei konstanter Höhe, bei der die Höhe der Probe konstant gehalten und die Auslenkung des cantilevers gegen die x/y-Ebene registriert wird, und diejenige bei konstanter Kraft. Hier wird die Auslenkung des cantilevers gemessen und ein Regelkreis hält sie und damit die Kraft, die zwischen Probe und Spitze wirkt, konstant. Aufgezeichnet wird die Höhe der Probe gegen die x/y-Ebene, was einem ein sehr exaktes Bild der Topographie der Probe gibt.

Im „tapping mode“ wird der cantilever in seine Resonanzfrequenz versetzt und anschließend so positioniert, daß er beim Abschwingen gerade mit der Probe in Wechselwirkung tritt. Dadurch wird die Amplitude der Schwingung um wenige nm reduziert (Abb. 2.17).

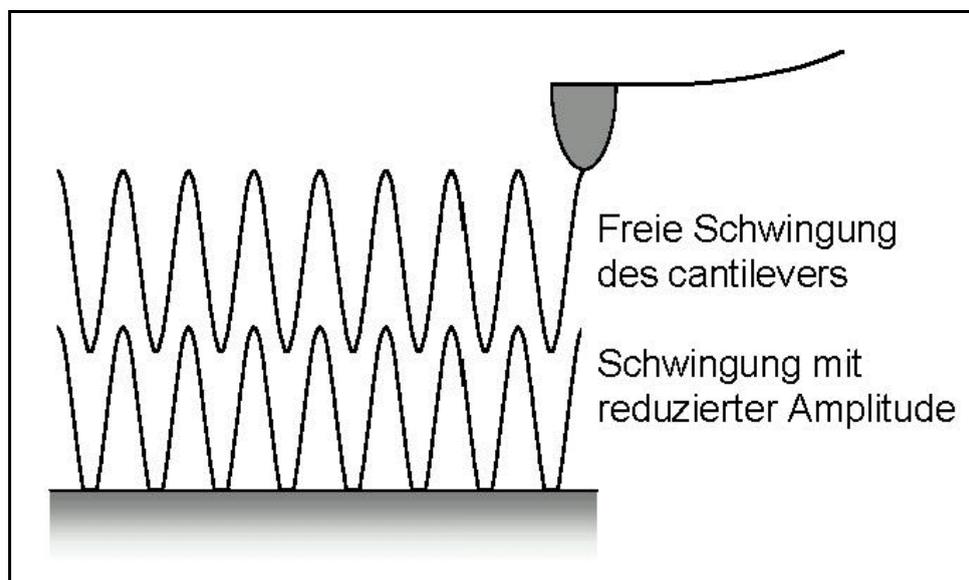


Abb. 2.17: Schematische Darstellung des tapping mode nach [AKB03]

Die Amplitude ist die Regelgröße im tapping mode, die Höhe der Probe wird so eingestellt, daß die Amplitude auf einem festgesetzten Wert gehalten wird, (der kleiner sein muß als die Amplitude der freien Schwingung.) Der tapping mode bietet

zwei wesentliche Vorteile: Reibungskräfte werden vermieden und die Kontaktzeiten zwischen Spitze und Probe sind sehr kurz. Dies ist günstig, da Beschädigungen der Oberfläche oftmals erst nach einiger Zeit auftreten.

Aus dem Höhenprofil der Probenoberfläche läßt sich die Oberflächenrauigkeit d_{rms} (= Standardabweichung oder rms-Wert) bestimmen.

$$\Delta d_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (d_i - d)^2}{m-1}}, \quad \text{Gl. 2.12}$$

wobei d_i die einzelnen Höhen im abgerasterten Bereich und m die Anzahl der Werte darstellen. Daher ist es notwendig, die Fläche dieses Bereichs zu kennen. Gängiger Standard ist die Angabe eines rms-Wertes für $1 \mu\text{m}^2$.

Kontaktwinkelmessungen

Die Bestimmung des Kontaktwinkels einer Probenflüssigkeit auf einem Substrat (Kontaktwinkelsonometrie) in Luft stellt heute eine beliebte Charakterisierungsmethode für die schnelle Abschätzung der Qualität und der chemischen Zusammensetzung von Festkörperoberflächen dar.^[Ulm95]

Die Technik basiert auf der Messung der Form eines Flüssigkeitstropfens (normalerweise Wasser) auf der Festkörperoberfläche. Der Kontaktwinkel θ resultiert aus den beteiligten Grenzflächenenergien (gas-fest g_{SV} , gas-flüssig g_{LV} , fest-flüssig g_{SL}), deren Zusammenhang durch die Young'sche Gleichung gegeben ist:

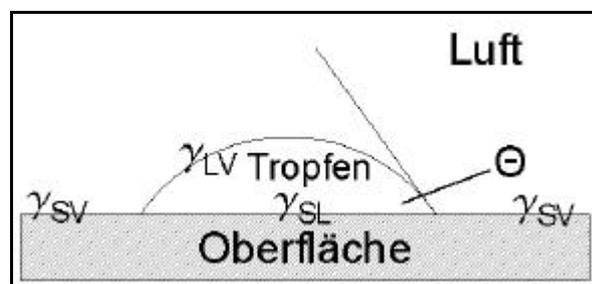


Abb. 2.18: Schematische Darstellung der Verhältnisse bei Kontaktwinkelmessungen.

$$g_{SV} - g_{SL} = g_{LV} \cos \theta \quad \text{Gl. 2.13}$$

Der Kontaktwinkel ist sehr sensitiv auf die chemische Zusammensetzung der Probenoberfläche und kann für Wasser Werte zwischen annähernd 0° (= hydrophile

Oberfläche z.B. aus SiO_2) und ca. 110° (= hydrophobe Oberfläche z.B. aus Methylgruppen) annehmen. Damit eignet sich die Methode sehr gut für die Verfolgung der Abscheidung von Molekülen auf Festkörperoberflächen.^[Bai89]

Als statisch bezeichnet man den Kontaktwinkel am ruhenden Tropfen. Wird mit einer fein regulierbaren Spritze ein Wassertropfen auf der Probenoberfläche langsam aufgebläht, so nennt man den resultierenden dynamischen Kontaktwinkel als fortschreitend (engl.: advancing). Beim Einsaugen des Wassers lässt sich der rückschreitende (receding) Kontaktwinkel messen, der im Idealfall mit dem fortschreitenden identisch sein sollte (Abb. 2.19). Im Experiment erhält man aber fast ausschließlich eine Differenz, die sogenannte Hysterese, welche u.a. von Oberflächenrauigkeiten, chemischen Heterogenitäten und dem Ordnungsgrad der terminalen Gruppen und Verunreinigungen abhängt.

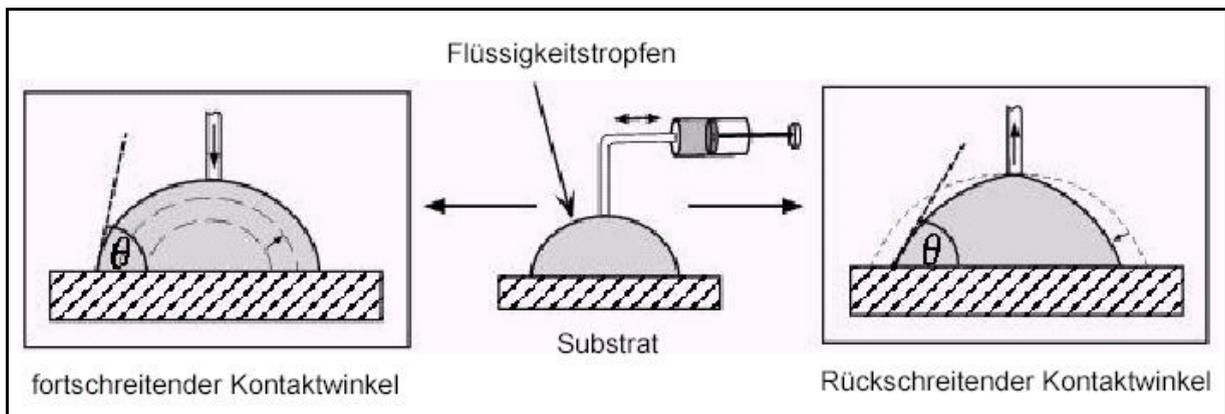


Abb. 2.19: Messung des fortschreitenden und rückschreitenden Kontaktwinkels

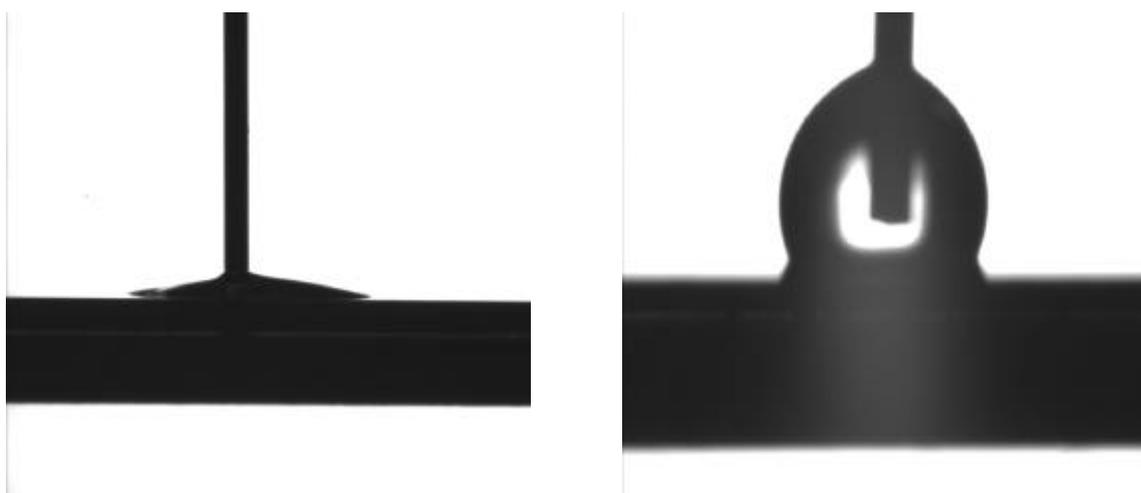


Abb. 2.20: Wassertropfen auf hydrophiler (links) und hydrophober Fläche (rechts).

2.3 Elektrochemie

Es würde den Rahmen dieses Abschnitts sprengen, eine vollständige Einführung in die Elektrochemie geben zu wollen. Daher soll sich im folgenden auf den für diese Arbeit wesentlichen Ausschnitt beschränkt werden.⁸ Es handelt sich dabei um Vorgänge, bei denen der Ladungsdurchtritt mit einem Diffusionsvorgang gekoppelt ist, wie dies zum Beispiel bei der kathodischen Abscheidung eines elektrochemisch aktiven Stoffes aus ungerührter Lösung bei Leitsalzüberschuß der Fall ist.

Ohne Stromfluß ist die Konzentration der aktiven Spezies überall in der Lösung gleich der Ausgangskonzentration c_0 , nach Einschalten des Stroms sinkt sie an der Elektrodenoberfläche auf einen Wert c_s ab (Abb. 2.21). Das sich dabei ausbildende Konzentrationsprofil erstreckt sich über die „Nernstsche Diffusionsschicht“ der Dicke d_N (d_N ist durch den Schnitt der Tangente an das Konzentrationsprofil mit der Gerade c_0 definiert.).

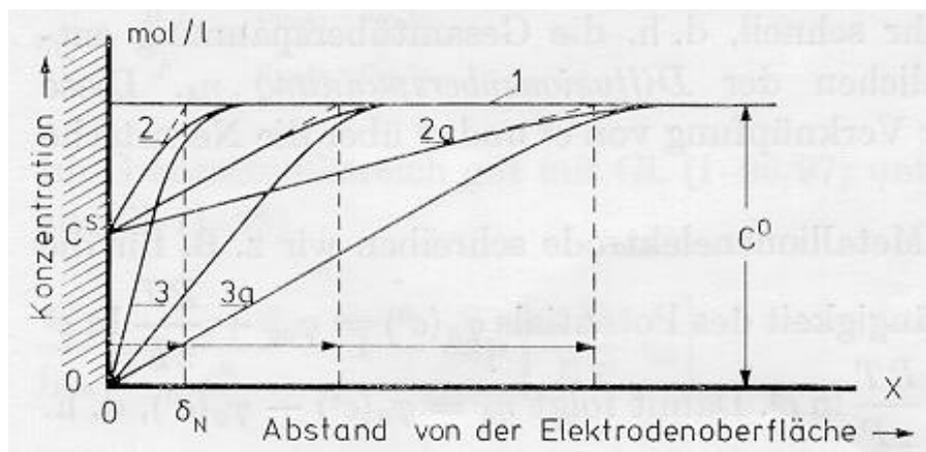


Abb. 2.21: Konzentrationsprofil nahe der Elektrode bei unterschiedlichen Spannungen und zu unterschiedlichen Zeiten (s. Text)⁹

Diese wächst mit zunehmender Dauer ins Lösungsinere, bis sich näherungsweise stationäre Verhältnisse einstellen (Abb.2.21, Kurven 2 und 2a). Legt man eine ausreichend hohe Spannung an, so sinkt die Oberflächenkonzentration auf sehr geringe Werte (Kurven 3 und 3a), und für die Stromdichte j gilt nach dem

⁸ s. dazu [HVII], Kapitel 1.3

⁹ aus [HVII], S.51

1. Fickschen Gesetz:

$$j = nFD \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{x=0} = nFD \frac{c_0 - c_s}{d_N} \quad \text{Gl. 2.14}$$

Aus der Gleichung läßt sich erkennen, daß bei stationären Verhältnissen (zeitlich konstantes d_N) mit sinkender Oberflächenkonzentration, d.h. für große Überspannungen, die Stromdichte einem Grenzwert zustrebt, der als Diffusionsgrenzstrom j_{lim} bezeichnet wird. Für ihn gilt:

$$j_{\text{lim}} = nFD \frac{c_0}{d_N} \quad \text{Gl. 2.15}$$

Der entsprechende Spannungsbereich wird als Grenzstrombereich bezeichnet; in ihm sind die elektrochemischen Vorgänge (Ladungsdurchtritt) schnell, die Oberflächenkonzentration c_s kann näherungsweise als Null angenommen werden und Strom-Zeit-Kurven (Amperometrie) sind im wesentlichen von der Diffusion der aktiven Spezies bestimmt.

Ist der Ladungsdurchtritt hinreichend ungehemmt, so ist die Oberflächenkonzentration bei Anlegen einer konstanten Spannung auf den Wert c_s festgelegt, die Diffusionsschicht d_N dringt während des Stromflusses immer weiter ins Lösungsinere ein. Der zeitliche Ablauf läßt sich mit Hilfe des 2. Fickschen Gesetzes (Diffusionsgleichung) beschreiben:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad \text{Gl. 2.16}$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient der reagierenden Spezies, x der Abstand von der Elektrode, und es gelten folgende Randbedingungen:

$$\begin{aligned} t = 0, x \geq 0: & \quad c = c_0 \\ t > 0, x \rightarrow \infty: & \quad c = c_0 \\ t > 0, x = 0: & \quad c = c_s \end{aligned}$$

Unter diesen Bedingungen ergibt sich als Lösung der Differentialgleichung:¹⁰

$$c(x,t) = (c_0 - c_s) \operatorname{erf}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{Gl. 2.17}$$

Diese lässt sich für kleine x vereinfachen zu:

$$c(x,t) = (c_0 - c_s) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{x}{\sqrt{4Dt}} \quad \text{Gl. 2.18}$$

und somit gilt für die Steigung des Konzentrationsprofils an der Stelle $x = 0$:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \frac{c_0 - c_s}{\sqrt{\pi Dt}} \quad \text{Gl. 2.19}$$

Nach Abbildung 2.13 gilt andererseits:

$$\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{c_0 - c_s}{d_N}, \text{ also: } d_N = \sqrt{\pi Dt}$$

Setzt man dies in Gleichung 2.14 ein, so erhält man schließlich:

$$j = nF \sqrt{\frac{D}{\pi}} (c_0 - c_s) \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad \text{Gl. 2.20}$$

Unter den genannten Bedingungen lassen sich also aus Strom-Zeit-Kurven Diffusionskoeffizienten bestimmen.

In den meisten realen Situationen sind die Verhältnisse allerdings komplizierter, so verändern z.B. vor- oder nachgelagerte chemische Reaktionen die Strom-Zeit-Kurven erheblich. Im Fall der Phänomene, die in dieser Arbeit an späterer Stelle zu betrachten sein werden, reichen die hier dargestellten Zusammenhänge jedoch aus, um eine plausible Erklärung zu geben.

¹⁰ Die Rechnung findet sich z.B. in [Ger55]

¹¹ erf=error function, $\operatorname{erf}(z) = \int_0^z \frac{e^{-ay+b}}{\sqrt{y}} dy, \quad a < 0$

2.4 Miniemulsionspolymerisation

Ursprünglich war die Bezeichnung Latex auf den Saft kautschukliefernder Pflanzen beschränkt. Heute versteht man darunter jedoch ganz allgemein kolloidale Dispersionen von Polymeren in wässrigen Medien. Es handelt sich in der Regel um milchig weiße Flüssigkeiten, die auch noch bei hohen Polymerkonzentrationen und Molgewichten relativ geringe Viskositäten aufweisen.^[Röm95] In den umgangssprachlich als „Latexfarben“ bezeichneten Dispersionsfarben dien(t)en sie bisher nur als Bindemittel, durch neue Synthesemethoden (s. u.) kann man jedoch eine effektive Färbung der Latices selbst erreichen.

Unter Emulsionen versteht man ganz allgemein Systeme von flüssigen Tröpfchen (emulgierte Phase) in einer Flüssigkeit (kontinuierliche Phase). Um diese zu stabilisieren, benötigt man den Zusatz von (üblicherweise (an-)ionischen) Tensiden. Typischerweise verwendet man Öl-in-Wasser- bzw. Wasser-in-Öl-Emulsionen (inverse Emulsion), wobei „Öl“ für eine beliebige organische, mit Wasser nicht mischbare Substanz steht. In unserem Fall handelt es sich dabei um Styrol. Die Emulgierung wird erreicht, indem die Mischung hohen Scherkräften ausgesetzt wird. Diese kann man z.B. durch schnelles Rühren, Ultraschall oder Pressen durch eine Düse mit hohem Druck erzeugen.

Um eine solche Emulsion stabil zu halten muß man die beiden Prozesse unterdrücken, die im wesentlichen für das Wachstum der Tröpfchen verantwortlich sind:^[Landfe] Koaleszens durch Kollisionen und Ostwald-Reifung. Erstere läßt sich durch den Einsatz eines effektiven Tensids verhindern und eine besonders enge Größenverteilung der Tröpfchen wird erreicht, wenn es gelingt, auch die Ostwald-Reifung (s. Kap. 2.1.1) zu unterbinden. Dies geschieht hier durch den Zusatz eines sehr hydrophoben Stoffes, der nicht durch die Wasserphase diffundieren kann. Unter der Voraussetzung, daß er homogen in den Öltröpfchen verteilt vorliegt, steht dem Ausbluten einzelner Tröpfchen durch die damit einhergehende Erhöhung der Konzentration des Hydrophobs ein osmotischer Druck entgegen. Der Effekt ist um so ausgeprägter, je weniger wasserlöslich das Hydrophob ist (Abb. 2.22).

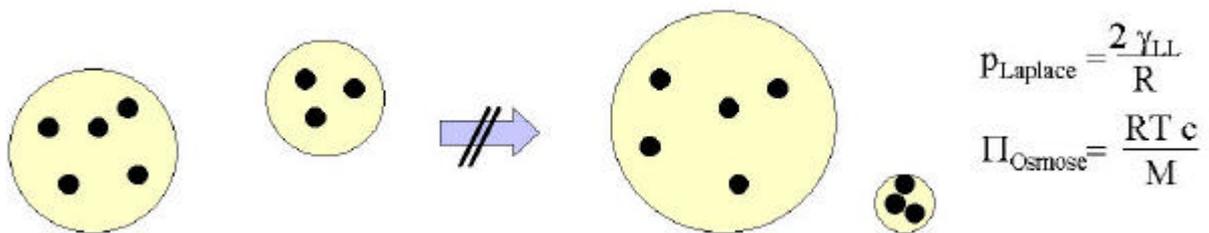
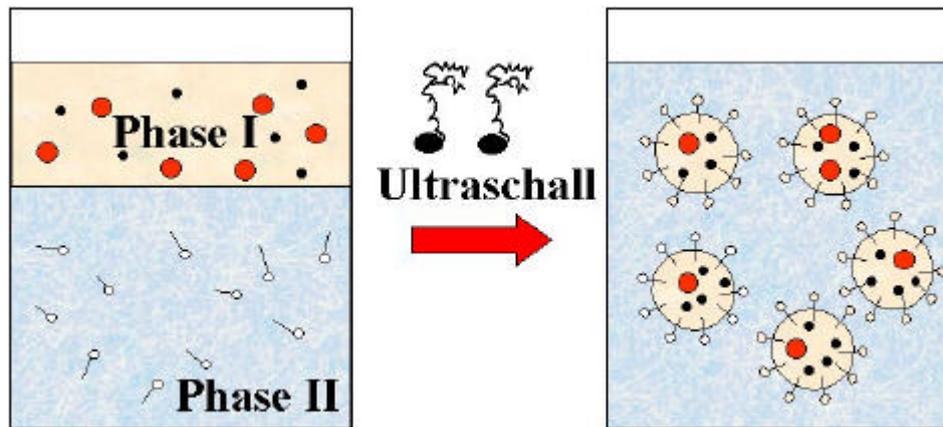


Abb. 2.22: Prinzip der Miniemulsionsherstellung (oben) und Unterdrückung der Ostwaldreifung durch Aufbau eines osmotischen Gegendrucks zum Laplacedruck.

Nach der anschließenden Polymerisation erreicht man so eine exakte Kopie der Emulsion als Latexdispersion.

Die Miniemulsionspolymerisation ermöglicht die Synthese von Latices äußerst geringer Dispersität in Bereichen des Teilchendurchmessers zwischen 50 und 500 nm. Die Abgrenzung von Mikro- und Makroemulsionen erfolgt durch Angabe der Teilchengrößen (durchschnittliche Größen kleiner als 100 nm bzw. größer als 1 µm) und kann durch das Verhältnis Wasser/Öl/Tensid eingestellt werden. Abbildung 2.23 zeigt eine Übersicht über die Größen und „Lebensdauern“ der verschiedenen Emulsionstypen.

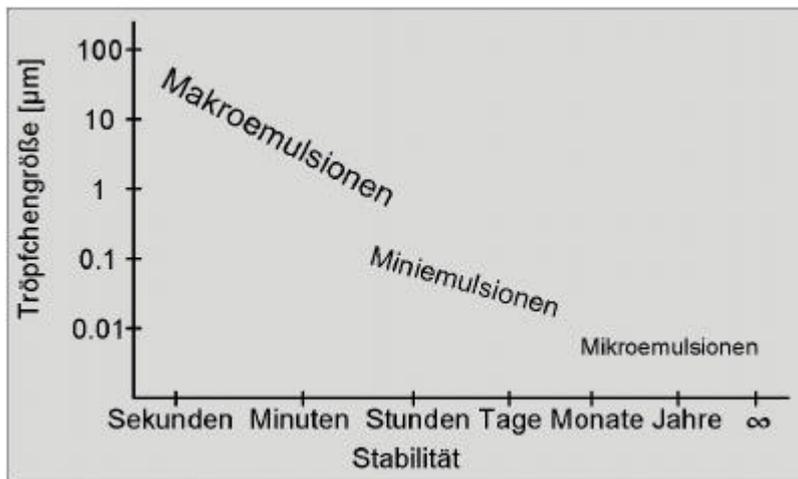


Abb. 2.23:
Übersicht über die durchschnittlichen Größen der Öltröpfchen und die Stabilitäten der verschiedenen Emulsionstypen.^[Landfe]

Eine Erweiterung der Methode erlaubt nun den Einbau verschiedenster Teilchen oder Komplexe (z.B. Kohle, Calciumcarbonat, Magnetit, Triphenylbismut u.a.) in die Latexkügelchen. Dazu werden die entsprechenden Teilchen ggf. zunächst hydrophobisiert und mit Hilfe von Ultraschall mit einer „normalen“ Miniemulsion vermischt. („Co-Emulsion“, Abb. 2.25) Dabei sammeln sie sich in den Öltröpfchen. Komplexe oder hydrophobe Teilchen können meistens direkt in der Ölphase gelöst bzw. dispergiert werden. (Abb 2.24)

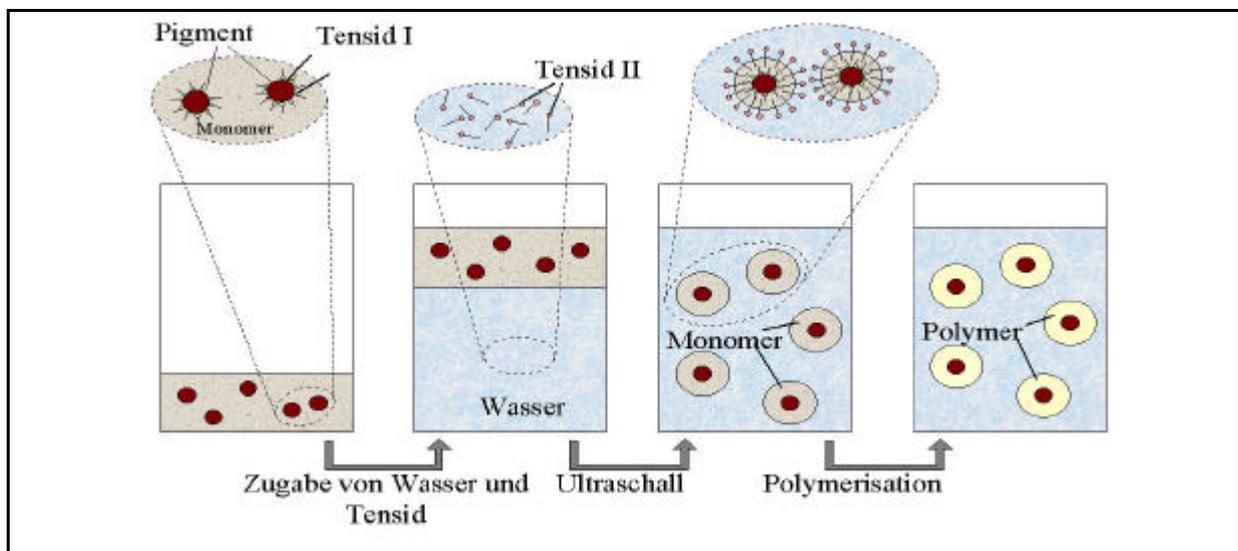


Abb. 2.24: Einbau von Pigmenten bzw. Komplexen durch direktes Lösen in der Ölphase^[Landfe]

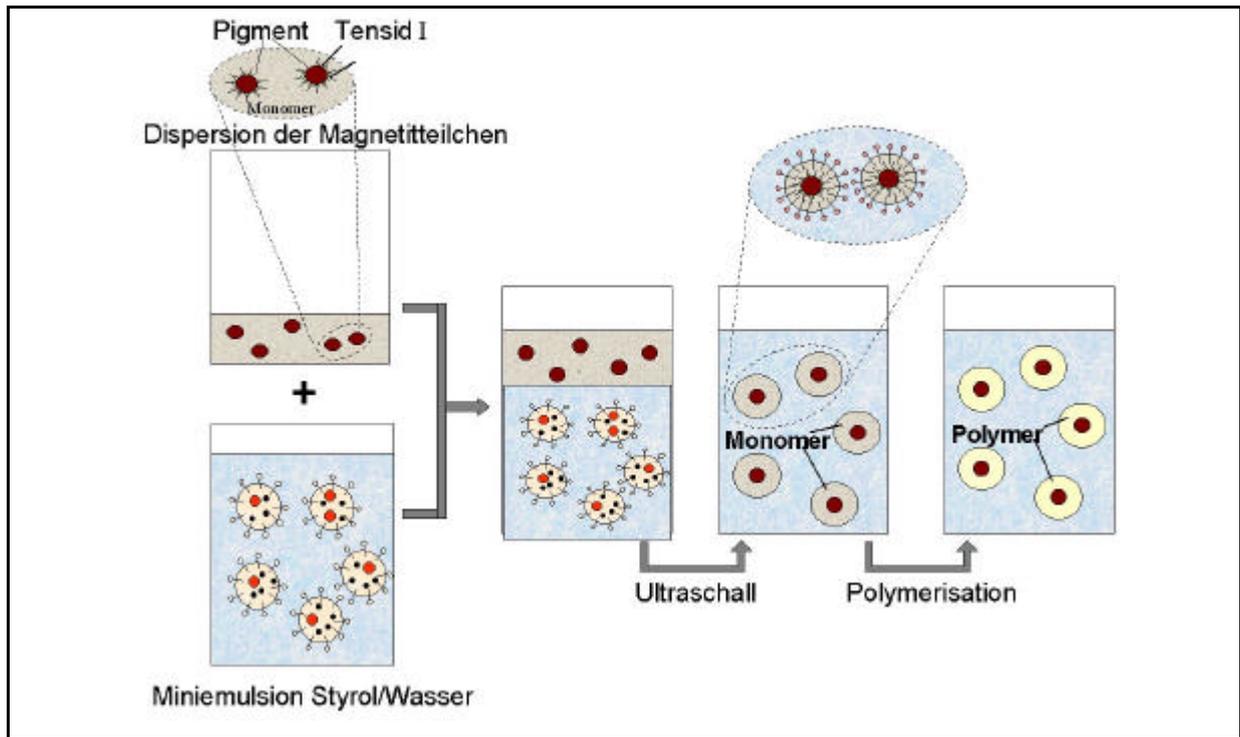


Abb. 2.25: Einbau von Pigmenten bzw. Komplexen durch Co-Emulgierung^[Landfe]

3. Präparation und Charakterisierung von modifizierten Oberflächen

3.1 Silanisierung von Silicium Wafern mit funktionalisierten Silanen

Im Rahmen dieser Arbeit kamen Triethoxysilane verschiedener Kettenlänge und Funktionalität zum Einsatz. Die trifunktionellen Silane haben den Vorteil, daß sie im Idealfall untereinander vernetzen können, allerdings ist auch eine Polymerisation (Polykondensation) möglich, so daß eine Monolage im eigentlichen Sinne schwer zu realisieren ist. Um diese so weit wie möglich zu verhindern, wurde den Ethoxysilanen der Vorzug gegenüber z.B. Chlorsilanen gegeben und üblicherweise in aprotischen Lösungsmitteln gearbeitet. Die Expositionszeiten und die Nachbehandlung (curing) sind sowohl von der Funktionalität des Silans als auch von dessen spezieller Konstitution abhängig.

3.1.1 Reinigung und Aktivierung der Wafer

Alle Silanisierungen und Analysen wurden in einem „class 100“-Reinraum durchgeführt, um zu gewährleisten, daß die Oberflächen nicht durch Verunreinigungen der Laborluft kontaminiert wurden.

Um eine gute Belegung der Oberfläche zu erreichen ist eine sorgfältige Vorbehandlung der Wafer nötig. Diese umfaßt das Entstauben im CO₂-Strom, Reinigung im Ultraschallbad in Wasser und in Ethanol, Plasma-cleaning, Schwenken in konz. KOH, intensives Spülen mit Wasser und Trocknen im Stickstoffstrom. Nach dieser Prozedur müssen die Wafer möglichst schnell silanisiert werden, um eine erneute Verschmutzung zu verhindern. Diese Methode erwies sich in unserem Fall als geeigneter als die auch übliche Reinigung in sauren Lösungen wie „Piranha“-Lösung oder „RCA standard clean“. Die Oberfläche der Wafer war glatter (Abb. 3.1) und hydrophiler. Letzteres ist ein Zeichen für eine hohe Anzahl an freien OH-Gruppen an der Oberfläche, die für das Pfropfen (grafting) der Silane nötig sind.

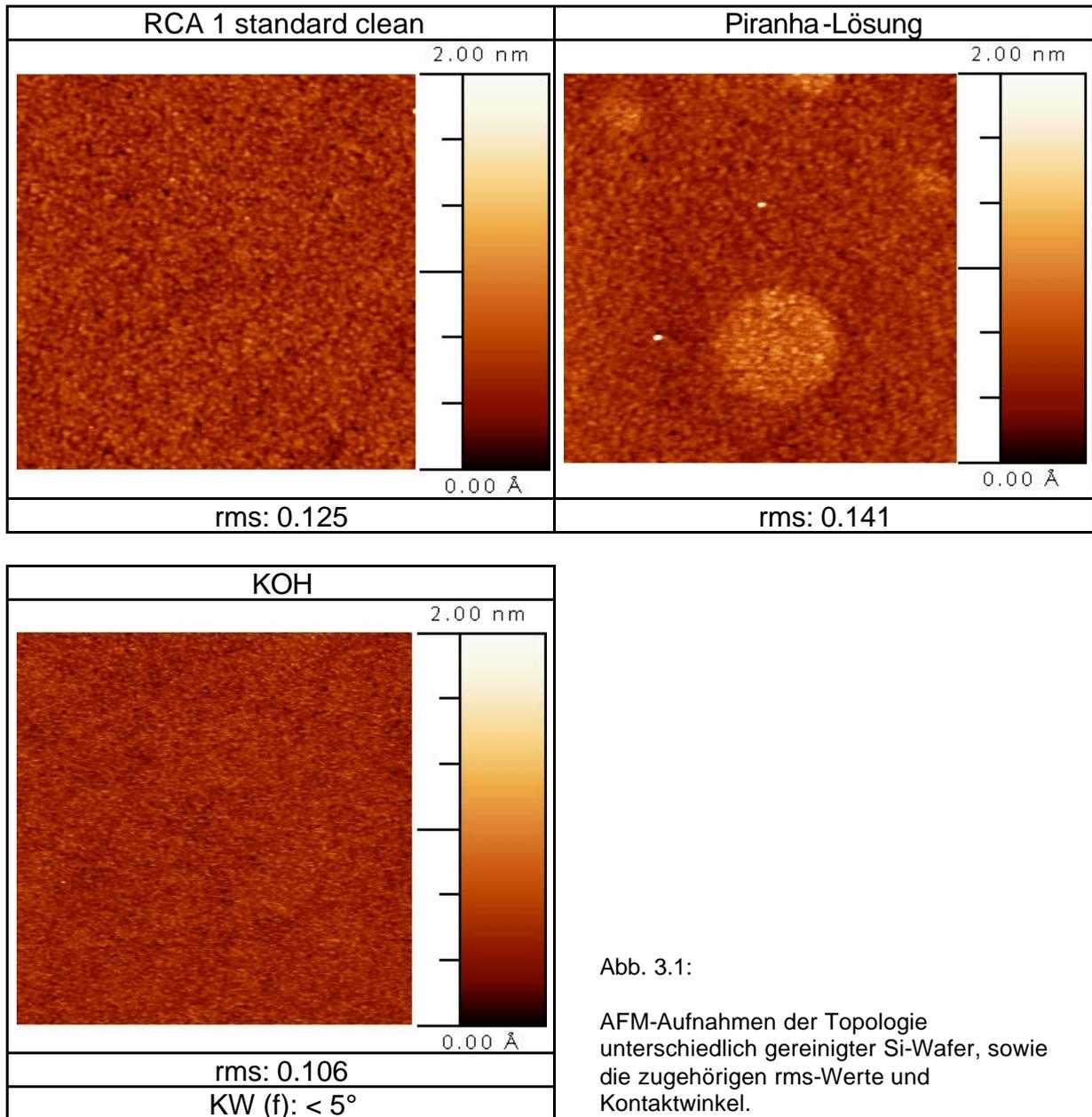


Abb. 3.1:
AFM-Aufnahmen der Topologie unterschiedlich gereinigter Si-Wafer, sowie die zugehörigen rms-Werte und Kontaktwinkel.

3.1.2 Silanisierung mit 1H,1H,2H,2H-perfluorodecyltriethoxysilan (PFDTES)

Das Silan (s. Abb. 3.2) wird aus 4 %iger (w/w) Lösung in Aceton abgeschieden. Die Reaktionszeit beträgt 10 Stunden, wobei die Lösung im Rückfluß gekocht wird. Der Wafer wird kurz mit Aceton gewaschen, um lediglich physisorbierte Moleküle zu entfernen und im Stickstoffstrom getrocknet. Eine effektive Pfropfung und vor allem ausreichende Vernetzung erreicht man jedoch erst nach einem Temperprozeß von einer Stunde bei 120°C. Anschließend wird der Wafer im Ultraschallbad zweimal 5 Minuten in frischem Aceton von physisorbiertem Material gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet.

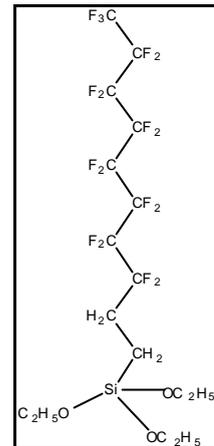


Abb. 3.2: PFDTES

Auf diese Weise silanisierte Oberflächen zeigen (Wasser-)Kontaktwinkel von $116^\circ \pm 5^\circ$ (fortschreitend) und von $95^\circ \pm 8^\circ$ (rückschreitend). In der Literatur findet man Werte zwischen 112° und 120° ^[Xia96]. Kontaktwinkel ähnlicher Größenordnung werden auch bei SAMs aus perfluorierten Alkanthiolen auf Gold gefunden.^[Pri02] (s. Kap. 3.3) Die Hysterese liegt im vertretbaren Rahmen, weist aber schon auf eine gewisse Rauigkeit der Oberfläche hin. Diese wird durch AFM-Untersuchungen bestätigt (Abb. 3.3, links): Auf $1 \mu\text{m}^2$ ergibt sich ein rms-Wert von durchschnittlich¹² 0,565. Teilweise beobachtet man deutliche Inselbildung. Dabei handelt es sich eher um Multilagenn als um nur teilweise Bedeckung; die tieferliegende Schicht ist zu rau für gereinigtes Silicium. Die Stufenhöhe der Inseln (Abb. 3.3, rechts) von durchschnittlich 1,7 nm entspricht in etwa der Länge des Silans, so daß man von einer mehr oder minder gestreckten Konformation ausgehen kann.

¹² Es wurde jeweils an drei Stellen des Wafers ein rms-Wert für $1 \mu\text{m}^2$ bestimmt und deren Mittelwert angegeben.

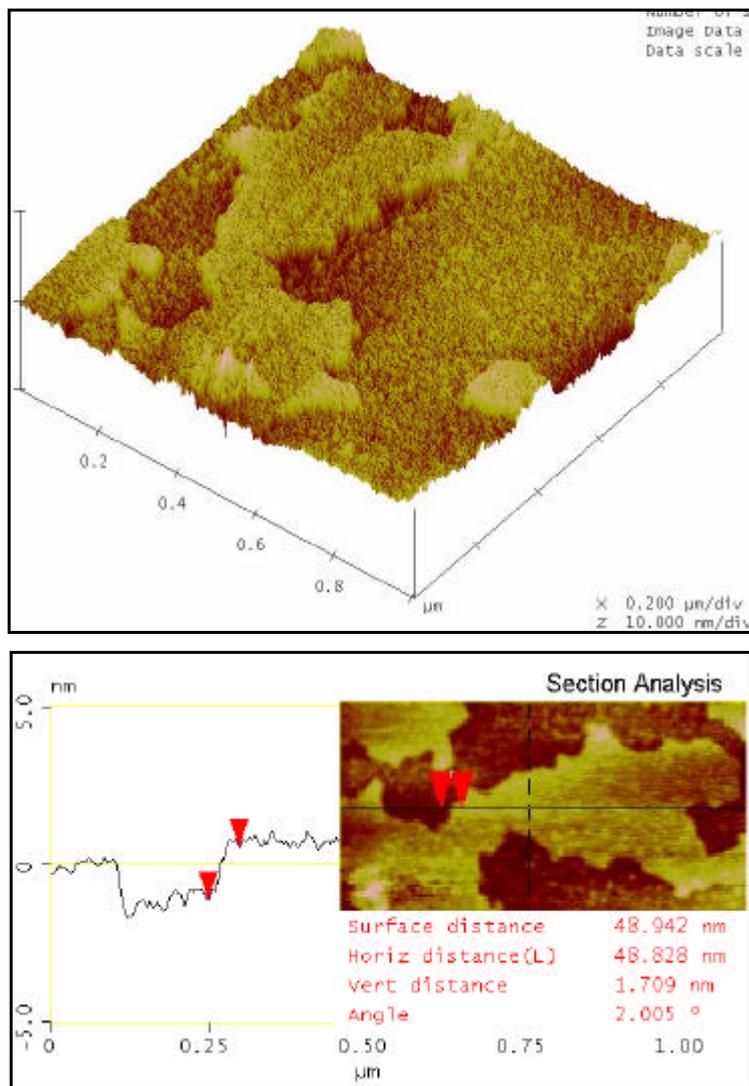


Abb. 3.3: AFM-Höhenbild (oben) und Höhenprofil (unten) eines mit PFDTES silanisierten Wafers

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) weist eindeutig Fluor auf der Oberfläche nach. Aus den Intensitätsverhältnissen der Peaks (Abb. 3.4) kann man schließen, daß die Oberfläche überwiegend fluoriert ist.

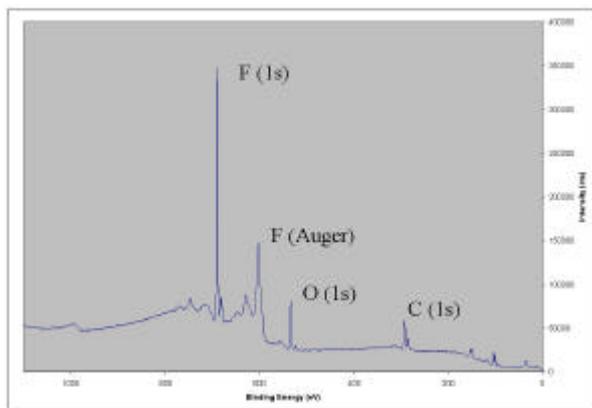
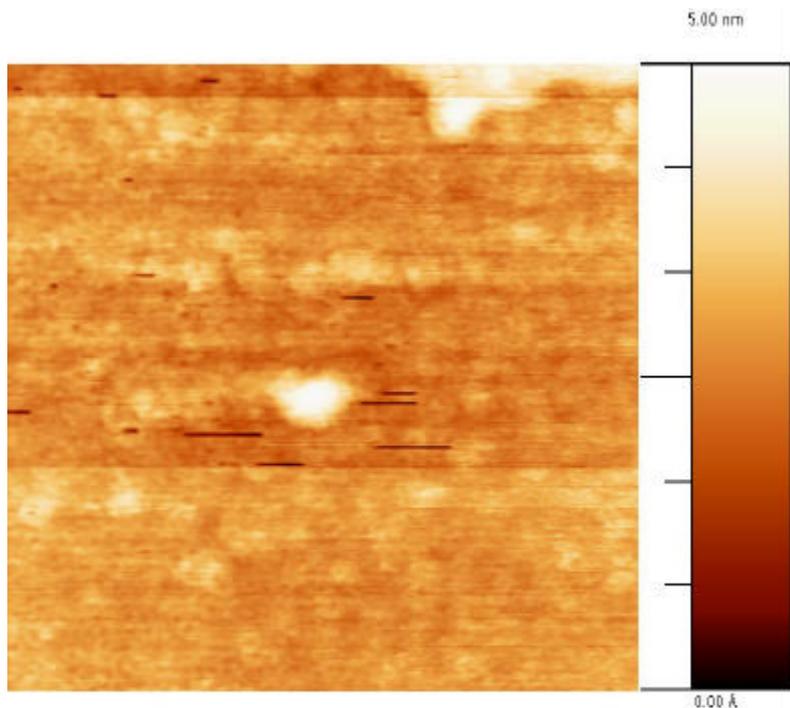


Abb. 3.4: XPS-Spektrum eines mit PFDTES silanisierten Wafers

3.1.3 Silanisierung mit n-Decyltriethoxysilan (nDTES)

Zur Silanisierung mit diesem Silan wird der Wafer 1 Stunde lang in eine 1 %-ige toluolische Lösung gestellt, kurz mit Toluol gespült und 1 Stunde bei 120°C getempert. Zur Reinigung wird er zweimal 5 Minuten in frischem Toluol mit Ultraschall behandelt. So ergeben sich Kontaktwinkel von $104\pm 3^\circ$



(fortschreitend) und $98\pm 5^\circ$ (rückschreitend). Abb. 3.5: AFM-Aufnahme (Höhenbild) eines mit nDTES silanierten Wafers

Auch hier zeigt sich eine gewisse Rauigkeit bei der AFM-Analyse (RMS=0,346 nm ($1\mu\text{m}^2$)), die aber deutlich geringer ist als beim PFDTES, was sich ja auch schon in der geringeren Hysterese widerspiegelt. (Man beachte die geringere Höhenskala in Abb. 3.5!)

3.1.4 Silanisierung mit Mercaptopropyltriethoxysilan (MPTES)

Durch Eintauchen des frisch gereinigten Wafers in eine 0,5 %-ige Lösung dieses Silans in Toluol für 15 Minuten wird MPTES aufgepfropft. Reinigung und „curing“ entspricht dabei dem Vorgehen, das oben für nDTES geschildert worden ist (3.1.2). Man erhält so Oberflächen mit einem fortschreitenden Kontakt-winkel von durchschnittlich $70\pm 6^\circ$

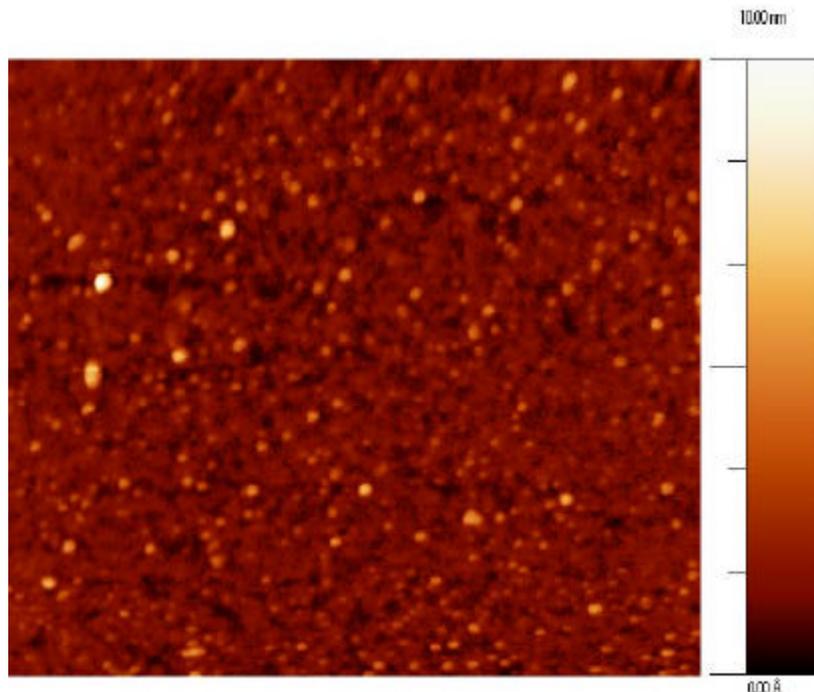


Abb. 3.6: Höhenbild einer mit MPTES silanisierten Oberfläche; rms=0.591 nm.

und einem rückschreitenden von $41\pm 6^\circ$. SENKEVICH et al.^[Sen02] berichten von Kontaktwinkeln dieser Größenordnung für Multilagenn von MPTES. Die Erhebungen haben aber eine deutlich kleinere laterale Ausbreitung als die Inseln des PFDTES. Es handelt sich hier wahrscheinlich eher um Oligo- oder Polymerstränge, die geknäuelt auf der Oberfläche liegen.

3.2 Herstellung von gemusterten Silanoberflächen mittels Photolithographie

Unter dem Begriff Photolithographie versteht man heute eine ganze Reihe von Strukturierungsverfahren, deren Grundprinzip (s. Abb. 3.7) das folgende ist:

Durch Belichtung durch eine Maske mit Licht verschiedenster Wellenlänge, üblicherweise aber nahes UV, ändert man das Löslichkeitsverhalten eines Polymerfilms (Photolack), der zuvor auf einen festen Träger (z.B. durch spin-coating) aufgetragen wurde. Dabei unterscheidet man zwischen positiven und negativen Photolacken. Bei Negativlacken initiiert das Licht eine Polymerisation oder Vernetzung und härtet somit den Lack, er wird an den belichteten Stellen unlöslich. Ein Positivlack funktioniert umgekehrt: Die belichteten Stellen werden löslich, und es verbleibt das Positiv der Maske.

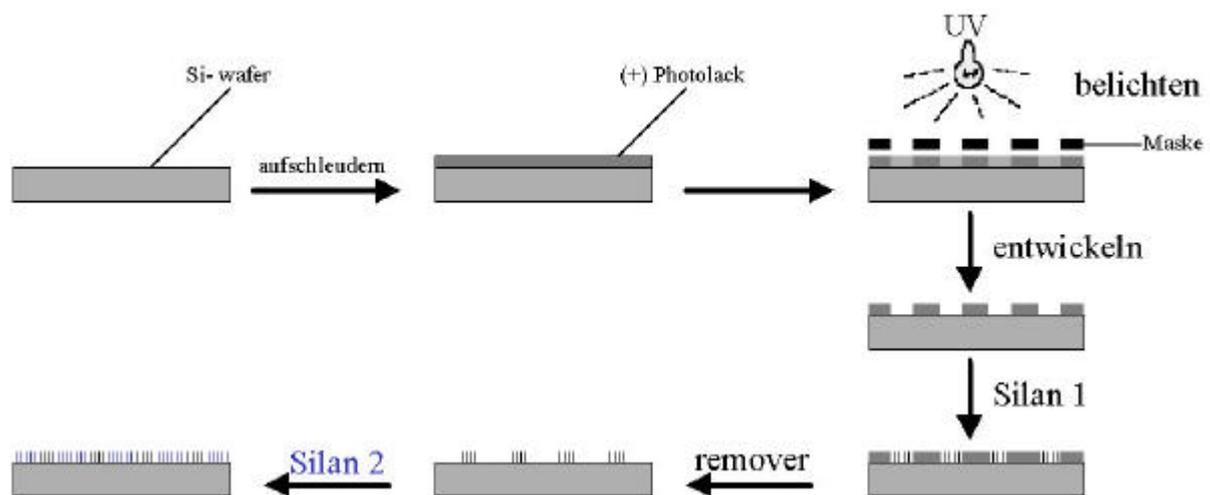


Abb. 3.7: Prinzipielle Schritte bei der strukturierten Silanisierung von Si-Wafern mit (+) Photolack

Nach der Entwicklung entsteht so ein Muster aus Photolack (Abb. 3.8, oben links), der ursprünglich z.B. die Farbe zum Drucken aufnahm. Diese Technik erlaubt einerseits problemlos feinste Strukturen ($< 1 \mu\text{m}$) abzubilden, stellt andererseits aber auch große Anforderungen an eine optimierte und exakte Durchführung. Die Viskosität des Photolacks (ggf. muß ein Verdünner benutzt werden) und die Geschwindigkeit, Dauer und Beschleunigung des Aufschleuderns bestimmen die Filmdicke und deren Homogenität, von denen wiederum die Belichtungs- und Entwicklungsdauer abhängen. Ebenso wichtig sind die unterschiedlichen

Trockenphasen und die Dauer und Anzahl der Waschvorgänge. Je nach Art des Lackes liegen die Toleranzen hier im Bereich weniger Sekunden.

In dieser Arbeit wurde die Photolithographie mit einem Positivlack genutzt, um an den freigelegten (=belichteten) Stellen ein Silan auf einen Si-Wafer aufzupfropfen. Dabei ist darauf zu achten, daß das verwendete Lösungsmittel (Toluol) den Photolack nicht angreift oder gar ablöst. Abschließend wird der restliche Photolack mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel (Aceton), dem sogenannten „remover“, vollständig entfernt, und man erhält ein Muster aus Silan und unbeschichtetem Träger. (Abb. 3.8, oben rechts) Die Oberfläche besteht also im wesentlichen aus den terminalen funktionellen Gruppen des Silans einerseits und Si-O-Si bzw. Si-OH Gruppen andererseits. So entsteht sowohl ein chemisches, als auch ein topographisches Muster.

Es ist jedoch auch möglich, in einem zweiten Silanisierungsschritt diese freien Stellen mit einem weiterem Silan zu beschichten, so daß ein Muster aus zwei unterschiedlichen funktionellen Gruppen entsteht. Wenn beide Silane gleich lang sind, sollte sich dann eine einigermaßen ebene Topographie ergeben.

Besonders im ersten Fall läßt sich das Muster deutlich im REM sehen, da das (anorganische) Silicium einen deutlich anderen Kontrast bewirkt als das Silan. (Abb. 3.8, oben rechts)^[Kru02] Bei einem Muster aus zwei Silanen ist es manchmal nötig, auf ein AFM-Phasenbild zurückzugreifen, da der Kontrastunterschied zwischen den beiden funktionellen Gruppen im REM nicht groß genug ist. Darüber hinaus haben AFM-Aufnahmen immer den Vorteil, daß die Topographie gleich mit abgebildet wird.

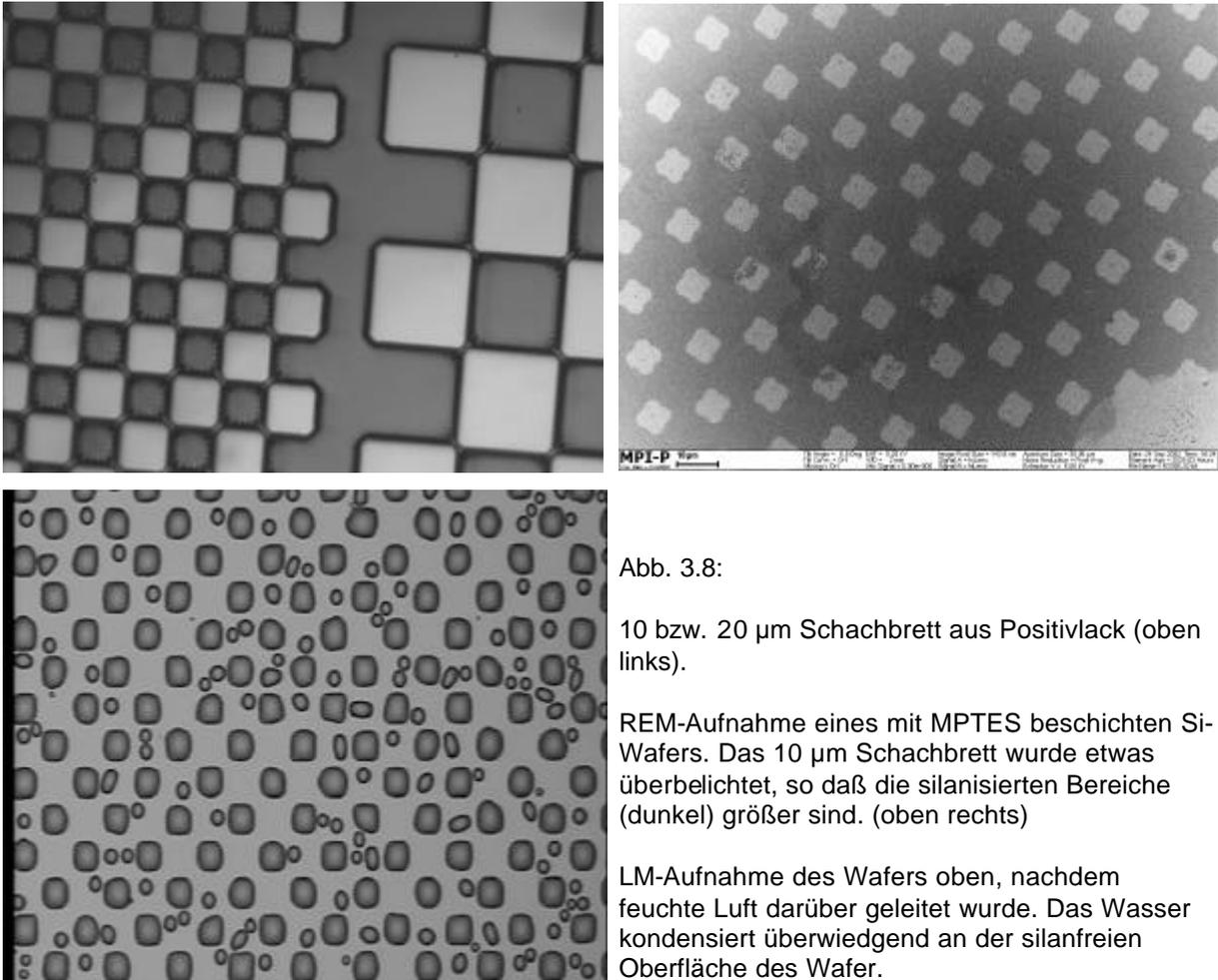


Abb. 3.8:

10 bzw. 20 µm Schachbrett aus Positivlack (oben links).

REM-Aufnahme eines mit MPTES beschichteten Si-Wafers. Das 10 µm Schachbrett wurde etwas überbelichtet, so daß die silanisierten Bereiche (dunkel) größer sind. (oben rechts)

LM-Aufnahme des Wafers oben, nachdem feuchte Luft darüber geleitet wurde. Das Wasser kondensiert überwiegend an der silanfreien Oberfläche des Wafer.

Eine weitere Möglichkeit, das Muster sichtbar zu machen, besteht darin, unter dem Lichtmikroskop feuchte Luft über den gekühlten Träger strömen zu lassen (Abb. 3.8, rechts unten). Dabei kondensiert das Wasser vorzugsweise auf den hydrophileren Flächen (vgl. Kap. 1.1.2 und 2.2.3), welche im Fall von nur einem aufgepfropften Silan in dieser Arbeit immer die unbeschichteten Stellen sind, die sich durch eine Oberflächenbedeckung mit SiOH-Gruppen auszeichnen.

3.3 Selbstorganisation von funktionalisierten Thiolen auf goldbedampften Si-Wafern

In dieser Arbeit wurden mit Gold (und Chrom als Haftvermittler) bedampfte Si-Wafer als Substrat benutzt. Diese wurden mit einem perfluorierten sowie einem Carboxy-terminierten Dekanthiol beschichtet.¹³ Die Abscheidung erfolgt dabei innerhalb einer Stunde aus ethanolischer Lösung. (Details s. Experimenteller Teil) Die perfluorierten Oberflächen zeigen sich extrem hydrophob, man beobachtet (fortschreitende) Kontaktwinkel von über 115°, die COOH-terminierten Flächen sind sehr hydrophil (fortschreitender Kontaktwinkel < 10°).^[Pri02] Zur chemischen Charakterisierung wurde auch hier die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) benutzt.

Auch in diesem Fall wurden gemusterte Oberflächen hergestellt. Dabei ähnelt das Verfahren prinzipiell dem bereits vorgestellten, es sind jedoch weniger Einzelschritte nötig (Abb. 3.9):

Nach sorgfältiger Reinigung der Oberfläche wird das erste Thiol durch Adsorption aufgepfropft und durch Bestrahlung mit UV-Licht durch eine Maske an einigen Stellen wieder desorbiert.¹⁴ An diesen freien Stellen kann nun in einem zweiten Adsorptionsschritt das andere Thiol aufgebracht werden.

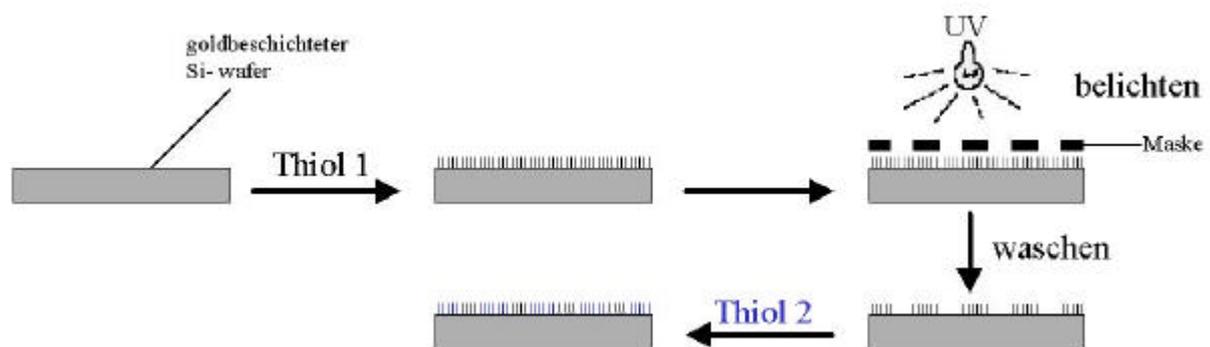


Abb. 3.9: Schema zu Musterung von goldbeschichteten Si-Wafern mit zwei unterschiedlich funktionalisierten Thiolen

¹³ Diese Oberflächen wurden im Rahmen der *International Max-Planck-Research-School for Polymer Material Science* in einer Kooperation mit dem Ian Wark Research Institute, Adelaide, von Herrn Craig Priest hergestellt und charakterisiert und mir freundlicherweise für die Kristallisationsexperimente (s. nächstes Kapitel) zur Verfügung gestellt.

¹⁴ Andere Autoren vermuten einen Bruch der Au-S-Bindung durch Oxidation des Schwefels zur Sulfonatgruppe.

Die so erhaltenen Muster lassen sich im REM, per AFM und durch Kondensation von Wasser im Lichtmikroskop abbilden.

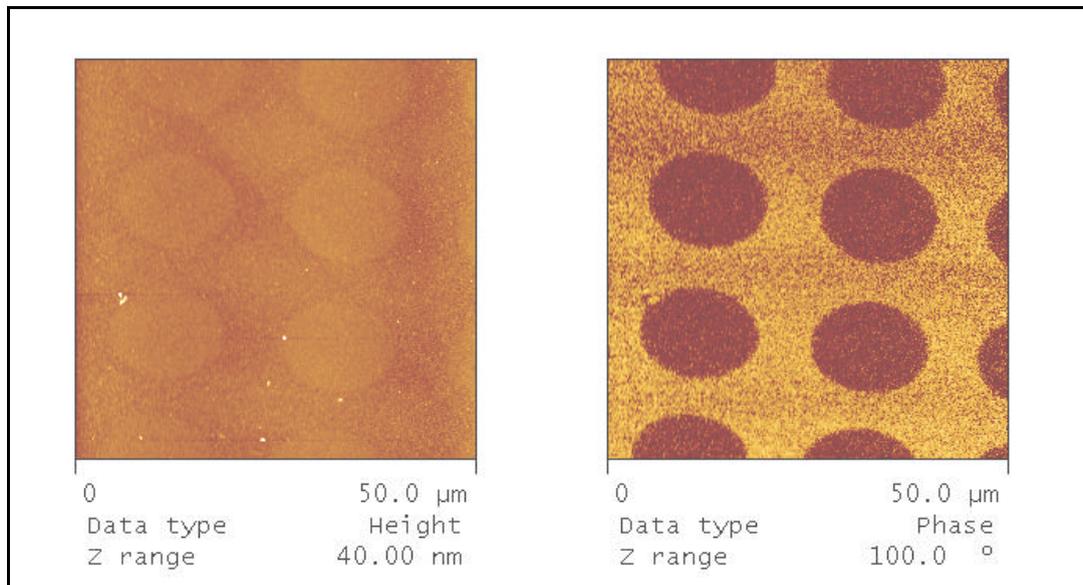


Abb. 3.10: AFM-Aufnahme eines gemusterten Wafers. Höhen- (links) und Phasenbild (rechts). Bei den Kreisen handelt es sich um die Carboxyl-terminierten Flächen, die Umgebung ist CF_3 -terminiert.

3.4 Photochemisch bemustertes TiO_2

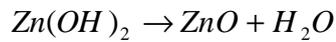
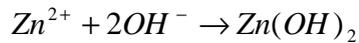
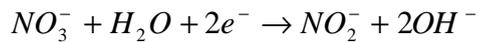
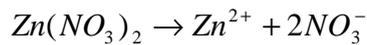
Die Oberfläche eines mit TiO_2 beschichteten Si-Wafers lässt sich durch Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlänge in ihren Eigenschaften verändern.^[Wan98, Wat99] Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird sie sehr hydrophil (vollständige Benetzung). Bei längerer Lagerung oder Exposition in sichtbarem Licht wird sie hydrophober, und es werden (fortschreitende) Kontaktwinkel von ca. 50° gemessen^[Ste02]. Daher lassen sich bei Belichtung durch eine Maske Muster aus hydrophilen und hydrophoben Flächen herstellen, die chemisch und topologisch jedoch äußerst ähnlich sind.¹⁵

¹⁵ Diese Oberflächen wurden im Rahmen der *International Max-Planck-Research-School for Polymer Material Science* in einer Kooperation mit dem Ian Wark Research Institute, Adelaide, von Herrn Nate Stevens hergestellt und charakterisiert und mir freundlicherweise für die Kristallisationsexperimente (s. nächstes Kapitel) zur Verfügung gestellt.

4. Kristallisation von ZnO auf funktionalisierten Oberflächen

Die Kristallisation von anorganischem Material auf Oberflächen ist ein weitverbreitetes Phänomen und in manchen Fällen ein großes Problem. Ganze Industriezweige beschäftigen sich damit, Oberflächen so zu modifizieren, daß entweder nichts darauf kristallisiert oder aber eine besonders dichte Belegung mit Kristallen bis hin zu einkristallinen Schichten entsteht. In diesem Abschnitt der Arbeit sollen nun Oberflächen so modifiziert werden, daß Kristallwachstum, d.h. also zunächst die Keimbildung, gezielt an bestimmten Stellen erfolgt. Dabei haben sich SAMs, die in verschiedener Weise so aufgebracht werden, daß diverse Muster entstehen, als sehr probat erwiesen. Solche Versuche wurden für CaCO_3 z.B. von AIZENBERG^[Aiz99, Aiz00] und TREMEL^[Küt98, Bar99] berichtet und als erfolgreich beschrieben. Auf Metalloberflächen wurden dort jeweils gemusterte Monolagen von funktionalisierten Thiolen erzeugt, auf denen je nach Art der Funktionalisierung Kristalle wuchsen oder nicht. Die Kristalldichte in den Wachstumsgebieten konnte durch die Geometrie der Muster variiert werden, und die Gitterkonstanten der Monolagen, die durch die räumliche Geometrie und die Funktionalität des Thiols sowie die Art der Metalloberfläche bestimmt sind, wurden für die phasenspezifische Kristallisation bzw. Nukleation des CaCO_3 verantwortlich gemacht.

Eine solche orts aufgelöste Kristallisation von ZnO erreichte man bisher immer nur auf Umwegen. SAITO et al.^[Sai02] erzeugten zunächst per UV-Lithographie ein Muster aus -OH und -Phenyl Gruppen auf einem Si-Wafer, indem sie zunächst eine Monolage von Phenyltrichlorsilan aufpfropften und diese durch eine Maske belichteten, wobei die -Phenyl gegen -OH Gruppen ausgetauscht wurden. Sie benutzten dann einen Pd-Katalysator, der vor der Kristallisation selektiv an die phenylterminierten Stellen adsorbiert wurde. Ausschließlich dort fand schließlich die stromlose Abscheidung von ZnO aus $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung in Gegenwart von Dimethylaminboran (DMAB) statt. Die ablaufenden chemischen Prozesse lassen sich wie folgt formulieren:



Durch die Reduktion vom Nitrat zum Nitrit durch das Boran, die ja nur an den Stellen, an denen sich der Katalysator befindet, abläuft, entsteht lokal ein Überschuß an Hydroxylionen, so daß die Fällung von ZnO erfolgen kann.

In einem anderen Versuch schied dieselbe Autorengruppe zunächst ZnF(OH) an hydrophilen Oberflächenstellen (Si-OH) ab und setzte dieses dann bei 300°C zu ZnO um.^[Sai01]

Die in Kapitel 3 beschriebenen Oberflächen wurden nun der Reihe nach daraufhin untersucht, ob sie sich für eine ortsselektive Kristallisation von ZnO eignen. Die generelle Vorgehensweise war dabei die folgende (zu Details siehe Kapitel 8):

Eine 1 mM Zn(NO₃)₂-Lösung wurde auf 80°C erhitzt und an der Vakuumpumpe entgast. Die Fällung wurde dann durch Zugabe von Hexamethylentetramin (HMT, Urotropin, (CH₂)₆N₄) initiiert, das sich in der Hitze nach Gln. 2.11 a-c zu Ammoniak und Formaldehyd zersetzt.

Die Mischung wurde kurz gerührt und, nach erneuter Einstellung der Reaktionstemperatur wurde der Träger senkrecht in die Lösung getaucht und dort ohne weiteres Rühren 90 Minuten belassen. Abgebrochen wurde die Reaktion schließlich durch Entfernen des Trägers aus der Mutterlauge, vorsichtiges Spülen mit UHQ-Wasser und Trocknen im Stickstoffstrom.

4.1 Funktionalisierte SAMs auf goldbedampften Si-Wafern

Bereits der Vergleich zwischen unbemusterten, d.h. vollständig CF₃- bzw. COOH-terminierten Oberflächen zeigt einen deutlichen Unterschied in der Anzahl der Kristalle pro Flächeneinheit bei sonst gleichen Bedingungen der Exposition (Abb. 4.1 a) und b)). Die Belegung ist auf der perfluorierten Fläche wesentlich

dichter. Für das bloße Auge wird dieser Unterschied schön durch ein “Makromuster” aus einem hydrophilen Rechteck in hydrophober Umgebung sichtbar (Abb. 4.1 c)).

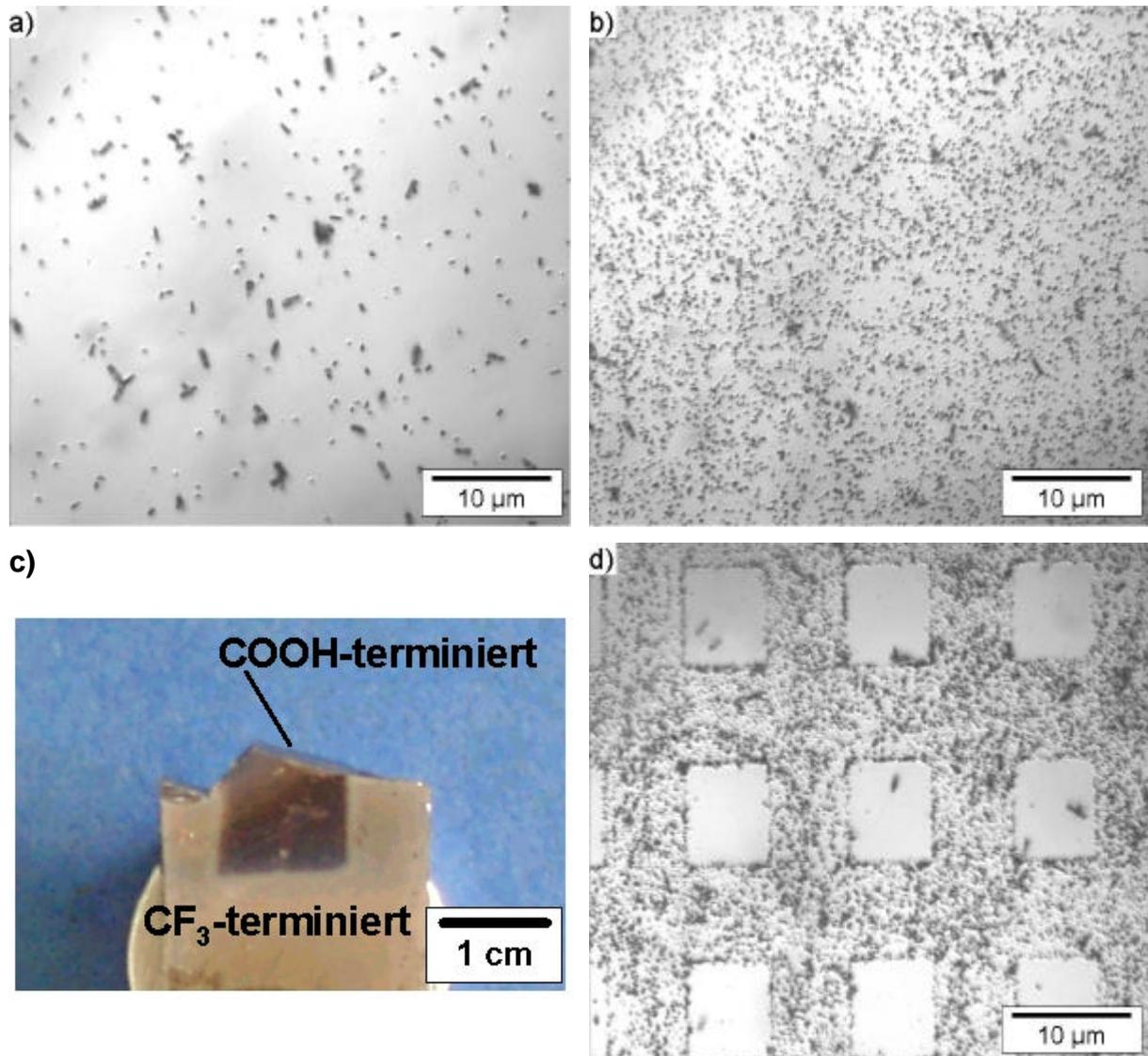


Abb. 4.1: ZnO auf verschieden bemusterten Oberflächen. a) vollständig COOH-terminiert; b) vollständig CF₃-terminiert; c) “Makromuster” aus COOH- (Quadrat) und CF₃-terminierten (Umgebung) Thiolen; d) “Mikromuster” aus COOH- (Quadrate) und CF₃-terminierten (Umgebung) Thiolen; (a),b) u. d): Lichtmikroskopaufnahmen).

Dasselbe Bild zeigt sich dann auch im “Mikromuster” (100 μm² COOH-Quadrate in unterschiedlichen Anteilen an der Gesamtfläche). Die Kristalle wachsen bevorzugt auf den CF₃-terminierten Gebieten (=Umgebung)

Eine höhere Auflösung (Abb. 4.2) zeigt zum einen, daß die Kristalle einzeln als hexagonale Prismen mit ihrer c-Achse ungefähr senkrecht vom Substrat wegwachsen. Ihre Größenverteilung ist eng; der Hauptteil der Kristalle ist ca. 2 μm lang und hat einen Durchmesser zwischen 50 und 100 nm. Einige weisen an der Aufwachsstelle eine Art "Fuß" auf, unmittelbar über dem sich der Kristall leicht verjüngt (Abb. 4.2 c)). Dies ist ein Hinweis darauf, daß das erste abgeschiedene Material eventuell noch nicht kristallin ist, sondern amorph und bei der Kristallisation dann eine Volumenkontraktion auftritt.

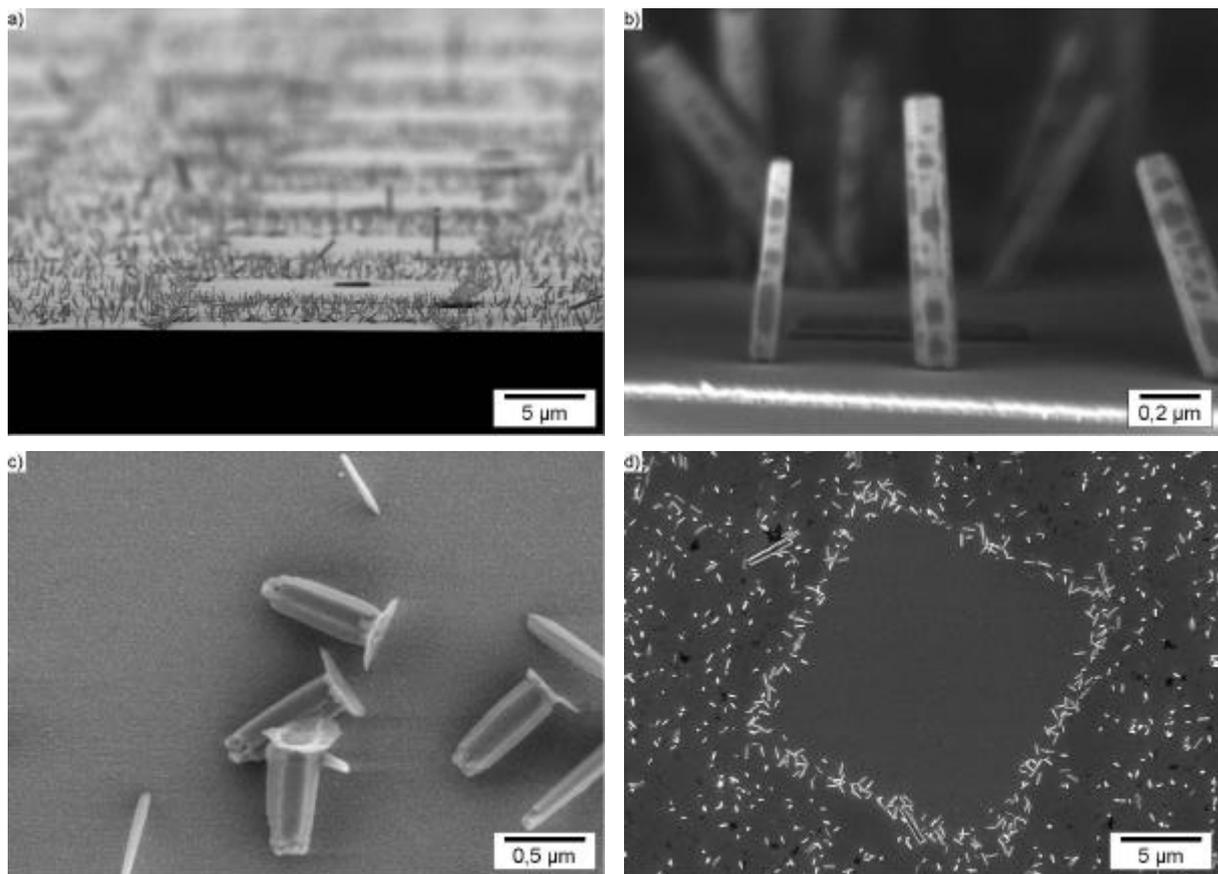


Abb. 4.2: REM-Aufnahmen der ZnO Kristalle. a) Aufsicht auf den Wafer; b) Detailaufnahme von a) in Seitenansicht; c) Teilweise haben die Kristalle "Füße"; d) Die Keimbildungsdichte ist im Grenzbereich der beiden Thiole am höchsten.

Zum anderen sieht man einen weiteren deutlichen Unterschied in der Dichte der Kristallpopulation zwischen dem Rand und dem Innern der hydrophoben Fläche: Der Rand ist wesentlich dichter "bewachsen" (Abb. 4.2 d)). Dies erklärt sich durch die dort wirkende erhöhte Oberflächenenergie, die von einer höheren Unordnung

herrührt, die durch die Abscheidungsprozedur bedingt ist (Randunschärfe bei der Belichtung, Ausfransen des Randes beim Abspülen des ersten Thiols und dadurch gestörte Ausbildung der Monoschicht des zweiten). Das Gesamtsystem baut diese erhöhte Oberflächenenergie durch Deposition von kristallinem Material ab.

Dies ist gleichzeitig auch schon ein erster Hinweis darauf, daß die selektive Keimbildung auf den hydrophoben Flächen nicht ausschließlich an einer größeren Rauigkeit eben dieser Gebiete liegen kann, die eventuell durch den Herstellungsprozeß der Oberflächen (Das perfluorierte Thiol wird üblicherweise als zweites abgeschieden.) bedingt sein könnte, obwohl davon bei der AFM-Analyse keine Hinweise zu erkennen sind.

Um dies jedoch gänzlich auszuschließen, wurden zwei weitere Experimente durchgeführt: Zunächst wurde die Abscheidungsreihenfolge der Thiole geändert, so daß das inverse Muster entsteht, und die Kristalle nun -falls tatsächlich die Rauigkeit, bedingt durch den zweiten Abscheidungsschritt, für die bevorzugte Keimbildung verantwortlich ist- auf den COOH-terminierten Flächen wachsen müßten. Das war jedoch nicht der Fall, die Kristalle befanden sich weiter auf den hydrophoben Gebieten.

Als zweites Experiment wurde die Oberfläche jeweils nur mit einem Thiol "bemustert", d.h. das Thiol wurde abgeschieden, der Träger durch die Maske belichtet, entwickelt und schließlich dasselbe Thiol erneut abgeschieden. Hier müßte man nun auch selektives Wachstum auf den zuletzt modifizierten Flächen beobachten. Dies war jedoch weder bei dem perfluorierten noch dem -COOH modifizierten Thiol der Fall; die Kristalldichte ist -abgesehen von dem schon diskutierten Randeffect- überall auf dem Träger gleich. Die selektive Keimbildung wird also nicht durch eine erhöhte Rauigkeit der Monolage bedingt.

4.2 Photochemisch bemustertes TiO₂

Um weitere Aufschlüsse über den Grund der selektiven Keimbildung auf den CF₃-Flächen zu erhalten, insbesondere um die Frage zu klären, ob eher die chemischen (Komplexbildung), die sterischen (matching) oder die physikalischen (Oberflächenenergie, Hydrophobizität) Unterschiede relevant sind, wurde die Kristallisation auf einer anderen Oberfläche durchgeführt. Zum Einsatz kam photochemisch gemustertes TiO₂, dessen Präparation in Abschnitt 3.4 beschrieben ist. Dessen Oberfläche bleibt beim Musterungsprozeß *chemisch* ungefähr gleich, so daß nur noch der physikalische Unterschied der Oberflächenenergie als Kontrast der Gebiete übrigbleibt. Wiederum beobachtet man ein deutlich bevorzugtes Wachstum auf den hydrophoberen Bereichen (Abb. 4.3) und das, obwohl die Unterschiede des Kontaktwinkels in diesem Fall gar nicht so groß sind (Kap. 3.4). Die Ober- oder Grenzflächenenergie scheint also die dominante Einflußgröße zu sein, insofern die Häufigkeit der Keimbildung betroffen ist.

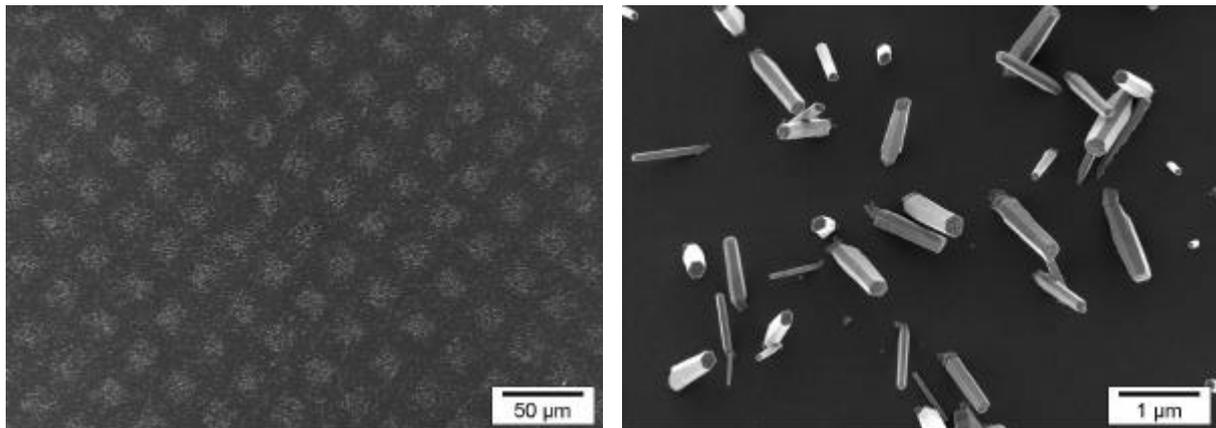


Abb. 4.3: Kristallisation auf photochemisch gemustertem TiO₂. Die Kristalle wachsen bevorzugt auf den hydrophoben Bereichen. LM-Aufnahme des Musters (links) und Detailaufnahme der Kristalle in einer Aufsicht auf den Wafer (REM-Aufnahme, rechts)

4.3 Silanisierte Si-Wafer

Als weitere Oberfläche wurden silanisierte Si-Wafer eingesetzt. Dabei wurden sowohl einfach, d.h. gegen den blanken Si-Wafer bemusterte, als auch solche, die mit zwei unterschiedlich funktionalisierten Silanen bemustert waren, verwendet. In Übereinstimmung mit den bisherigen Ergebnissen findet man die Kristalle wiederum auf den hydrophoberen Gebieten. Das sind im Fall von einfach bemusterten Proben immer die silanisierten Bereiche. Man könnte nun vermuten, die Nukleation fände dort bevorzugt statt, weil durch die Silanisierung diese im Vergleich zum Wafer eine erhöhte Rauigkeit aufweist. Dem steht jedoch die Dichte der Kristalle, also die Anzahl pro silanierte Fläche entgegen. Es finden sich immer nur wenige (2-5) Kristalle auf einem Quadrat. Mit ihrem Durchmesser von ca. 500 nm müßten, wäre die Rauigkeit, die nach der AFM-Analyse bei wenigen Nanometern liegt, für die Nukleation verantwortlich, wesentlich mehr Kristalle auf einem (typischerweise 100 μm^2 großen) Quadrat wachsen.

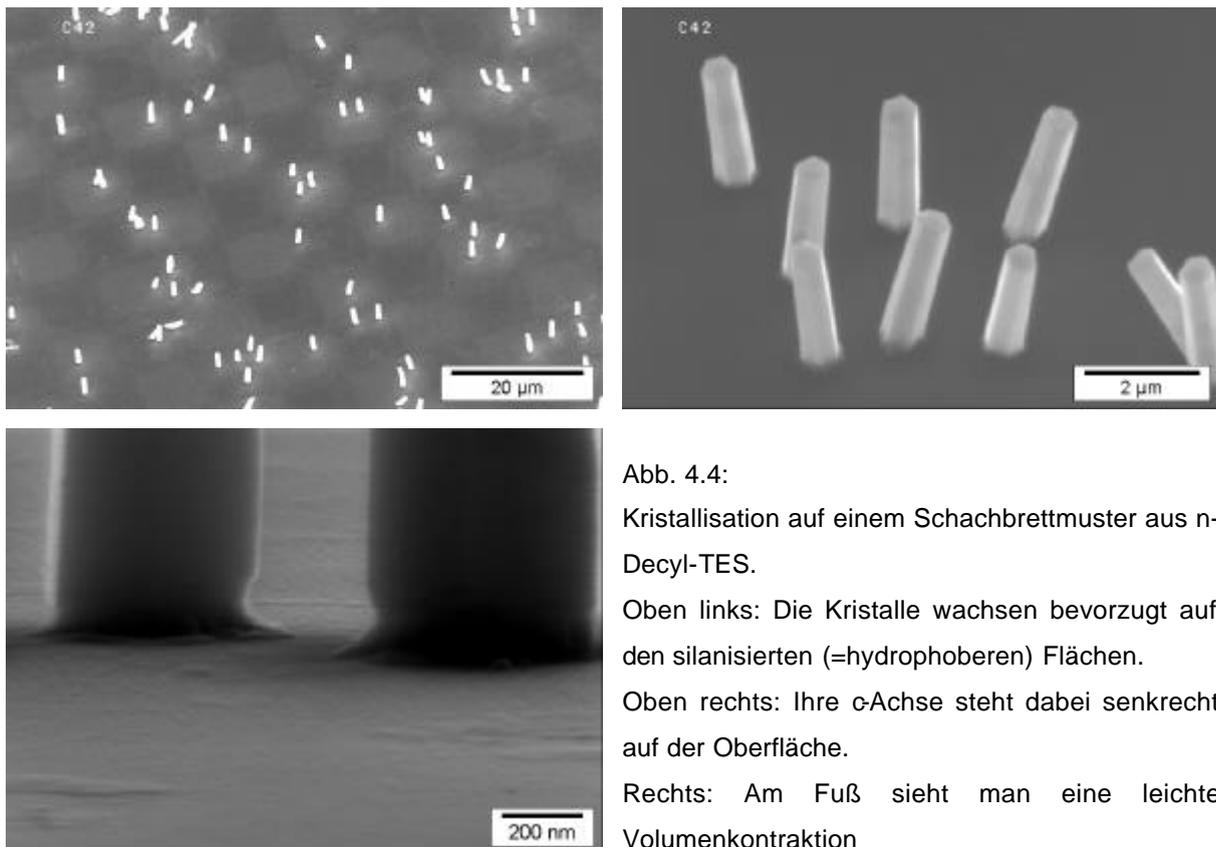


Abb. 4.4:
Kristallisation auf einem Schachbrettmuster aus n-Decyl-TES.
Oben links: Die Kristalle wachsen bevorzugt auf den silanisierten (=hydrophoberen) Flächen.
Oben rechts: Ihre c-Achse steht dabei senkrecht auf der Oberfläche.
Rechts: Am Fuß sieht man eine leichte Volumenkontraktion

Die Kristalle wachsen als hexagonale Prismen mit ihrer c-Achse senkrecht vom Substrat weg. Dabei ist ihre Größe ziemlich einheitlich, die Höhe beträgt etwa 3-4 μm , der Durchmesser ca. 500 nm. Man sieht eine leichte Verjüngung zur Spitze hin, im großen und ganzen ähneln die Kristalle also solchen, die nach dieser Fällungsmethode ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ + HMT; 80°C; 90 Min.) aus Lösung gefällt werden,^[Tau00] wobei jedoch die Einschnürung in der Mitte, die man dort üblicherweise beobachtet, hier nicht zu sehen ist. Dies ist allerdings auch nicht weiter verwunderlich, erklärt man sich diese ja auf Grund einer Zwillingsbildung an der Basalfläche. Die Aufgabe des einen "Zwillings" wird hier von der modifizierten Oberfläche übernommen. Wiederum ist am Fuß der Kristalle eine leichte Volumenkontraktion zu sehen (Abb. 4.4, Detailaufnahme).

Um die Festigkeit der Kristalle auf der Oberfläche zu prüfen, wurden sie im REM mit einer Wolframspitze, die mit Hilfe eines Nanomanipulators bewegt wurde, umgeworfen (Abb. 4.5). Dabei sieht man, daß sie recht fest auf der Oberfläche verhaftet sind, denn selbst wenn sie schon halb abgelöst sind (Abb. 4.5, Mitte), halten sie noch auf der Oberfläche. Nach der vollständigen Ablösung bleibt eine Art „Krater“ auf der Oberfläche zurück (Abb. 4.5, unten).

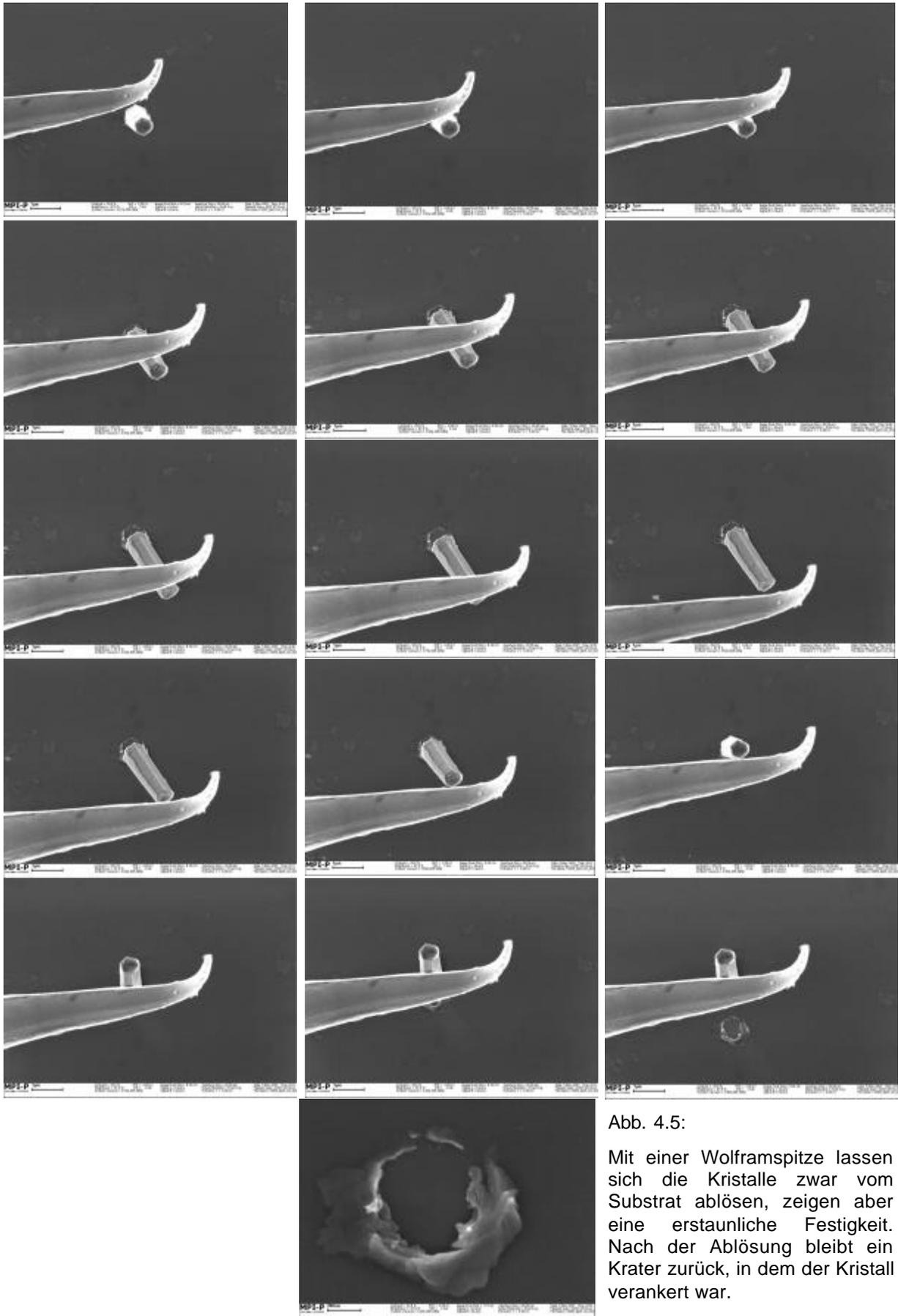


Abb. 4.5:

Mit einer Wolframspitze lassen sich die Kristalle zwar vom Substrat ablösen, zeigen aber eine erstaunliche Festigkeit. Nach der Ablösung bleibt ein Krater zurück, in dem der Kristall verankert war.

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Zur Erklärung der selektiven Keimbildung auf den hydrophoben Flächen gibt es mehrere Ansätze:

Zunächst -und das gilt vor allem für die carboxylierten Oberflächen- könnte ein Grund für die dort ausbleibende Keimbildung ein Phänomen sein, das in der Kristallographie mit „Frustration“ beschrieben wird. Auf Grund des bekanntermaßen recht stabilen Zink-Carboxylat-Komplexes^[Hol85] bildet sich unmittelbar über der Oberfläche eine Struktur der Kristallbausteine^[LiW99] $[\text{Zn}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_y]^{(x-2)-}$ aus, die mit der späteren Kristallstruktur ziemlich unvereinbar ist, so daß es zu keiner Keimbildung kommt.

Ein anderes Argument kommt aus der in Kapitel 2.1 beschriebenen heterogenen Keimbildung: In Gleichung 2.9 für eine hydrophobe und eine hydrophile Fläche

$$g_{SL}^{phob} - g_{KS}^{phob} = g_{KL} \cos q^{phob} \quad \text{bzw.} \quad g_{SL}^{phil} - g_{KS}^{phil} = g_{KL} \cos q^{phil} \quad \text{Gln. 4.1 a u. b}$$

kann man annehmen, daß sich g_{SL}^{phob} und g_{SL}^{pil} wesentlich stärker unterscheiden als g_{KS}^{phob} und g_{KS}^{pil} . Die Differenz auf der linken Seite ist also für eine hydrophobe Fläche größer, mithin muß auch $\cos q^{phob}$ und damit q^{phob} größer sein. Da auch der Term $\Delta G_{c,het}$ (Gl. 2.10) monoton wachsend ist, wird also auch I^{het} und damit $\Delta G_{c,het}$ größer. Der drastische Einfluß dieser Größe auf I^{het} wurde ja bereits erwähnt.

Schließlich muß man beachten, daß die Kristallbausteine über die Oberfläche diffundieren müssen, um sich zu einem Keim zusammenzulagern. Eine Dimensionsanalyse für die in diesem Zusammenhang relevanten Größen führt zu folgender Gleichung:

$$t = \frac{l^2}{D} \quad \text{Gl. 4.2}$$

Dabei ist t die Zeit, die vergeht, bis sich genug Bausteine für einen kritischen Keim zusammengelagert haben, l ist die Schrittlänge des elementaren Bewegungsprozesses („freie Weglänge“) der Diffusion; geht man von einer Gleichverteilung der Bausteine in der Lösung aus, kann man l auch als ihren

mittleren Abstand annehmen. D ist der Diffusionskoeffizient der Kristallbausteine. Aus den Versuchen ist ersichtlich, daß t^{phob} (Zeit t für hydrophobe Oberflächen) kleiner ist, als t^{phil} . Geht man davon aus, daß l in beiden Fällen gleich ist, muß D^{phob} (der Diffusionskoeffizient der Bausteine auf einer hydrophoben Oberfläche) größer sein als D^{phil} . Dies ist nicht unwahrscheinlich, da die Wechselwirkungen zwischen den Kristallbausteinen und einer hydrophilen Oberfläche größer sein dürften als die zwischen ihnen und einer hydrophoberen.

Alle drei Erklärungsansätze führen zu demselben Ergebnis, daher ist es schwierig, „den“ richtigen anzugeben, zumal sie sich ja auch nicht gegenseitig ausschließen. Wahrscheinlich muß man sogar von einem Zusammenwirken der beschriebenen Einflüsse ausgehen. Da jedoch die Frustrationstheorie nur für die carboxylierten Oberflächen greift und die Theorie der heterogenen Keimbildung auf Grund ihrer vielen vereinfachenden Annahmen stets kontrovers diskutiert wird, scheint die Erklärung mit Hilfe der Oberflächendifusionsgeschwindigkeit am verlässlichsten.

5. Elektrolytisch induzierte Abscheidung von ZnO

Dünne Schichten von ZnO, insbesondere auf leitenden Substraten, sind auf Grund seiner halbleitenden Eigenschaften seit langem Gegenstand intensiver Bemühungen in Industrie und Forschung. Es existieren verschiedene Routen, solche Schichten zu erzeugen. Neben klassischen trockenchemischen Methoden wie Zerstäubung durch Ionenbeschuß, Radiofrequenzzerstäubung, Aufdampfen im Radiofrequenzplasma oder Atomstrahlabscheidung^[GuZ99] haben in jüngerer Zeit Abscheidungen aus wässriger Lösung durch ihre hohe Effektivität und Wirtschaftlichkeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. So wurden von HOFFMANN et al. ZnO-Filme durch Thermohydrolyse von verschiedenen Zinksalzen in Gegenwart von polymeren Additiven auf modifizierte und unbehandelte Si-Wafer abgeschieden,^[Hof01] IZAKI und KATAYAMA erreichten dies durch die Reduktion einer Zinknitratlösung mit Dimethylaminoboran (DMAB).^[Iza00] Eine solche Reduktion ist auch elektrochemisch möglich: Das Nitration wird kathodisch unter Freisetzung von Hydroxylionen zum Nitrition reduziert (s. unten).¹⁶ Ebenso kann man eine Zinkchloridlösung elektrolysieren, die mit elementarem Sauerstoff gesättigt ist, der dann direkt reduziert wird.¹⁷

Durch den Zusatz von Farbstoffen, die eine große Anzahl an Sulfonsäuregruppen tragen, gelang es YOSHIDA und MINOURA,^[Yos00] bei der Abscheidung aus einer 0.1 molaren Zinknitratlösung ZnO-Filme zu erzeugen, deren Kristallite einen gänzlich anderen Habitus aufweisen, als dies ohne Additive der Fall ist. Üblicherweise wachsen die Kristalle als hexagonale Prismen mit ihrer c-Achse senkrecht zum Substrat auf, da so die am dichtesten besetzte (0001)-Fläche der Lösung entgegen gewandt wird. In diesem Fall jedoch entstanden plättchenförmige Kristalle, die auf ihrem Rand auf dem Substrat stehen, deren c-Achse also parallel zu diesem liegt.

Der Schwerpunkt unserer Forschung liegt nicht auf der Herstellung von ZnO-Schichten und der Untersuchung ihrer optoelektronischen Eigenschaften, sondern in der Aufklärung der Mechanismen der Keimbildung und des Kristallwachstums insbesondere in Gegenwart von Polymeren. Dazu bietet sich die elektrolytisch

¹⁶ [Iza96], [GuZ99], [Sch00], [Yos00]

¹⁷ [Peu96], [Peu98], [Liu01]

induzierte Fällung besonders an, da mit ihr sehr kurze Reaktionszeiten realisierbar sind, die durch normale Pulverfällungen aus basischer Lösung nicht zugänglich sind.

5.1 Abscheidung von ZnO aus 0.1 molarer Zinknitratlösung

In einem temperierbaren Reaktor wurde in einer potentiostatischen Anordnung bei einer Spannung von -1 V eine 0.1 molare Zinknitratlösung kathodisch reduziert (Abb. 5.1).

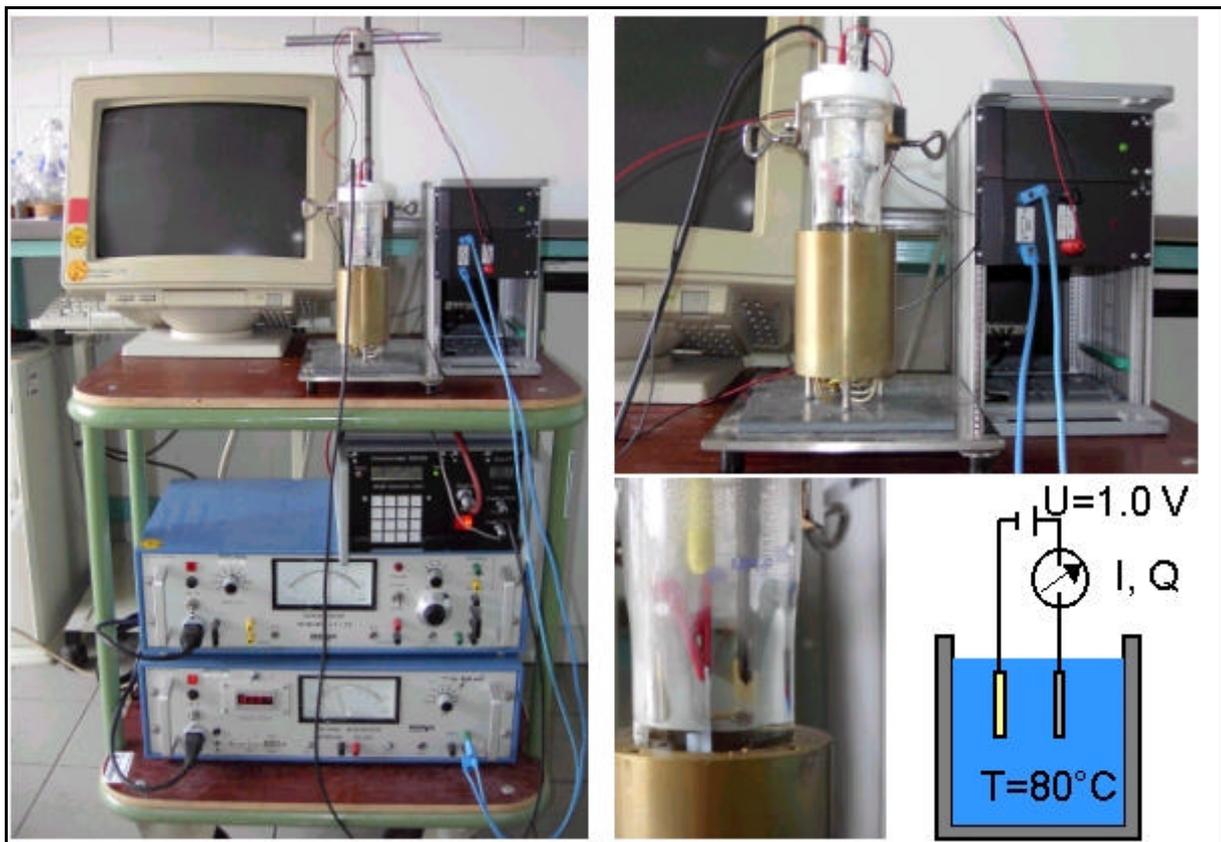
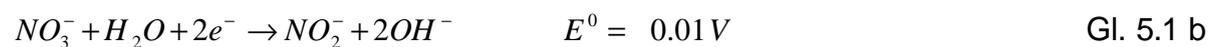
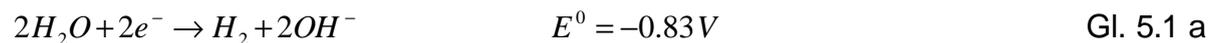
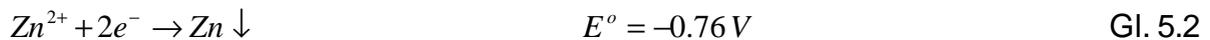


Abb. 5.1: Anlage zur elektrolytisch induzierten Abscheidung von ZnO.

Dabei sind prinzipiell verschiedene Reaktionen an der Kathode möglich,^[The00] z.B.:



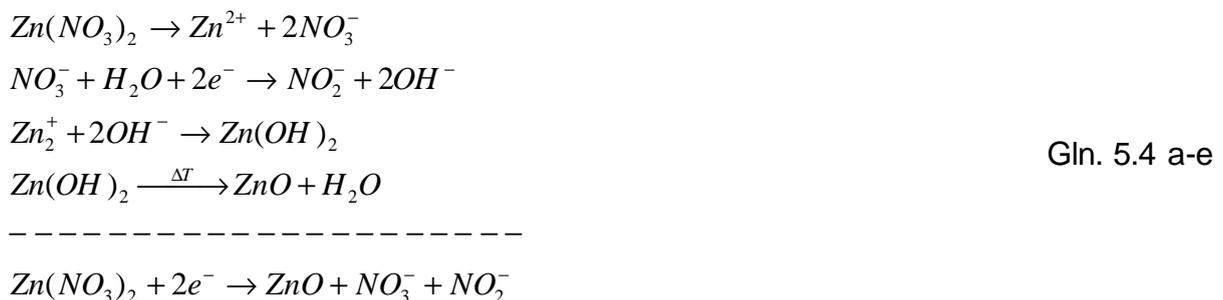
Diese Reaktionen bewirken einen Anstieg des pH-Wertes in unmittelbarer Nähe der Elektrode und stehen in Konkurrenz zur Reduktion des Metallions. Hier:



Aus rein thermodynamischer Sicht wird die Reaktion ablaufen, die den positivsten E° -Wert besitzt, weshalb aus den meisten Nitratlösungen nicht Metall abgeschieden wird, sondern das Metallion als Hydroxid ausfällt. (Das am weitesten verbreitete Beispiel dafür ist die Synthese von Nickelhydroxid aus einer Nickelnitratlösung.)



Dies ist auch hier der Fall, jedoch entwässert das Zinkhydroxid auf Grund der erhöhten Temperatur zum Zinkoxid (vgl. Kap. 2.4). Die Vorgänge an und vor der Elektrode lassen sich also wie folgt zusammenfassen:



Verbal ausgedrückt: Bei der Reduktion vom Nitrat zum Nitrit entstehen Hydroxylionen, wodurch Zinkhydroxid entsteht, das jedoch auf Grund der erhöhten Temperatur entwässert, so daß Zinkoxid ausfällt.

Zur Kontrolle dieser Versuchsanordnung und der postulierten Abläufe wurde zunächst eine Reihe von Vorversuchen durchgeführt. Abb. 5.2 zeigt ein Cyclovoltogramm unseres Systems und bestätigt die Sinnhaftigkeit der angelegten Spannung von -1 V. (Im folgenden werden aus Gründen der besseren Lesbarkeit immer positive Spannungs- und Stromwerte angegeben.)

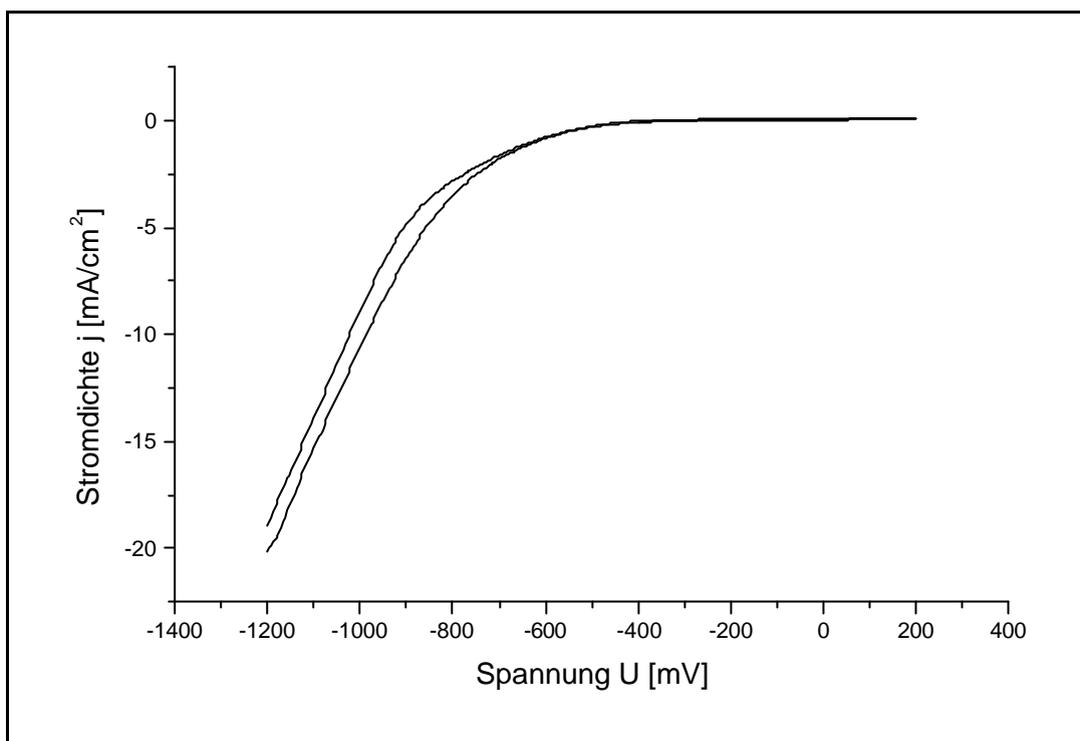


Abb. 5.2: Cyclovoltogramm des untersuchten Systems. Vorschubgeschwindigkeit: 200 mV/s

Da sich bald herausstellte, daß die Spannungskontrolle mit Hilfe des Potentiostaten nicht nötig ist, sondern das Anlegen einer konstanten Spannung zwischen Arbeits- und Gegenelektrode (auf Glas aufgedampftes Gold mit Chrom als Haftvermittler und Zinkblech; als Referenzelektrode diente eine Silber/Silberchloridelektrode) dieselbe Strom-Zeit-Charakteristik bewirkt, wurde fortan mit einer computergesteuerten konstanten Spannungsquelle gearbeitet. Mit Hilfe dieses Computers wurden gleichzeitig die Zeit-, Strom- und Ladungswerte aufgezeichnet.

Zur Klärung der Frage, ob an der Elektrode wirklich die Reduktion des Nitrations abläuft, wurde eine 0.2 molare Natriumnitratlösung mit dem Indikator Bromkresolpurpur versetzt. Dieser schlägt bei einem pH-Wert von mehr als 6.8 von gelb auf violett um. Die Lösung wurde entsprechend den Abscheidungsbedingungen auf 80° C temperiert und die Spannung angelegt. Bereits innerhalb einer Sekunde kann man an der Elektrode den Umschlag des Indikators beobachten, der sich dann mit der Zeit durch die Diffusion der Hydroxylionen in die Lösung fortsetzt (Abb. 5.3, links). Da an der Kathode auch keine Wasserstoffentwicklung sichtbar ist (die Gasblasen rühren vom Aufheizen der Lösung her), kann man davon ausgehen, daß die Reduktion des Nitrations die Hauptelektrodenreaktion ist. Führt man denselben

Versuch mit einer 0.1 molaren Zinknitratlösung durch, so beobachtet man keinen Umschlag des Indikators, da die Hydroxylionen nach Gl. 4.5 b sofort verbraucht werden (Abb. 5.3, rechts).

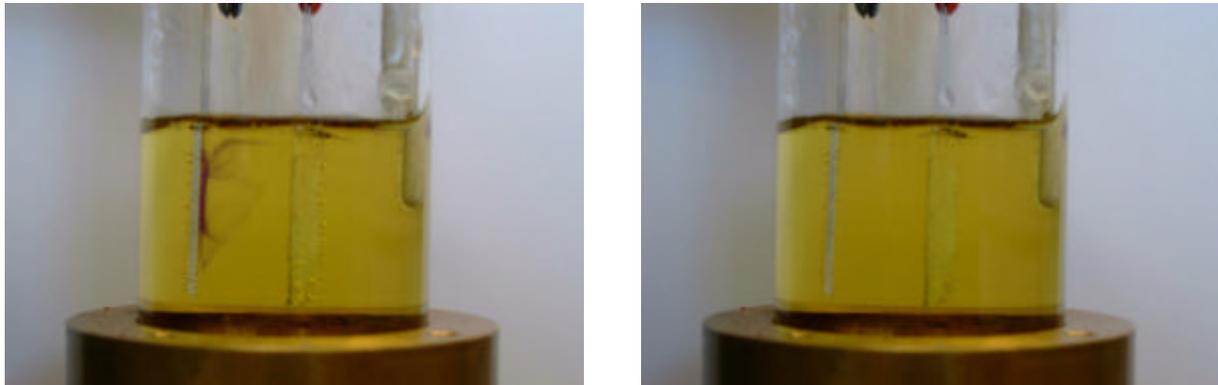


Abb. 5.3: Elektrolyse einer Natrium- (links) bzw. Zinknitratlösung (rechts) in Gegenwart von Bromkresolpurpur. In letzterem Fall werden die entstehenden Hydroxylionen durch den Ausfall von Zinkhydroxid verbraucht, und der Indikator verfärbt sich in der Umgebung der Elektrode nicht.

Des weiteren wurde in beiden Fällen (Natrium- und Zinknitratlösung) die Nitritkonzentration bestimmt (wie weiter unten erläutert) und mit der theoretischen, die sich aus der geflossenen Ladung und der Reaktionsgleichung 5.4 a ergibt, verglichen. Die zugehörige Rechnung ist im folgenden einmal exemplarisch ausgeführt, und die Ergebnisse sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt.

Geflossene Ladung: 4.19 C

$$\begin{aligned}
 & 4.19\text{C} && \left| : 1.6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{e^-} \right. \\
 \cong & 2.615 \cdot 10^{19} e^- && \left| : N_A \right. \\
 \cong & 4.434 \cdot 10^{-5} \text{ Mol } e^- && \left| : 2 \right. \\
 \cong & 2.171 \cdot 10^{-5} \text{ Mol } \text{NO}_2^- && \left| : 0.08\text{l} \right. && \text{Gln. 5.5} \\
 \Rightarrow & c(\text{NO}_2^-) = 2.714 \cdot 10^{-4} \frac{\text{Mol}}{\text{l}} && \left| \cdot 46 \frac{\text{g}}{\text{Mol}} \right. \\
 \cong & 0.0125 \frac{\text{g}}{\text{l}} = 12.5 \frac{\text{mg}}{\text{l}}
 \end{aligned}$$

Reaktionslösung	Zeit t [s]	geflossene Ladung Q [C]	berechnete Nitritkonzentration $c(\text{NO}_2^-)_{\text{ber}}$ [mg/l]	gemessene Nitritkonzentration $c(\text{NO}_2^-)_{\text{gem}}$ [mg/l]	Bemerkung
NaNO_3	30	0.14	0.42	ca. 0.5	vgl. Abb. 5.4
NaNO_3	600	3.16	9.43	ca. 20	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	30	0.15	0.45	ca. 0.5	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	600	4.19	12.50	ca. 20	vgl. Abb. 5.4

Tab. 5.1: Vergleich der berechneten und gemessenen Nitritkonzentrationen für verschiedene Reaktionslösungen und -zeiten.

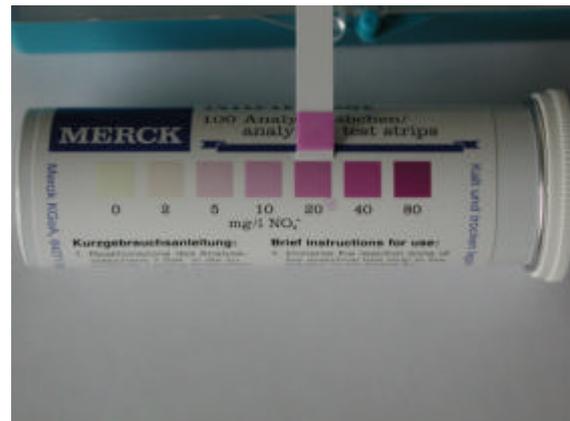
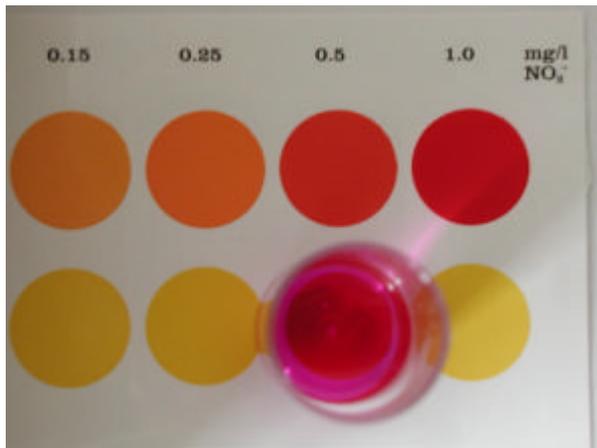


Abb. 5.4: Bestimmung der Nitritkonzentration nach der Reaktion durch Schnelltests der Firma Merck(s.a. Tab. 5.1).

5.2 Amperometrie

Die folgende Abbildung 5.5 zeigt typische Strom-Zeit-Kurven für verschiedene Fälle. (Dort ist auf der y-Achse die gemessene Stromstärke aufgetragen; da die Elektrodenfläche jedoch 1 cm^2 beträgt, entspricht dies einer Stromdichte.) Zum einen sieht man den Stromverlauf für die eigentliche Reaktion, die Abscheidung aus 0.1 molarer Zinknitratlösung bei 80° C ohne Rühren (schwarze Kurve). Beim Anlegen der Spannung schnellt der Strom nach oben, um mit Beginn der Elektrodenreaktion zügig abzusinken. Nach ca. einer halben Sekunde durchläuft er ein Minimum, bis er sich nach ungefähr 3 Sekunden auf einen konstanten Wert einstellt. Der prinzipielle Kurvenverlauf ändert sich auch durch Rühren der Lösung während der Reaktion nicht (blaue Kurve). Wenn auch weniger ausgeprägt, bleibt doch die Charakteristik der Kurve ebenfalls unverändert, wenn man aus einer Lösung von 0.001 mol/l Zinknitrat und 0.1 mol/l Zinkperchlorat als Leitsalz abscheidet (grüne Kurve). Qualitative Unterschiede sieht man in der Kurve der Elektrolyse der 0.2 molaren Natriumnitratlösung (rote Kurve), bei der es zu keiner Abscheidung eines Feststoffes kommt: Der Strom fällt, ohne ein Minimum zu durchlaufen, auf einen Plateauwert ab. Ein solcher Kurvenverlauf ist typisch für Reaktionen, bei denen die Diffusion der reagierenden Spezies zur Elektrode der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist^[HVII] (s. unten).

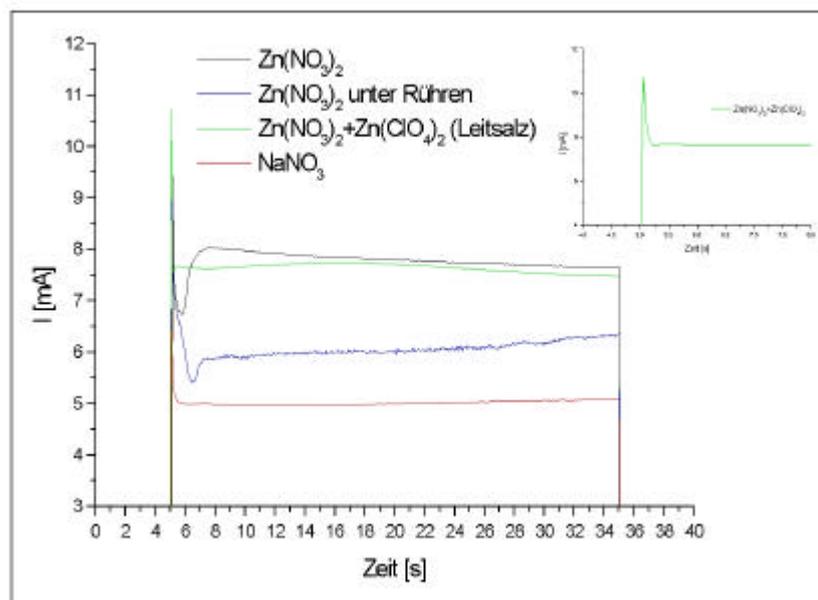


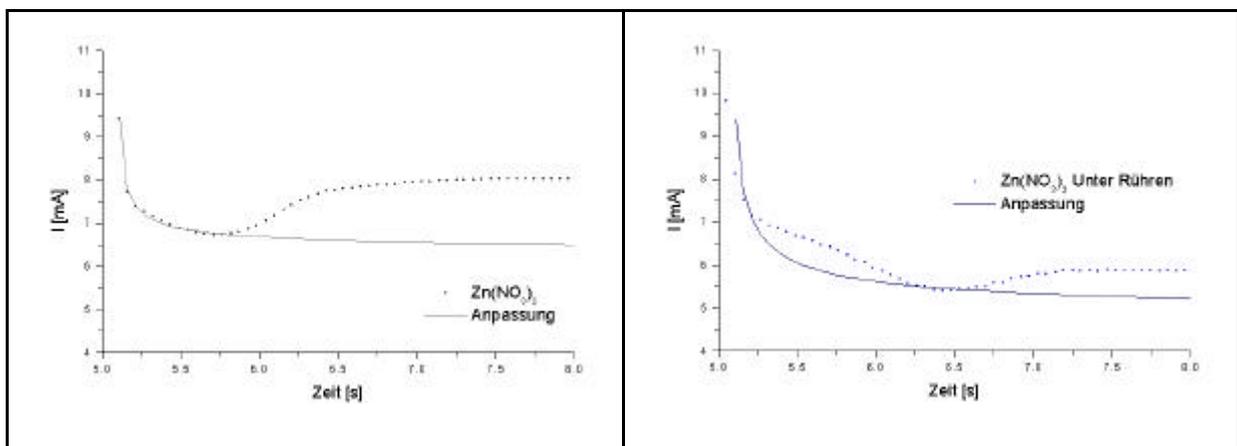
Abb. 5.5: Typische Strom-Zeit-Kurven bei der Elektrolyse verschiedener Reaktionslösungen.

Den charakteristischen Verlauf der Kurven mit Abscheidung kann man sich wie folgt erklären: Da für das Einsetzen der Keimbildung eine gewisse Übersättigung erforderlich ist (vgl. Kap. 2.1.1), findet zunächst nur die elektrochemische Reaktion, also die Reduktion des Nitrations, statt (Gl. 5.1 b: $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$). Erst nach Erreichen der kritischen Konzentration der dabei entstehenden Hydroxylionen, setzt die Abscheidung ein (Gl. 5.3). Dadurch werden die OH^- -Ionen dem System entzogen und die Geschwindigkeit obiger Reaktion nach dem Prinzip von LeChatelier erhöht. Somit kommt es zu einem Anstieg der Stromstärke. Nach einiger Zeit stellt sich wieder ein quasistationärer Zustand ein, da dann beide Prozesse, Elektrodenreaktion und Kristallisation, diffusionskontrolliert ablaufen.

Für den ersten (abfallenden) Bereich lassen sich die Kurven alle durch eine Funktion der Gestalt

$$y = y_0 + A(x - x_c)^p \quad \text{Gl. 5.6}$$

anpassen. Die Kurven und ihre Anpassungen sind in Abbildung 5.6 gezeigt, die Fit-Parameter sind in Tabelle 5.2 zusammengestellt. Wie man an Gleichung 5.5 sieht, gleicht y_0 die Absolutwerte des Stroms ab (Verschiebung auf der y-Achse), x_c die Verschiebung auf der x-Achse (Vorlauf bis zum Anlegen der Spannung), p ist auf -0.5 festgesetzt, um die Gleichung an das hier zu überprüfende Zeitgesetz ($I \propto \frac{1}{\sqrt{t}}$) anzupassen. Aus dem Koeffizienten A läßt sich schließlich im Fall der Abscheidung bei hohem Leitsalzüberschuß der Diffusionskoeffizient D für das Nitration berechnen.



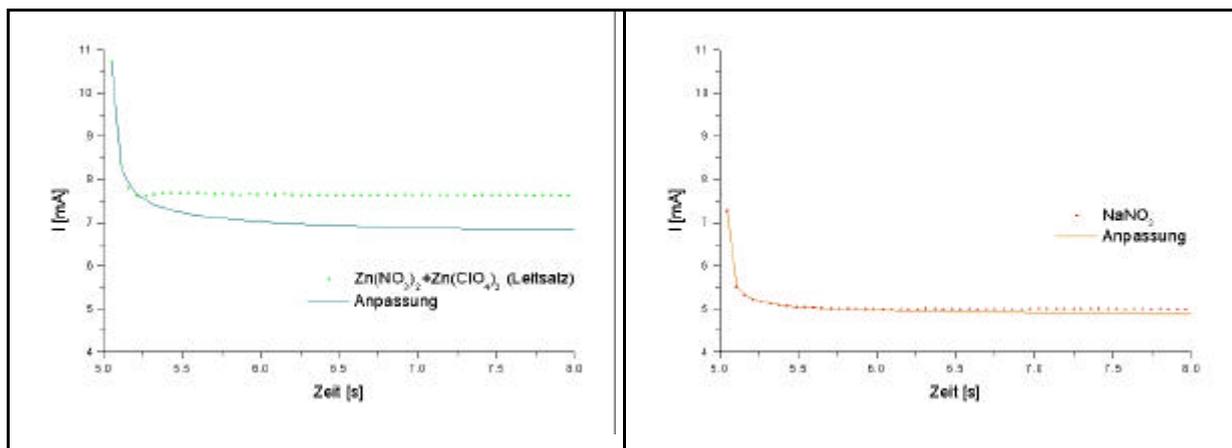


Abb. 5.6: Obige Kurven und ihre Anpassungen im diffusionskontrollierten Bereich.

Kurve	Zn(NO ₃) ₂		Zn(NO ₃) ₂ unter Rühren	
Parameter	Wert	Fehler	Wert	Fehler
c^2	0.0023		0.2500	
y_0	6.2737	0.0438	4.7000	0.0100
x_c	5.0951	0.0015	5.0740	0.0037
A	0.3850	0.0232	0.8871	0.0453
p	-0.5000	0.0000	-0.5000	0.0000
Kurve	Zn(NO ₃) ₂ +Zn(ClO ₄) ₂		NaNO ₃	
Parameter	Wert	Fehler	Wert	Fehler
c^2	0.0071		0.0001	
y_0	6.5487	0.0436	4.7820	0.0068
x_c	5.0374	0.0006	5.0445	0.0002
A	0.4633	0.0997	0.1838	0.0035
p	-0.5000	0.0000	-0.5000	0.0000

Tab 5.2: Parameter und c^2 -Faktoren der Anpassungen obiger Kurven.

Wie in Kapitel 2.3 dargelegt, kann man für rein diffusionskontrollierte Systeme, bei denen die Migration zu vernachlässigen ist, bei Messungen im Grenzstrombereich aus der Strom-Zeit-Kurve den Diffusionskoeffizienten der reagierenden Spezies berechnen. Ein solches System ist bei der Abscheidung aus der Lösung von 0.001 mol/l Zinknitrat und 0.1 mol/l Zinkperchlorat als Leitsalz realisiert. Wie folgt ermittelt man aus diesen Daten für D (des Nitrations bei 80° C):

$$\text{Es gilt: } j = nF \sqrt{\frac{D}{p}} (c_0 - c_s) \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} = K(c_0) \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad ; \quad [K(c_0)] = \frac{c}{\text{mol}} \sqrt{\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} = 0.1 \frac{A\sqrt{s}}{\text{dm}^2}$$

Dabei ist j die Stromdichte, n die Anzahl der übergegangenen Elektronen, F die Faradaysche Konstante, c_0 die Anfangskonzentration der reagierenden Spezies und c_s ihre Oberflächenkonzentration, die in diesem Fall als Null angenommen werden kann (Kap. 2.3), also:

$$n = 2 \quad F = 9.64 \cdot 10^4 \frac{C}{\text{mol}} \quad c_0 = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Die Kurve in Abb. 5.6 wurde angepaßt durch eine Gleichung der Form

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{x - x_c}} \quad \text{mit } A = 0,463 \text{ (Tab. 5.2).}$$

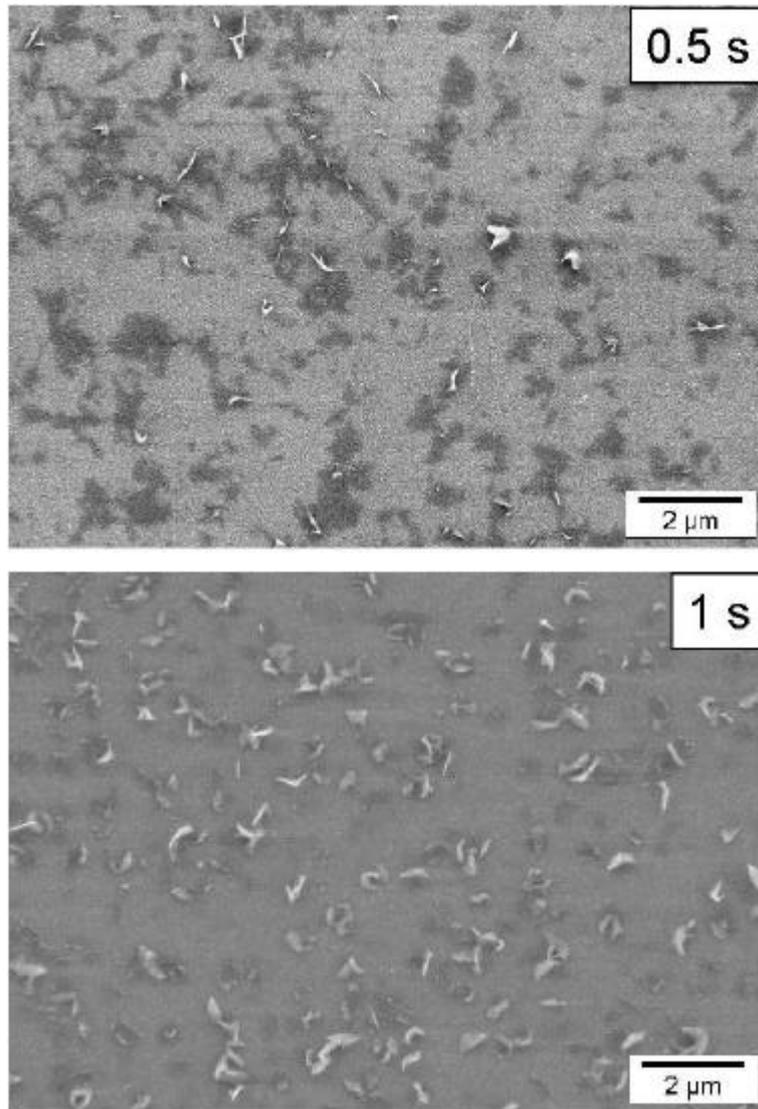
Also erhält man durch Koeffizientenvergleich:

$$\begin{aligned} nF \sqrt{\frac{D}{p}} (c_0 - c_s) &= 0.463 \cdot 0.1 \frac{A\sqrt{s}}{\text{dm}^2} \\ \Leftrightarrow D &= \left(\frac{0.463\sqrt{p}}{nF(c_0 - c_s)} \right)^2 \cdot 0.01 \frac{A^2\sqrt{s}}{\text{dm}^4} \quad , \quad c_s = 0 \\ &= \left(\frac{0.463\sqrt{p} \cdot 10^{-1}}{2 \cdot 9.65 \cdot 10^4 \cdot 10^{-3}} \right)^2 \frac{A^2 s}{\text{dm}^4} \cdot \frac{\text{mol}^2}{C^2} \cdot \frac{\text{dm}^3}{\text{mol}^2} \\ &= 1.81 \cdot 10^{-7} \frac{\text{dm}^2}{\text{s}} \\ &= 1.81 \cdot 10^{-5} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \end{aligned}$$

Das ist ein Wert, der durchaus realistisch erscheint, wenn man ihn mit anderen Diffusionskoeffizienten bei erhöhter Temperatur vergleicht.^[Atk98]

5.3 Zeitliche Entwicklung der ZnO-Schichten

Wie eingangs erwähnt, gilt frühen Kristallisationsstadien besonderes Interesse. Daher wurde die Abscheidungsdauer im folgenden zwischen 0.5 und 30 Sekunden variiert und die Elektroden anschließend im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Abbildung 5.7 zeigt die zeitliche Entwicklung der Kristalle bzw. der ZnO-Schicht.¹⁸ Die zugehörigen Strom-Zeit-Kurven sind im Anhang abgedruckt.



¹⁸ Zum ZnO-Nachweis s. Kapitel 5.5

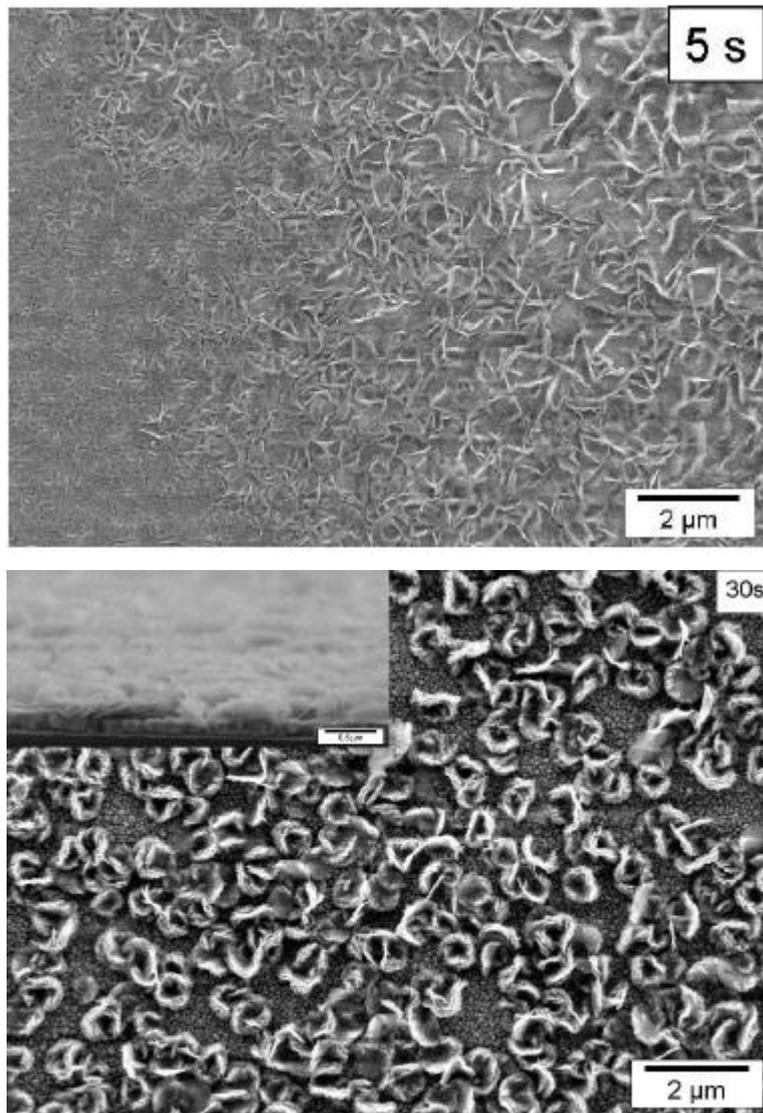


Abb. 5.7: Zeitliche Entwicklung der Kristalle bzw. der ZnO-Schicht zwischen 0.5 s und 30 s.

Man sieht zunächst vereinzelt Kristallite aufwachsen, die jedoch bereits nach 5 Sekunden die gesamte Elektrodenfläche belegt haben. Nach 30 Sekunden ist eine ca. 180 nm dicke poröse Schicht entstanden, auf der weitere Kristalle blütenförmig aufwachsen.

In einem weiteren Versuch wurde 10 Minuten lang abgeschieden, zum einen, um den Stromverlauf über eine lange Zeit aufzuzeichnen (Abb. 5.8), zum anderen, um wägbare Mengen an ZnO auf die Elektrode zu bringen. Die Auswaage wurde dann mit einem aus geflossener Ladung und Dichte des ZnO berechneten Wert verglichen. Unter Einbeziehung der Elektrodenfläche läßt sich auch die Schichtdicke

der ZnO-Schicht berechnen und ebenfalls mit der experimentell bestimmten (s. unten) vergleichen.

Geflossene Ladung: 4.03C

$$\begin{aligned}
 4.03\text{C} & \quad \left| : 1.6 \cdot 10^{-19} \frac{\text{C}}{e^-} \right. \\
 \cong 2.5153 \cdot 10^{19} e^- & \quad \left| : N_A \right. \\
 \cong 4.1768 \cdot 10^{-5} \text{ Mol } e^- & \quad \left| : 2 \right. \\
 \cong 2.0884 \cdot 10^{-5} \text{ Mol ZnO} & \quad \left| \cdot 81.37 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right. \\
 = 0.0017 \text{ g ZnO} & \quad \left| : 5.506 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right. \\
 = 2.783 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ ZnO} & \\
 \Rightarrow d = 3031 \text{ nm} = 3.031 \mu\text{m} &
 \end{aligned}$$

Durch die Auswaage ermittelt man 1.8 mg ZnO.

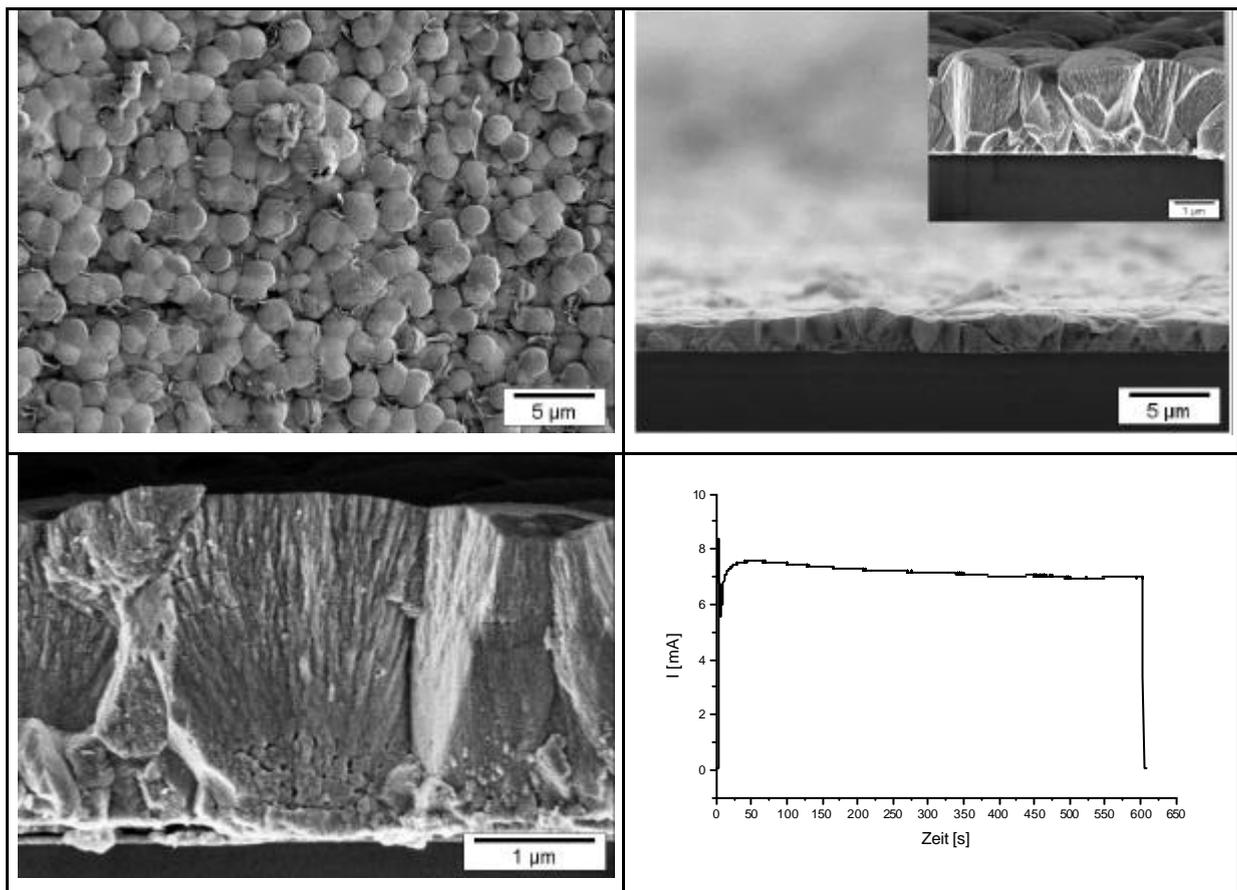


Abb. 5.7: REM-Aufnahmen der ZnO-Schicht nach 10-minütiger Abscheidung und zugehörige Strom-Zeit-Kurve.

An obiger Kurve sieht man, daß der Strom über die Zeit leicht, aber konstant abfällt, was sich durch den wachsenden Ohm'schen Widerstand der aufwachsenden Schicht erklären läßt. Insgesamt kann näherungsweise von einem linearen Dickenwachstum der Schicht ausgegangen werden und somit kann man die Wachstumsgeschwindigkeit v angeben. Die durchschnittliche Dicke der Schicht wurde aus den REM-Aufnahmen ermittelt und somit ergibt sich:

$$v = \frac{2000nm}{600s} = 3.3 \frac{nm}{s} = 0.2 \frac{mm}{min}$$

Die Abweichungen zwischen experimenteller und berechneter Dicke sowie Masse liegen, wie schon im Fall des Nitritnachweises, durchaus in einem vertretbaren Rahmen.

In diesem Zusammenhang stellt sich auch die Frage nach dem Ladungstransport durch die Schicht. Dafür sind zwei Möglichkeiten denkbar: Zum einen kann er durch die ZnO-Schicht erfolgen, da Zinkoxid ein Halbleiter ist, zum anderen ist die Schicht aber auch sehr porös, so daß unter Umständen immer noch genug Reaktionslösung die Elektrodenfläche erreicht. Wahrscheinlicher ist jedoch ersteres.^[The00]

5.4 Abscheidungen in Gegenwart von Polymeren

In derselben Versuchsanordnung wurden nun der Reaktionslösung verschiedene Polymere zugesetzt. Bei der Auswahl der Polymere (Abb. 5.9) wurde auf Erkenntnisse, die bei der Fällungskristallisation von ZnO gemacht wurden,^[Bau99,Tau00] zurückgegriffen. Die Konzentration der Polymere wurde auf 1000 ppm festgesetzt.

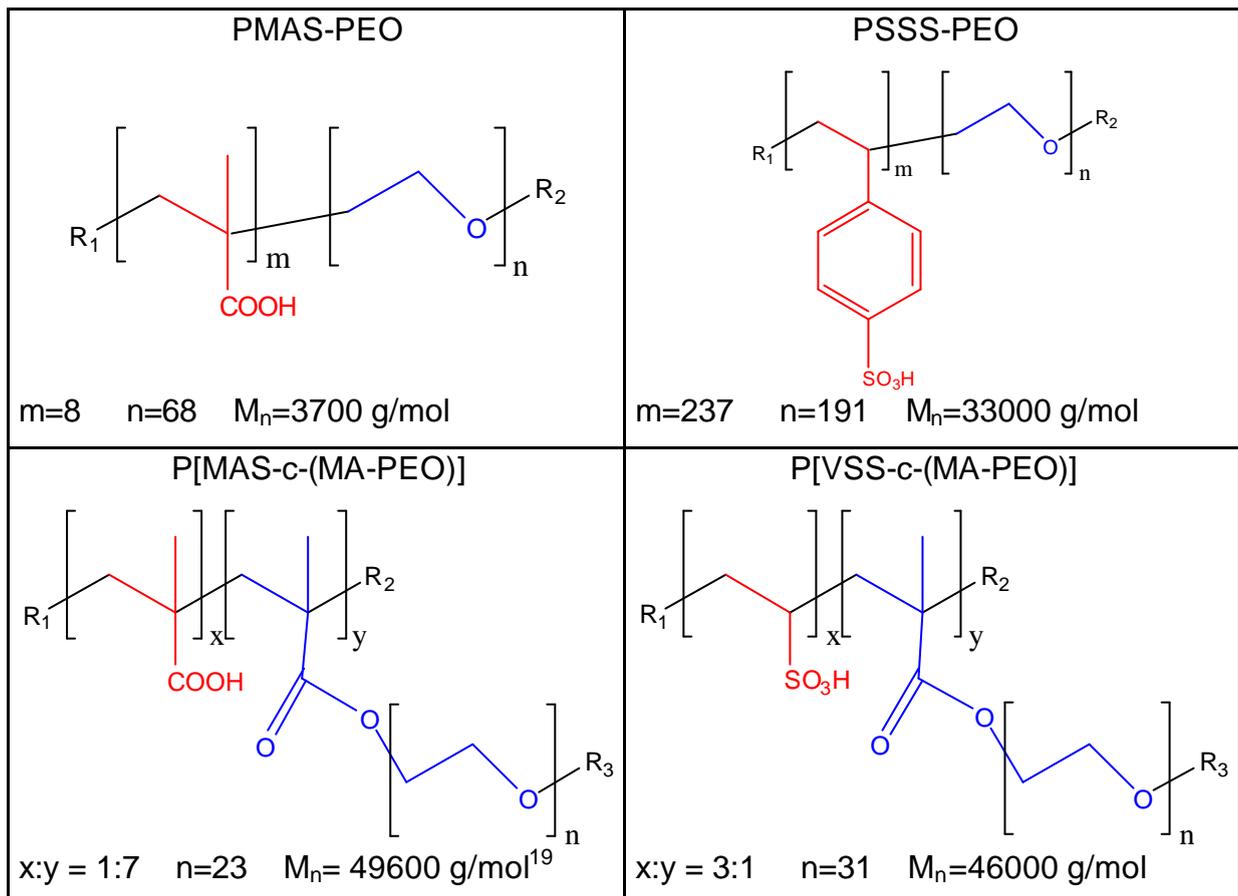
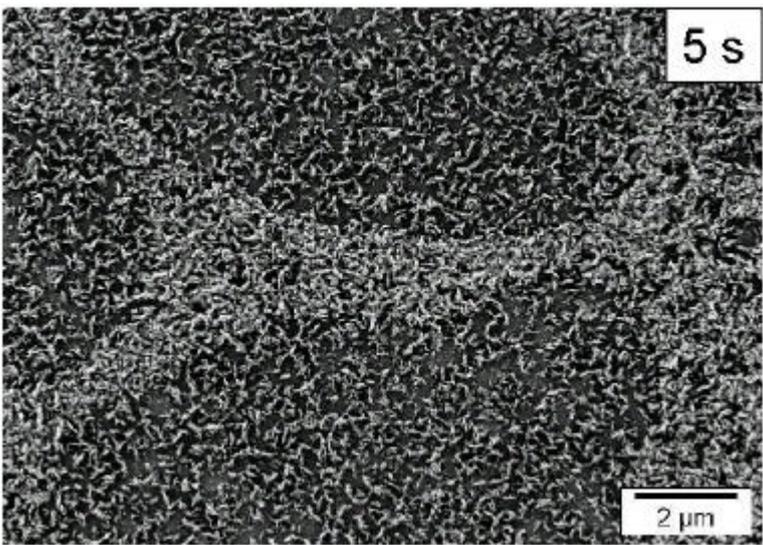
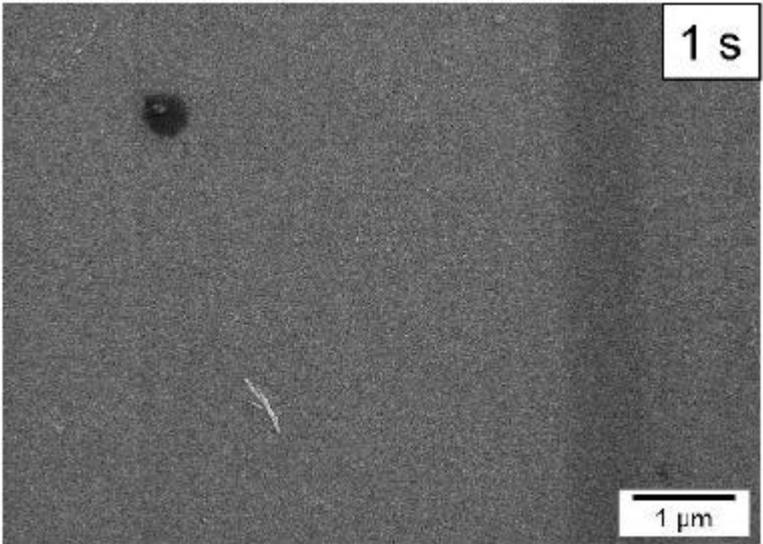
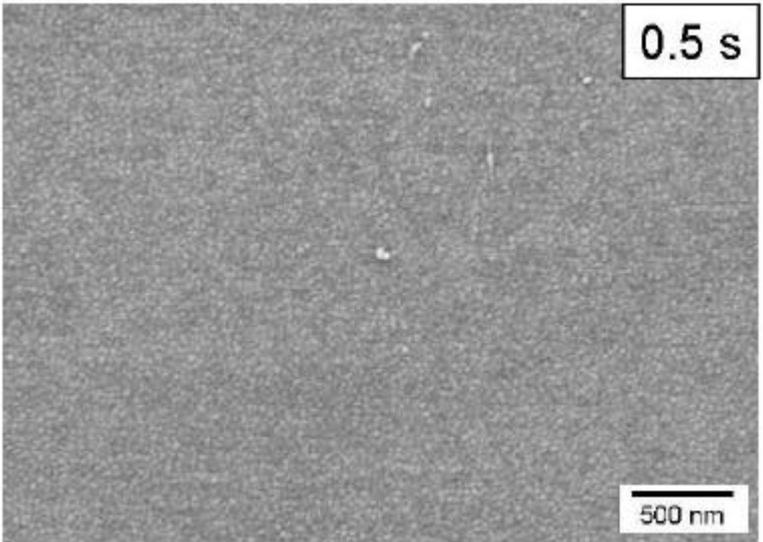


Abb. 5.8: Charakterisierung der zugesetzten Polymere.

Alle Proben zeigen schon nach wenigen Sekunden deutliche Unterschiede zur Blindprobe und untereinander, was die Morphologie der ZnO-Filme angeht. Lediglich bei den ganz kurzen Abscheidungszeiten sind die Kristallite, falls überhaupt vorhanden, noch zu wenig ausgebildet, als daß sie sich unterscheiden ließen.

¹⁹ bestimmt per GPC gegen PMMA-Standard

PMAS-PEO



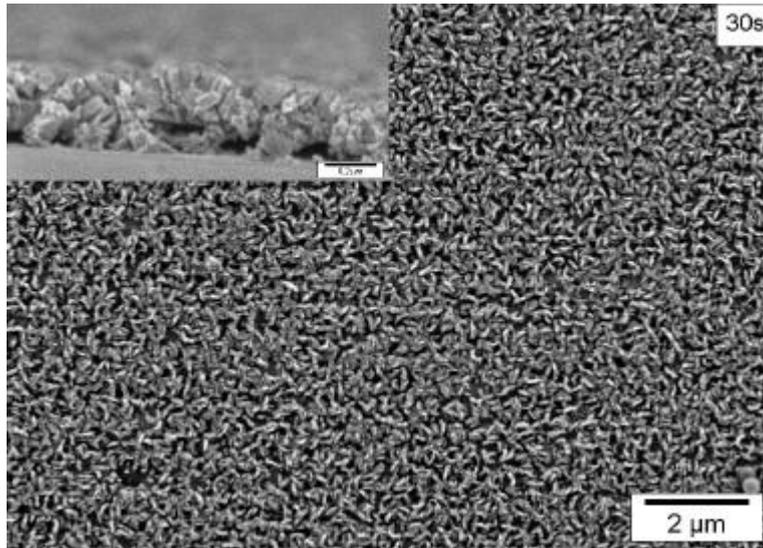


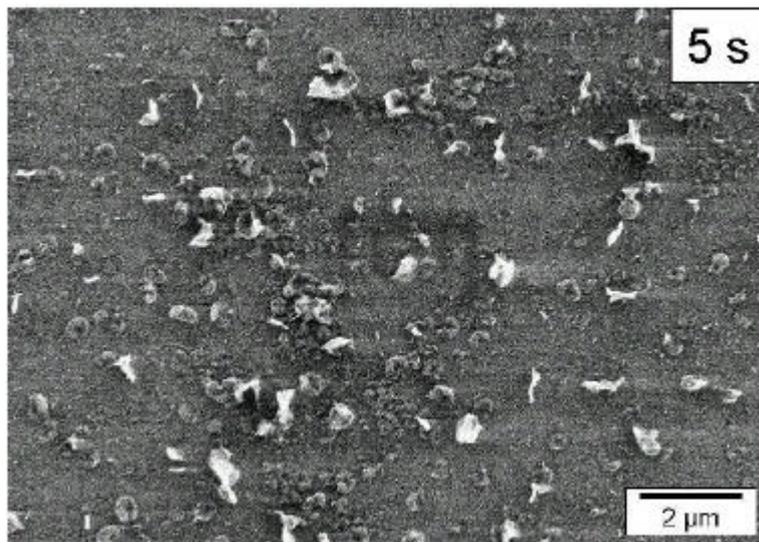
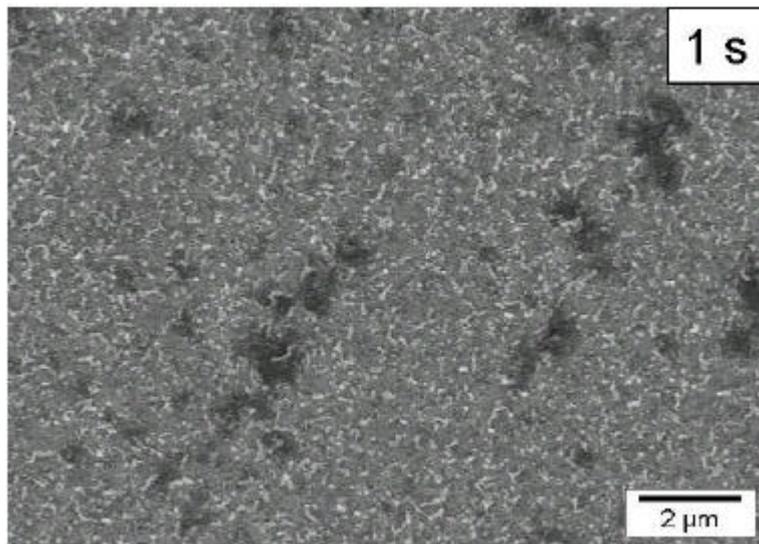
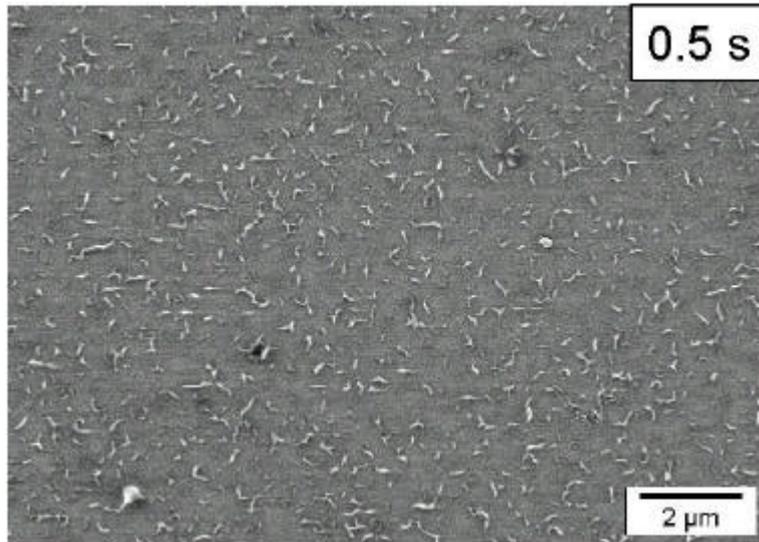
Abb. 5.10: Zeitliche Entwicklung der Kristalle bzw. der ZnO-Schicht zwischen 0.5 s und 30 s in Gegenwart des Polymers PMAS-PEO.

In Gegenwart dieses Blockcopolymers ist die Keimbildung verzögert. Nach 0.5 s und 1 s sind noch kaum Kristallite auf der Elektrode zu sehen. Im Laufe der Zeit bildet sich dann eine sehr poröse, aber insgesamt einheitliche ZnO-Schicht.

PSSS-PEO

Dieses Polymer trägt in seinem Ankerblock Sulfonsäuregruppen und bewirkt, daß nach 30 s die Elektrode komplett mit einzelnen Kristallen belegt ist. Diese ähneln solchen, die aus Lösung gefällt wurden,^[Tau00] sind allerdings sehr viel kleiner²⁰, was sich jedoch durch die kurze Reaktionszeit zwanglos erklärt. In ihrer Größe sind sie sehr einheitlich, was ebenfalls aus der Fällungskristallisation aus Lösung in Gegenwart von Polymeren bekannt ist. Es ist also anzunehmen, daß diese Kristalle in Lösung entstehen und wachsen und erst später an die Elektrode adsorbieren.

²⁰ Detailaufnahmen sind im Anhang abgedruckt.



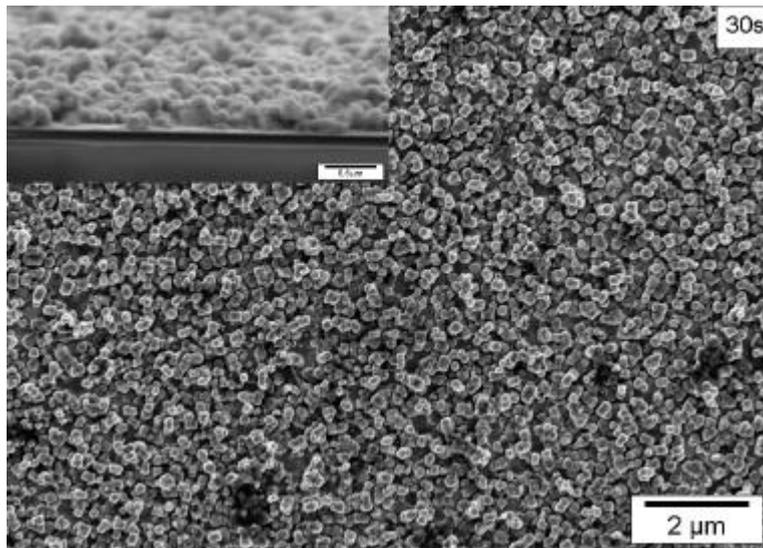
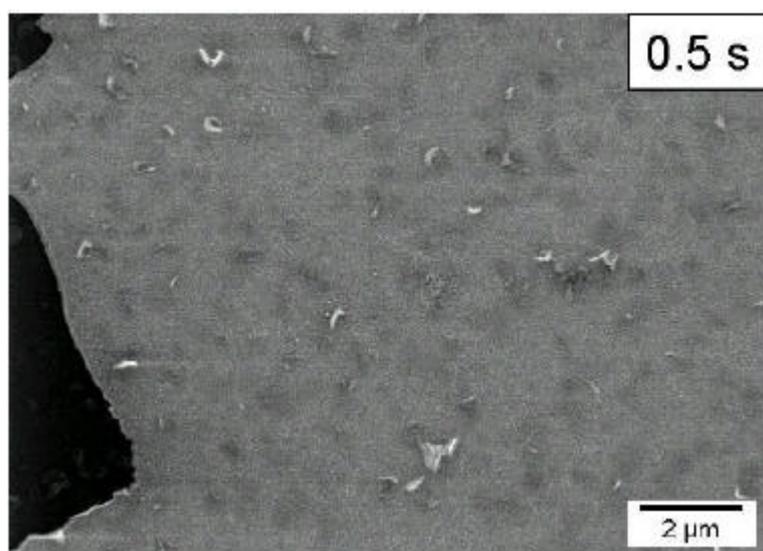


Abb. 5.11: Zeitliche Entwicklung der Kristalle bzw. der ZnO-Schicht zwischen 0.5 s und 30 s in Gegenwart des Polymers PSSS-PEO.

P[MAS-(MA-PEO)]

Bei diesem Polymer handelt es sich um ein Kammpolymer aus Methacrylsäure-, bzw. Methacrylatriückgrat und PEO-Seitenketten. In seiner Gegewart abgeschiedene Proben zeigen zunächst plättchenartige Kristallite, die sich in die Lösung hineinstrecken. Ähnliche Gebilde zeigen sich auch nach späteren Zeiten als Aufwachsungen auf einer gleichmäßigen, porösen Schicht. Es ist jedoch nicht sichergestellt, daß diese Aufwachsungen aus kristallinem Zinkoxid bestehen, da die XRD-Analyse (s. unten) evtl. die darunterliegende, wesentlich dichtere Schicht erfaßt.



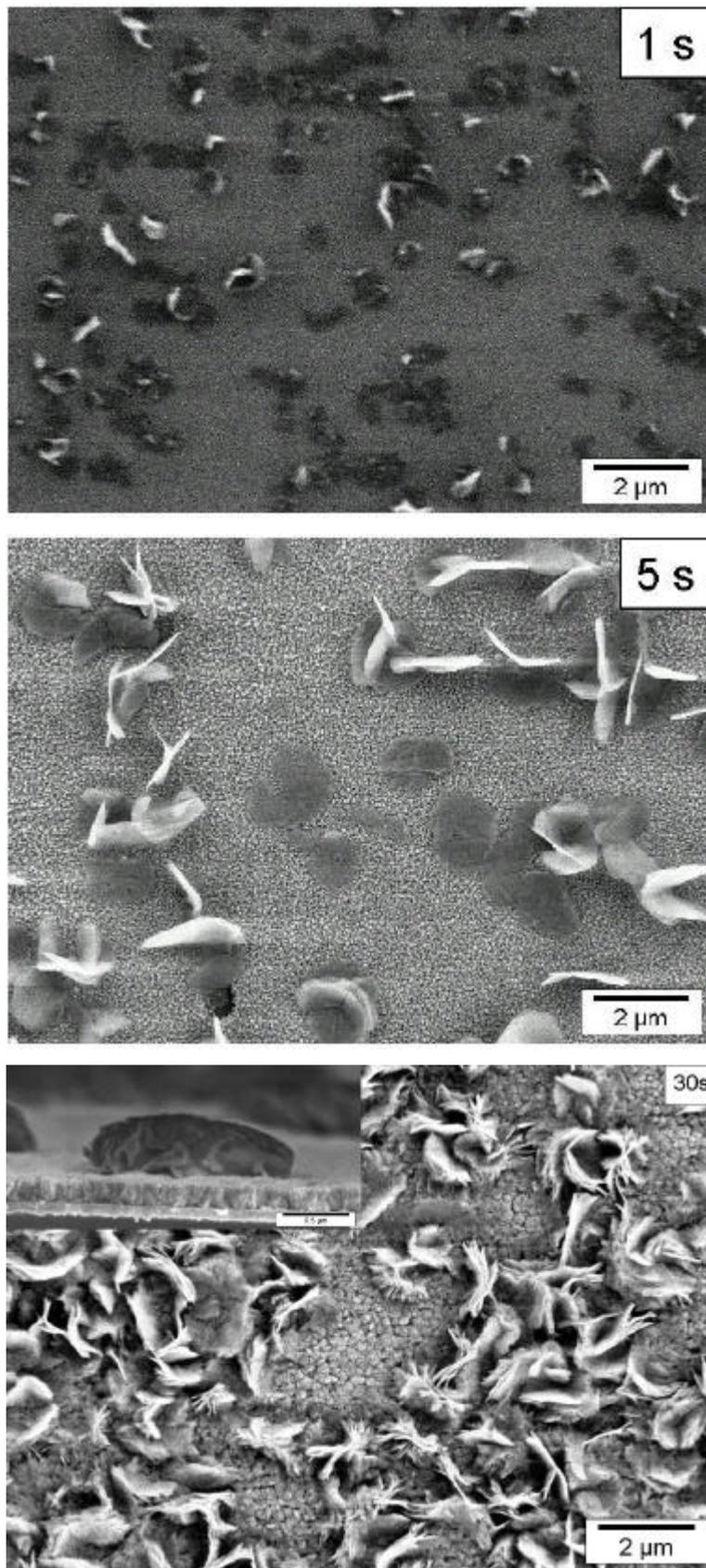
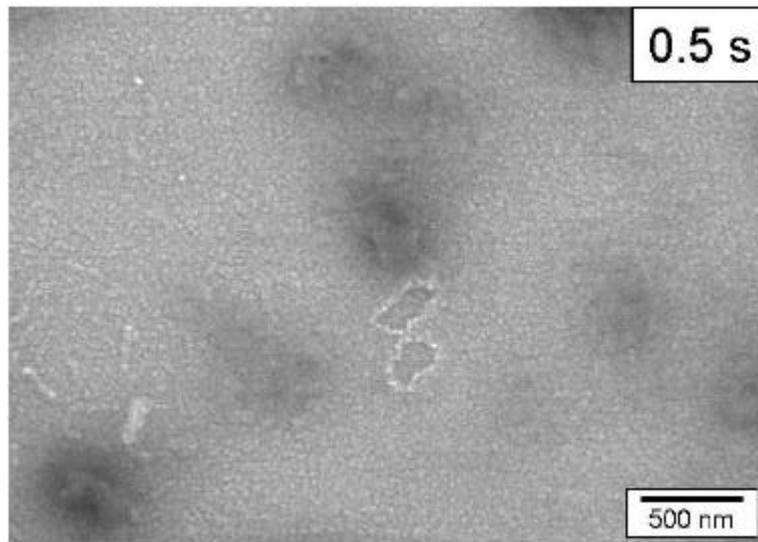


Abb. 5.12: Zeitliche Entwicklung der Kristalle bzw. der ZnO-Schicht zwischen 0.5 s und 30 s in Gegenwart des Polymers P[MAS-c-(MA-PEO)].

P[VSS-(MA-PEO)]

Dieses Polymer ist dem vorigen sehr ähnlich, jedoch trägt es im Rückgrat Vinylsulfonsäure- anstelle der Methacrylsäuregruppen. Auch hier scheint die Keimbildung bzw. das Kristallwachstum etwas verzögert. Nach 0.5 s sind im REM zwar leichte Schatten auf der Elektrode zu erkennen, die man für das erste abgeschiedene Material halten muß, aber genauere Aussagen dazu sind anhand der Bilder nicht möglich. Es wächst dann wiederum ein sehr einheitlicher Film auf, der aus zwei Schichten besteht. Unmittelbar auf der Elektrode befindet sich, wie schon bei anderen Proben beobachtet, eine poröse Schicht, die aus säulenförmigen Kristalliten besteht, während darüber eine ungefähr gleich dicke Schicht aus plättchenartigen Kristalliten liegt.



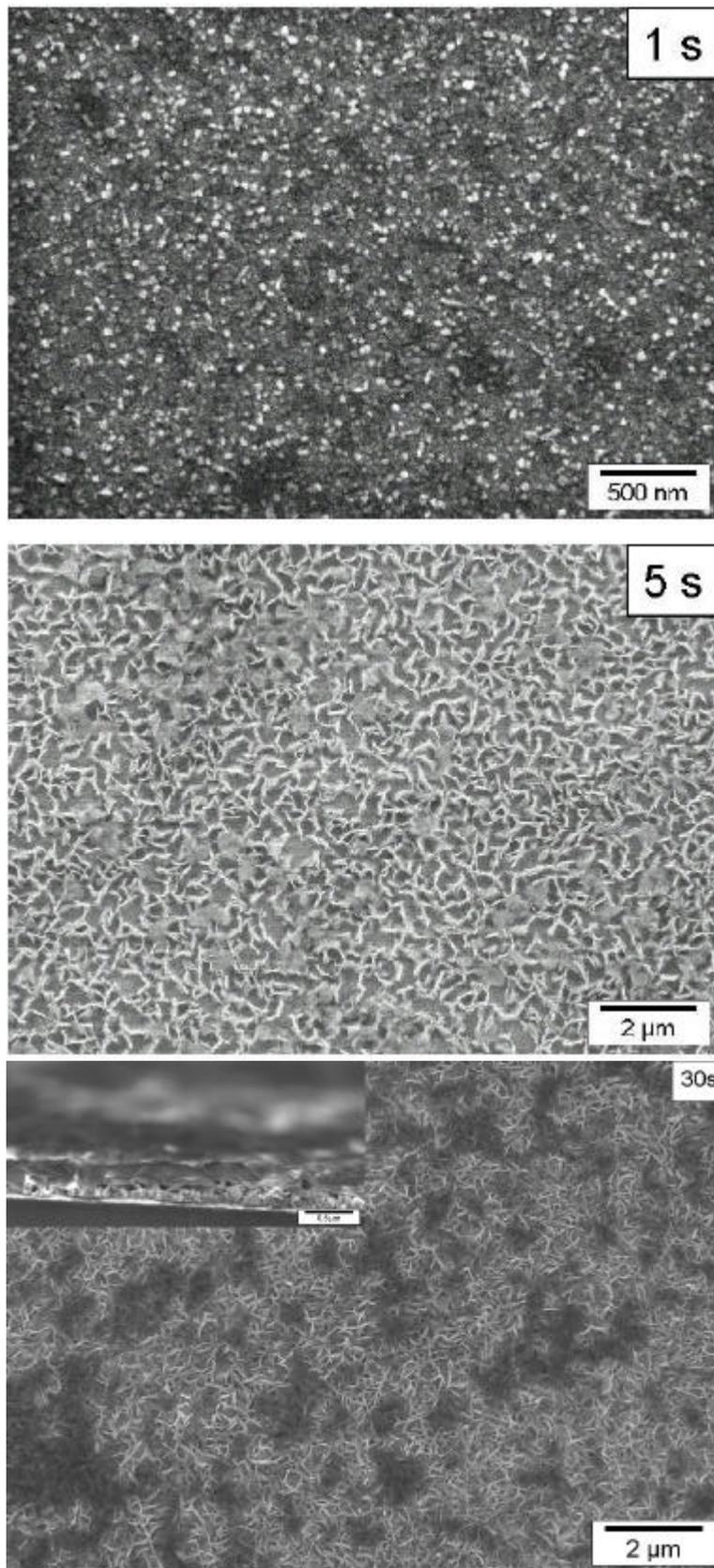


Abb. 5.13: Zeitliche Entwicklung der Kristalle bzw. der ZnO-Schicht zwischen 0.5 s und 30 s in Gegenwart des Polymers P[VSS-c-(MA-PEO)].

Strom-Zeit-Kurven

Die Strom-Zeit-Kurven²¹ der Abscheidungen in Gegenwart der Polymere unterscheiden sich auf den ersten Blick nicht von denen der Blindproben. Auch untereinander scheinen sie sehr ähnlich zu sein. Eine genauere Untersuchung offenbart jedoch Unterschiede, wie im folgenden erläutert wird.

In Kapitel 5.2 ist dargelegt worden, daß der Anstieg der Kurven nach Durchlaufen des Minimums der einsetzenden Abscheidung von ZnO zuzuschreiben ist. Zieht man also von der Gesamtkurve die an die ersten Werte angepaßte Kurve, die den Diffusionsbeitrag repräsentiert, ab, so erhält man eine Kurve, deren Verlauf die Kinetik der Kristallisation des Zinkoxids beschreibt, da die Diffusionskurve in diesem Bereich bereits ihren Plateauwert erreicht hat. Solche Kinetikkurven lassen sich nach einem Modell von JOHNSON-MEHL und AVRAMI^[Han75] analysieren:

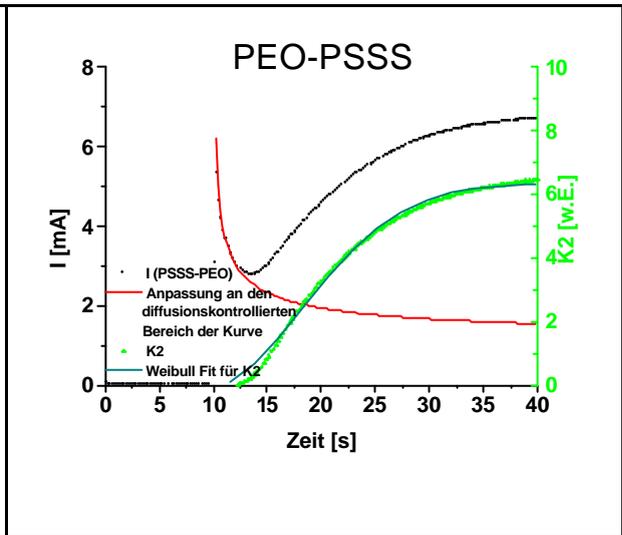
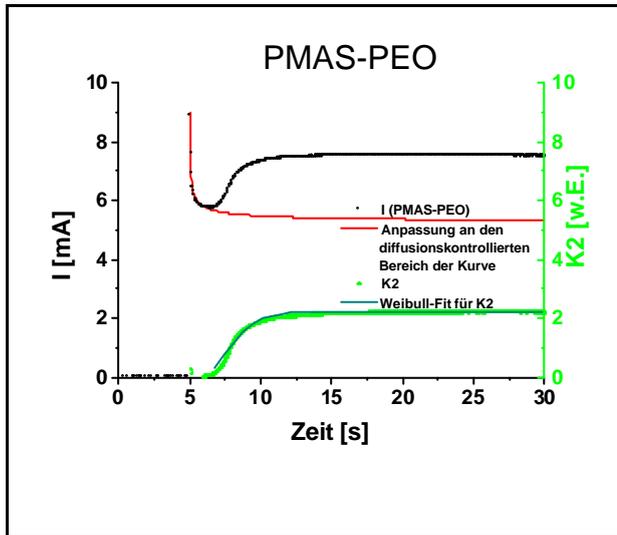
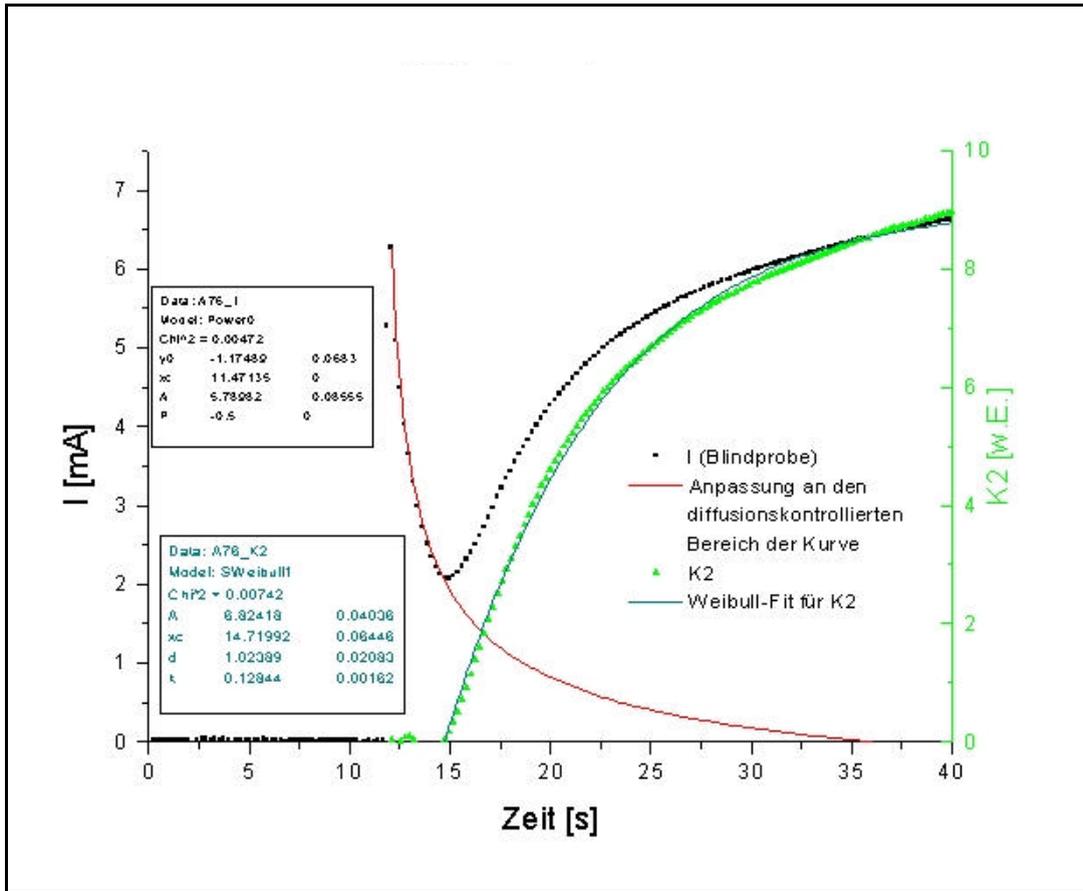
Lassen sich die Kurven durch eine Gleichung der Form

$$y = A(1 - e^{-k(x-x_c)^d}) \quad \text{Gl. 5.7}$$

anpassen (Weibull-Fit), so kann man für bestimmte Werte für den Exponenten d (kleine natürliche Zahlen oder einfache Brüche) Rückschlüsse auf die Art des Wachstums ziehen, ^[Han75] falls von thermischer Keimbildung ausgegangen werden kann, was hier der Fall ist. Die Wachstumsart und die zugehörigen Werte für d sind in Tabelle 5.5 angegeben.

Auf diese Weise wurden nun Proben untersucht, die 30 Sekunden kristallisiert worden waren („30 s Proben“). Ein Beispiel für eine Probe ohne Polymerzusatz (Blindprobe) ist in Abbildung Abb. 5.13 (oben) dargestellt. Hier wird der gesamte zeitliche Verlauf des Stromes I in zwei Komponenten zerlegt, nämlich den Anfangsbereich der durch Diffusion des Nitrations zur Elektrode dominiert wird (s.o.). Die rote Kurve stellt die Modellierung dieses Vorgangs über den gesamten Zeitraum dar. Die zweite Komponente (grüne Dreiecke) ist durch die Abscheidung von kristallinem ZnO bedingt und ihre Modellierung mit Hilfe einer Gleichung der Form von Gl. 5.6 ist durch die grüne durchgezogene Kurve gegeben.

²¹ Zeitaufgelöste Strom-Zeit-Kurven sind im Anhang abgedruckt.



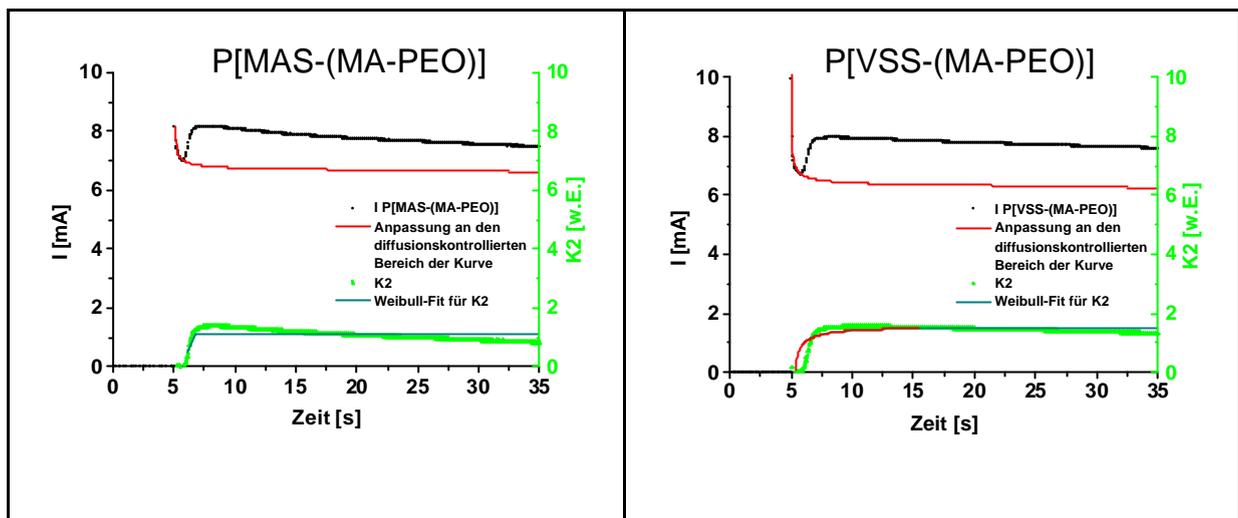


Abb. 5.14: Ermittlung der Kurven zur Kristallisationskinetik („K2“).

In gleicher Weise wurden die in Gegenwart der verschiedenen Polymere beobachteten Strom-Zeit-Kurven analysiert. Die Ergebnisse sind in Abb. 5.14 graphisch dargestellt. Eine Übersicht über die zur Modellierung verwendeten Parameter findet sich in Tabelle 5.2.

	Parameter	ohne Polymer		PMAS-PEO		PSSS-PEO	
		Wert	Fehler	Wert	Fehler	Wert	Fehler
Anpassung an den diffusionskontrollierten Bereich der Kurve	Chi ²	0.00472		0.0076		0.0009	
	y0	-1.17489	0.0683	5.1662	0.0460	6.5643	0.0168
	xc	11.47135	0	5.0251	0.0028	5.0600	0.0004
	A	5.78982	0.08555	0.5961	0.0349	0.3537	0.0074
	P	-0.5	0	-0.5000	0.0000	-0.5000	0.0000
Weibull-Fit für K2	Chi ²			0.0023		0.0277	
	A	6.82418	0.04036	2.1873	0.0024	1.0832	0.0073
	xc	14.71992	0.06446	6.1998	0.0520	5.8217	0.3536
	d	1.02389	0.02083	1.5020	0.0453	2.4954	2.6019
	k	0.12844	0.00162	0.4163	0.0104	2.4115	2.0507

Tab. 5.2: Zusammenstellung der Parameter der Anpassungen an die Strom-Zeit-Kurven.

	Parameter	P[MAS-(MA-PEO)]		P[VSS-(MA-PEO)]	
		Wert	Fehler	Wert	Fehler
Anpassung an den diffusionskontrollierten Bereich der Kurve	Chi ²	0.0009		0.0043	
	y ₀	6.5643	0.0168	6.1676	0.0538
	x _c	5.0600	0.0004	5.0370	0.0016
	A	0.3537	0.0074	0.4390	0.0301
	P	-0.5000	0.0000	-0.5000	0.0000
Weibull-Fit für K2	Chi ²	0.0023		0.0186	
	A	2.1873	0.0024	1.4564	0.4740
	x _c	6.1998	0.0520	5.4400	0.0000
	d	1.5020	0.0453	0.5045	3.7316
	k	0.4163	0.0104	1.5665	19.3253

Tab. 5.2 (Forts.): Zusammenstellung der Parameter der Anpassungen an die Strom-Zeit-Kurven.

Tatsächlich ergeben sich für alle Proben ganz- oder halbzahlige Exponenten d , die sich jedoch unterscheiden.

Die Polymere haben auch einen Einfluß auf die *Wachstumsart* der Kristalle. Denn wie man in Tabelle 5.5 sieht, wachsen die Kristallite in Gegenwart der Polymere mit Methacrylsäuregruppen kugelartig, während -sind Sulfonsäuregruppen zugegen plättchenartige Kristallite wachsen. Ohne Polymerzusatz schließlich wachsen Säulen entlang nur einer Richtung. Dies dürfte in diesem Fall die Höhe sein.

		d	Probe
Kugelwachstum	konstante Wachstumsrate	3	PMAS-PEO, P[MAS-(MA-PEO)]
	parabolische Wachstumsrate	1.5	
Plättchenwachstum	Dicken- und Flächenwachstum	2.5	PSSS-PEO P[VSS-(MA-PEO)]
	nur Dickenwachstum	0.5	
	nur Flächenwachstum	2	
Säulenwachstum	Wachstum in Durchmesser und Höhe	2	Blindprobe
	Wachstum im Durchmesser	1	
	Wachstum in der Höhe	1	

Tab. 5.3: Verschiedene Wachstumsarten, ihre zugehörigen Zeitexponenten nach der Avrami-Kinetik und die Zuordnung der Proben.

Diese Ergebnisse unterstützen die Aussagen, die anhand der REM-Bilder gemacht wurden.

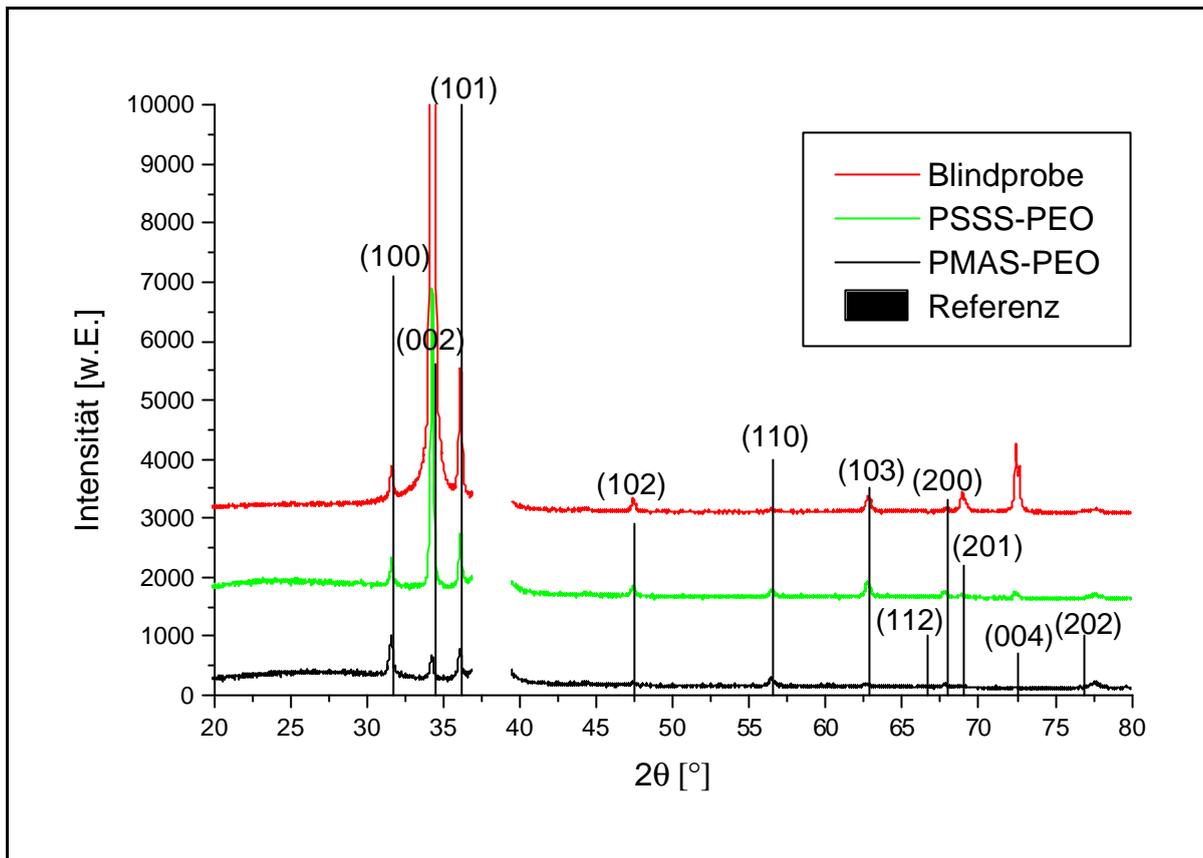


Abb. 5.16: Diffraktogramme der ZnO-Schichten nach einer Abscheidungsdauer von 10 Minuten und Referenz. Ein Fremdpeak, der vom Gold herrührt, wurde herausgeschnitten.

Die Reflexe sind hier scharf genug, um aus dem Verhältnis der maximalen Intensitäten der Peaks auf das Verhältnis zu schließen, in dem die zugehörigen Flächen in Reflexlage, also parallel zum Substrat, liegen. In Tabelle 5.4 sind die Verhältnisse der (100)-, (002)- und (101)-Reflexe der drei obigen Proben mit denen in einer Pulverreferenz verglichen. Die Daten wurden so normiert, daß dem (100)-Reflex jeweils die Intensität 100 zugeordnet wurde (Abb. 5.17).

	Pulverreferenz	Blindprobe	PMAS-PEO	PSSS-PEO
Reflex	Intensität	Intensität	Intensität	Intensität
(100)	100	100	100	100
(002)	79	6680	63	653
(101)	141	278	78	147

Tab. 5.4: Relative Reflexintensitäten der ZnO-Schichten nach 10 Minuten Abscheidung und der Pulverreferenz.

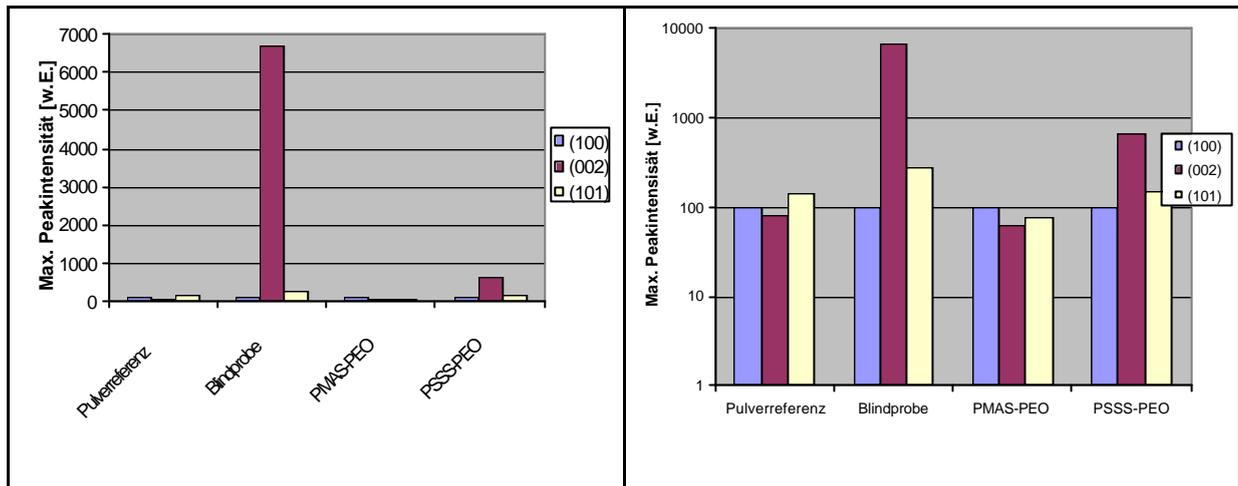


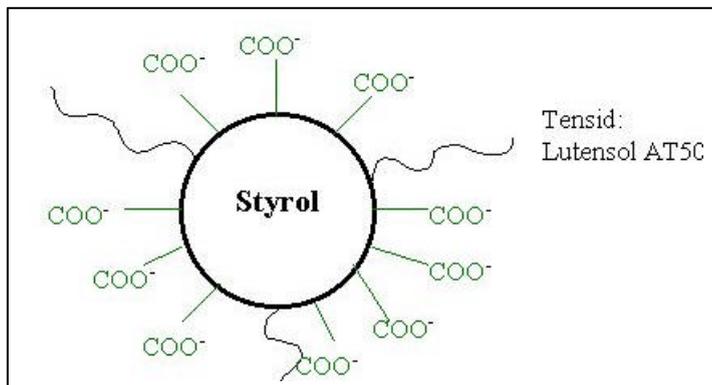
Abb 5.17: Maximale Peakintensitäten der 3 Hauptpeaks in linearer (links) und logarithmischer Auftragung (rechts) bei 10-minütiger Abscheidung.

Am auffallendsten ist hier die Dominanz der (001)-Fläche im Fall der Blindprobe. Dies ist jedoch ein bekanntes Phänomen (s. oben). Auch in Gegenwart des Polymers PSSS-PEO ist diese Fläche verstärkt vertreten. Ist PMAS-PEO in der Lösung zugegen, wird die Hauptfläche (101) der Pulverreferenz zurückgedrängt und die (100)-Fläche am stärksten ausgebildet. Insgesamt decken sich diese Befunde sehr gut mit denen aus den REM-Aufnahmen.

6. Kristallisation von ZnO in Gegenwart oberflächenmodifizierter magnetithaltiger PS-Latices

6.1 Miniemulsionspolymerisation

Zur Herstellung der hier verwendeten Latices^[Landf] wurde zunächst mit Hilfe eines Ultraschallfingers eine Miniemulsion aus Styrol (=Monomer), Hexadekan (=Hydrophob), SDS (=Tensid) und Wasser hergestellt. Diese wurde dann durch Ultraschall mit einer Dispersion von hydrophobisierten Magnetitteilchen vermischt. Dabei sammeln sich die hydrophoben Teilchen in den Styroltröpfchen. Die Polymerisation wird durch Erhitzen gestartet und nach einer kurzen Anpolymerisation wird Acrylsäure (5% (w/w) bezogen auf das Styrol) zur Oberflächenmodifikation hinzugegeben. Es entsteht ein Polymer aus Styrol- und Acrylsäurebausteinen, das sich auf Grund seines amphiphilen Charakters bevorzugt an der Phasengrenze ansammelt, wobei die Säuregruppen in die Wasserphase reichen. Während der



weiteren Reaktion wird zunehmend Acrylsäure in die Latexkügelchen einpolymerisiert, so daß eine mit Säuregruppen beladene Oberfläche entsteht. (links, Abb. 6.1)

Die Dichte der Säuregruppen auf der Oberfläche ist dabei in

weitem Rahmen einstellbar und kann in bezug auf die Kristallisationsexperimente optimiert werden.^[Weg02] Die Reinigung erfolgt durch Dialyse bzw. Filtern und Waschen. In unserem Fall ist der Austausch des Tensids nötig, da die Sulfatgruppen des SDS die Kristallisation des ZnO stören. Daher wurde zunächst mit einer Lösung des nicht-ionischen Tensids Lutensol[®] AT 50 und dann zur Reinigung mit Wasser dialysiert. Die erhaltenen Dispersionen bzw. Teilchen lassen sich in bezug auf Feststoffgehalt, Größe und Größenverteilung sowie Oberflächenladung gut mit verschiedenen Methoden (TGA, REM, TEM, Lichtstreuung, PEL-Titration) charakterisieren.

Per TGA wurde zum einen der Feststoffgehalt der Emulsionen bestimmt, um später die Konzentration als Additiv bestimmen zu können. Er liegt üblicherweise zwischen 10 und 20 %. Zum anderen wird durch Aufheizen in einer Sauerstoffatmosphäre auf 600 °C (Heizrate 10 K/min.) das Polystyrol pyrolysiert und so der Massenanteil des Magnetits bestimmt. Unter diesen Bedingungen baut das Polystyrol vollständig ab, wie ein Kontrollexperiment beweist. Es zeigt sich, daß ungefähr 60 % der eingewogenen Menge Magnetit in den Latex gelangen. Für Latex DPMag3 erhält man -bei einem eingewogenen Verhältnis Magnetit:Styrol von 1:3- einen Gewichtsanteil des Magnetits von 14 %, also 56 % der Einwaage. DPMag1 mit 50 % eingewogenem Magnetit enthält 33 % Magnetit, das entspricht 66 % der Einwaage. Beim Latex DPMag2 wurde ein Verhältnis Magnetit:Styrol von 3:1 angesetzt, und letztlich findet man im Latex 45 % Magnetit, was 60 % der Einwaage entspricht. Damit ergeben sich unter Beachtung der eingesetzten Konzentrationen die in Tabelle 6.2 (Seite 92) angegebenen „effektiven Magnetitkonzentrationen“ C_{eff}^{DPMag} , die zwischen 9 und 135 ppm liegen.

Die durchschnittliche Größe und die Größenverteilung der Latexpartikel wurde mit Hilfe eines „particle sizers“ ermittelt. Dabei wird unter konstantem Winkel (90°) das gestreute Laserlicht gemessen (statische Lichtstreuung). Man findet mit zunehmendem Magnetitgehalt durchschnittlich kleinere Teilchen, deren mittlere Durchmesser von 186 nm (DPMag2) über 145 nm (DPMag1) auf 138 nm (DPMag3) fallen. Die Polydispersität ist dabei jeweils recht klein (0.19, 0.20, 0.24 i.o.a. Reihenfolge)

TEM und REM dienen als bildgebende Verfahren der Visualisierung der Latexpartikel. Besonders mittels TEM erkennt man gut, daß die Magnetitpartikel in den Latex eingebaut sind (Abb. 6.2a). Indirekt läßt sich das auch schon an der Farbe der Emulsionen und der Tatsache erkennen, daß diese magnetisch sind (Abb. 6.2d).

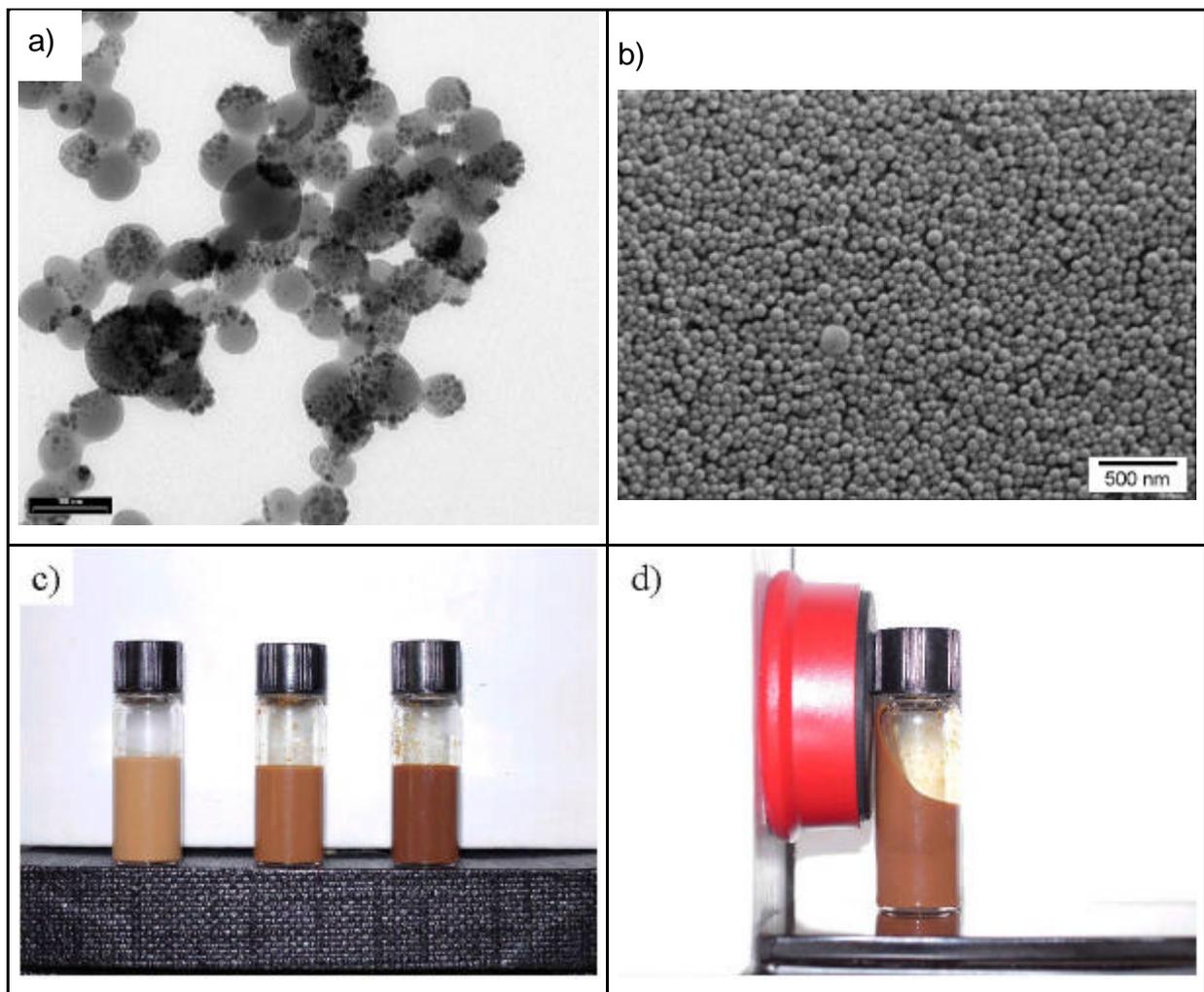


Abb. 6.2: a) TEM-Aufnahme des Latex` DPMag1, b) REM-Aufnahme des Latex` DPMag3, c) Den unterschiedlichen Magnetitgehalt erkennt man schon an der unterschiedlichen Farbe. DPMag3, DPMag1, DPMag 2 (v.l.n.r.), d) Die hergestellte Emulsion ist eindeutig magnetisch.

Die Oberflächenladung, bedingt durch die ionogenen (Acryl-)Säuregruppen, wurde durch PEL-Titration mit Poly[diallyldimethylammoniumchlorid] (Poly-DADMAC) bestimmt. Die Dissoziation kann als vollständig angesehen werden, da der pH mit NaOH auf 9.5 bis 10 eingestellt worden war. Allerdings ist es etwas fraglich, ob das Polykation wirklich alle Carboxylatgruppen auf der stark gekrümmten Oberfläche der Latexkugeln erreicht und neutralisieren kann. Da diese Methode aber von verschiedenen Arbeitsgruppen^[Weg02, Land03] angewendet wurde, wurde sie auch hier benutzt, um die Vergleichbarkeit mit schon bekannten Ergebnissen zu gewährleisten. Die Ladungsdichte auf der Oberfläche variiert auf Grund der unterschiedlichen

Größen von Latex zu Latex. Man findet zwischen 2.7 und 3.9 Säuregruppen pro nm².
Alle ermittelten Daten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Name	Vorlage Probe [ml]	Verbrauch Poly-D [ml]	Anzahl Säuregruppen	Feststoffgehalt [%]	Feststoff [g]	Durchmesser [nm]	Volumen eines Teilchens [nm ³]
DPMag3	0.2	4.340	3.00E+18	11.9	0.0238	138	1.38E+06
DPMag1	0.8	2.515	1.74E+18	1.4	0.0108	145	1.60E+06
DPMag2	0.2	4.547	3.14E+18	11.9	0.0237	186	3.37E+06
JEME34b	0.1	3.862	2.67E+18	12.9	0.0129	106	6.24E+05

Name	Gewicht eines Teilchens [g]	Gesamtzahl der Teilchen	Oberfläche eines Teilchens [nm ²]	Gesamt-oberfläche [nm ²]	Säuregruppen pro Fläche [1/nm ²]	Fläche pro Säuregruppe [nm ²]
DPMag3	1.46E-15	1.63E+13	5.98E+04	9.78E+17	3.1	0.33
DPMag1	1.69E-15	6.39E+12	6.61E+04	4.22E+17	4.1	0.24
DPMag2	3.56E-15	6.65E+12	1.01E+05	7.23E+17	4.3	0.23
JEME34b	6.60E-16	1.96E+13	3.53E+04	6.90E+17	3.9	0.26

Tab. 6.1: Charakterisierung der synthetisierten Latices und Berechnung der Ladungsdichte auf der Oberfläche

6.2 ZnO-Kristallisation

Die oben beschriebenen Latices wurden nun als Additive bei der ZnO-Kristallisation eingesetzt und in ihrer Wirkung mit „baugleichen“ Latices ohne Magnetitkern verglichen^[Tau00, Weg02]. Dabei wurde versucht, die Zahl der variierten Parameter möglichst klein zu halten, um evtl. Effekte selektiv zuordnen zu können. Zum Einsatz kamen fünf verschiedene Latices ungefähr gleicher Größe und Oberflächenladung, die sich in ihrem Magnetitgehalt unterscheiden (0 bis 75 % (w/w))²². Tabelle 6.2 zeigt die verwendeten Latices mit charakteristischen Parametern in einer Übersicht. Außerdem wurde die Konzentration der Additive variiert (60, 120, 300 und 600 ppm).

Name	Durchmesser	Fläche pro Säuregruppe	Konzentration Latex	C_{eff}^{DPMag}	Gewichtsverlust der Pulver nach TGA
	[nm]	[nm]	[ppm]	[ppm]	[%]
	138	0.374	60	8	6.7
DPMag3			120	17	11.9
			300	42	34.4
			600	84	

Name	Durchmesser	Fläche pro Säuregruppe	Konzentration Latex	C_{eff}^{DPMag}	Gewichtsverlust der Pulver nach TGA
	[nm]	[nm]	[ppm]	[ppm]	[%]
DPMag1	145	0.139	300	100	
			60	27	3.7
DPMag2	186	0.264	120	54	6.4
			300	135	17.2
Jeme34b	106	0.297	300	-----	34.7

Tab. 6.2: Kenndaten und Konzentrationen der zur Kristallisation verwendeten Latices

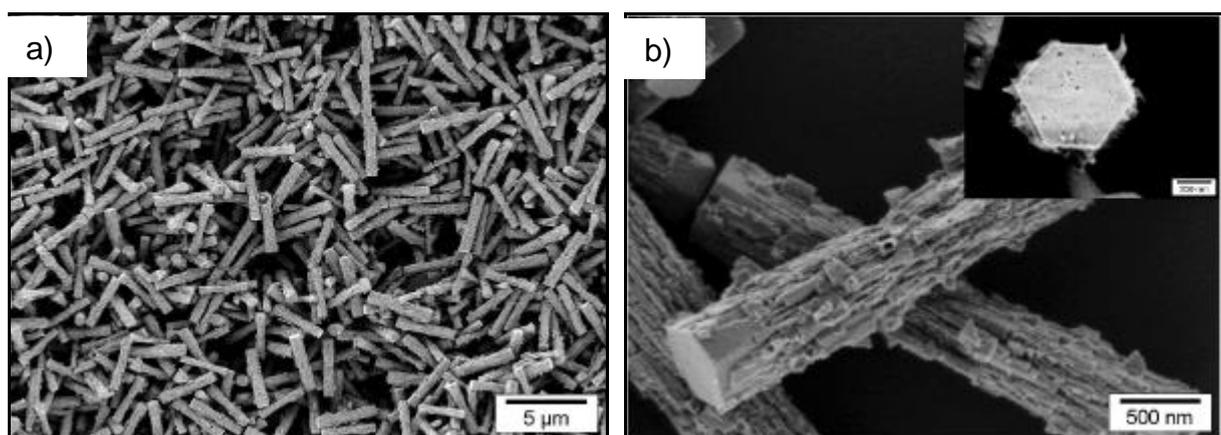
Die ZnO-Pulver wurden aus wässriger $Zn(NO_3)_2$ -Lösung gefällt, der die entsprechende Menge an Latexemulsion zugesetzt worden war. Um eine

²² Die Gewichtsangabe bezieht sich hier auf die eingewogenen Verhältnisse. Die TGA beweist, daß nach der Polymerisation ungefähr 60% der Einwaage im Latex enthalten sind. (s. Tab. 6.1)

Ausflockung des Latex bei der Aufheizung auf die Reaktionstemperatur von 80 °C zu verhindern, wurde vorher zusätzlich nochmal das Tensid Lutensol® AT 50 zugegeben. Auch hier wurde die Kristallisation durch HMT-Zugabe gestartet und nach 90 Minuten durch Kühlen des Kolbens im Eisbad abgebrochen. Das Produkt wurde dann durch Zentrifugieren gewonnen und durch dreimaliges Waschen mit Wasser gereinigt. Zum Teil wurde das in den Kristallen enthaltene organische Material durch Erhitzen auf 600 °C in einer Sauerstoffatmosphäre wieder herausgebrannt, bevor die Pulver weiter untersucht wurden.

Ergebnisse:

Offensichtlich (Abb. 6.3) stört das Magnetit das Kristallwachstum ganz erheblich. Zwar weisen die Kristalle noch prinzipiell die für ZnO typische hexagonal-prismatische Form (Abb. 6.3a) auf, aber die Ausbildung der Seitenflächen kann nicht mehr erfolgen. Die Stirnflächen dagegen sind nahezu perfekt ausgebildet (Abb. 6.3b). Ein Vergleich mit einem Latex, der kein Magnetit enthält (Abb. 6.3c), zeigt, daß diese Selektivität durch das Magnetit bedingt sein muß, denn dieser Latex wird gleichmäßig an alle Flächen adsorbiert. Ein weiterer wichtiger Unterschied besteht darin, daß unbeladene Latexpartikel offensichtlich wesentlich einfacher überwachsen werden, während man bei den magnetithaltigen den Eindruck gewinnt, daß der Kristall -stößt er auf einen Latexpartikel- dort nicht weiterwachsen kann. Daher die vielen „Erker“ an den Seitenflächen (Abb. 6.3d)



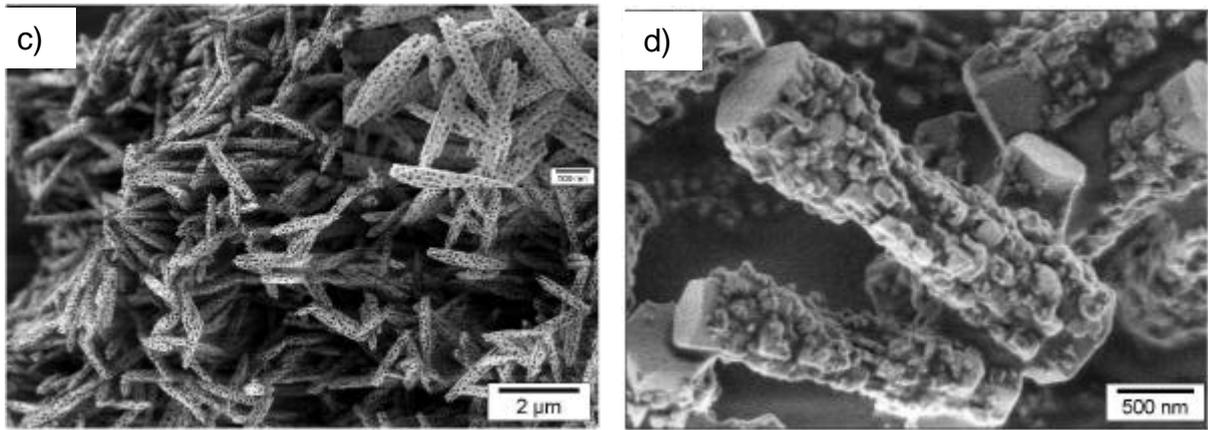


Abb. 6.3: a) REM-Aufnahme einer mit 300 ppm DPMag3 kristallisierten Probe, b) Die Stirnflächen wachsen völlig ungestört, c) REM-Aufnahme einer mit 300 ppm JEME34b kristallisierten Probe, d) Der Kristall kann nicht weiterwachsen, wenn er auf einen Latexpartikel stößt.

Dies läßt auf eine bevorzugte Adsorption der Latexpartikel an eben diesen Seitenflächen schließen.

Der bevorzugte Einbau von unbeladenen Latexpartikeln läßt sich auch in der TGA beobachten. Während der Vergleichslatex ohne Magnetit (JEME34b) bei einer eingesetzten Konzentration von 300 ppm in der TGA des ZnO-Pulvers einen Gewichtsverlust von 34,7 % aufweist, zeigen die beladenen Latices unter gleichen Bedingungen Verluste von 17,2 % (DPMag2), 20,6 % (DPMag1) und 34,4 % (DPMag3). Bei diesen Zahlen ist außerdem natürlich zu beachten, daß die beladenen Latexkugeln eine höhere Dichte aufweisen als unbeladene. Es zeigt sich also deutlich, daß der Latex mit steigender effektiver Magnetitkonzentration immer weniger gut eingebaut werden kann. Bei den Latices untereinander zeigt sich ein ungefähr linearer Anstieg des Gewichtsverlustes mit der Konzentration (Abb. 6.4).

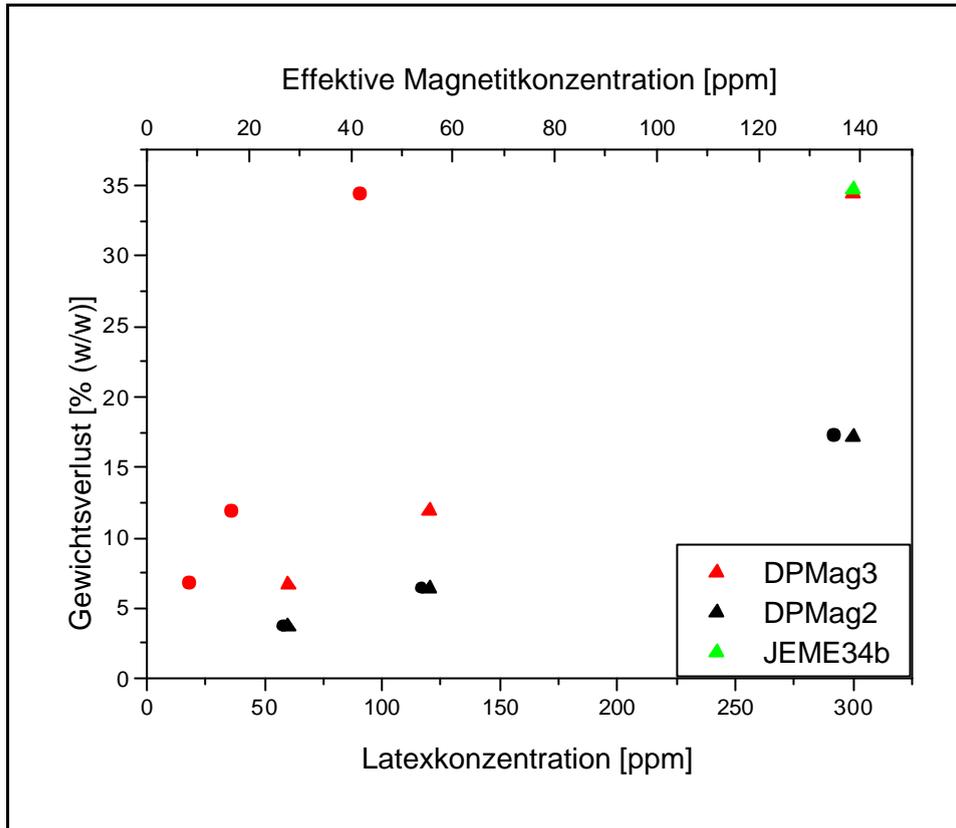


Abb. 6.4: Gewichtsverlust der in Ggw. von DPMag2 bzw. DPMag3 synthetisierten ZnO-Pulver in der TGA aufgetragen gegen die eingesetzte Latexkonzentration (Dreiecke) bzw. die effektive Magnetitkonzentration (Kreise).

Die oben gezeigten Verwachsungen nehmen mit der effektiven Magnetitkonzentration zu, d.h. sowohl die verschiedenen Latices als auch die Konzentrationsänderungen liefern abgestufte Ergebnisse. Die Abbildung 6.5 zeigt ZnO-Kristalle geordnet nach steigender effektiver Magnetitkonzentration (0 bis 135 ppm) bei der Kristallisation, wobei der Ansatz mit 300 ppm Latex DPMag1 mit $c_{eff}^{DPMag} = 100$ ppm als Vergleichspunkt angesehen werden kann (Abb. 6.5e).

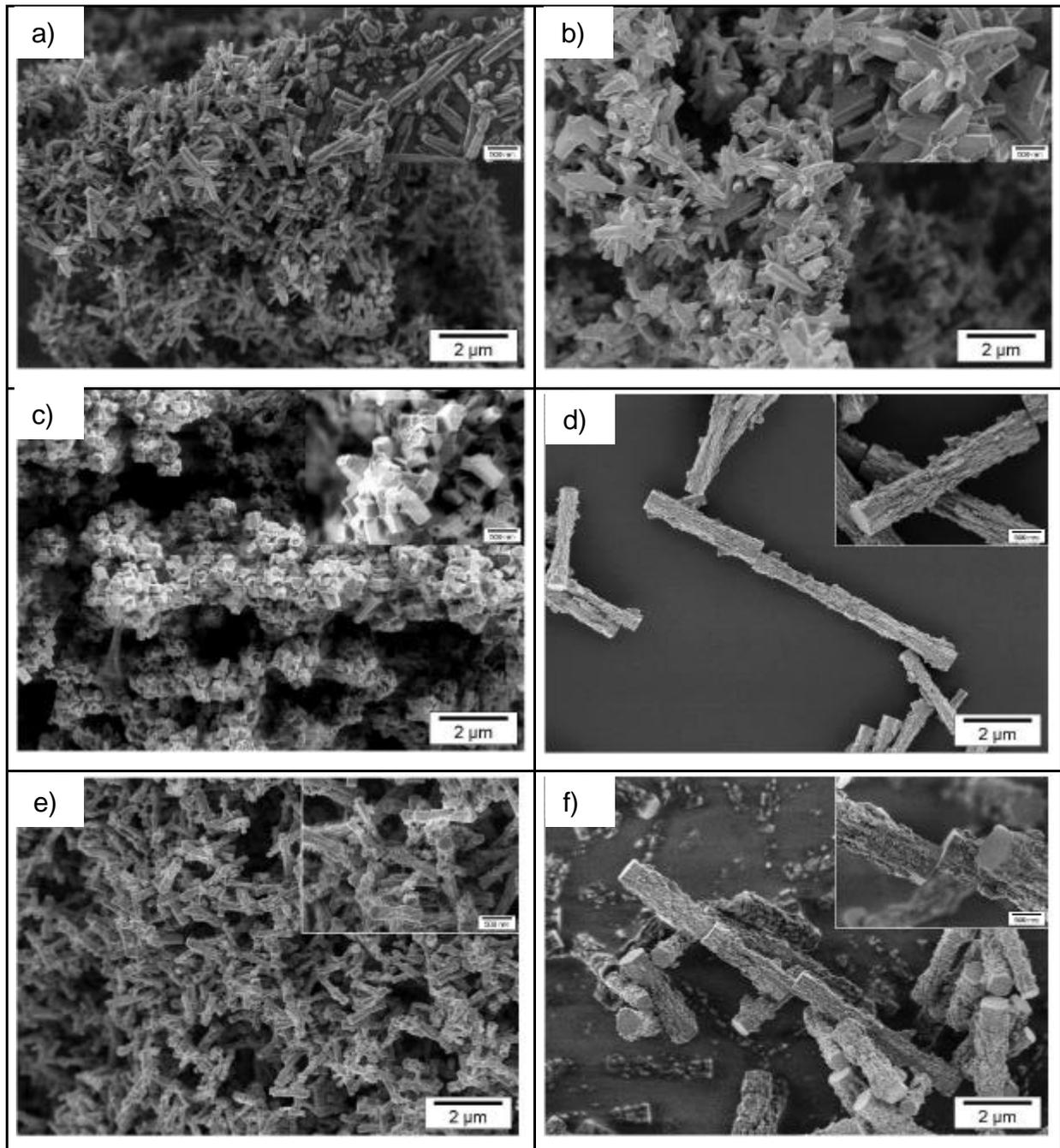


Abb. 6.5: Die Störung des Kristallwachstums an den Seitenflächen steigt mit zunehmender effektiver Magnetitkonzentration. a) 60 ppm DPMag3 (8.4 ppm Magnetit); b) 60 ppm DPMag2 (27 ppm Magnetit); c) 120 ppm DPMag2 (54 ppm Magnetit); d) 300 ppm LPPRM27... (81 ppm Magnetit); e) 300 ppm DPMag1 (100 ppm Magnetit); f) 300 ppm DPMag2 (135 ppm Magnetit)

Trotzdem wird auch hier Latex in den Kristall eingebaut bzw. bleibt nach der TGA Magnetit im Kristall zurück. Dies zeigt sich an der Farbe der Pulver, die deutlich (unterschiedlich) braun gefärbt sind (Abb. 6.6a), an der Tatsache, daß sie

„magnetisch“ sind (Abb. 6.6b) und vor allem daran, daß die Kristalle sich in Ketten anordnen (Abb.6.6c und 6.6d).

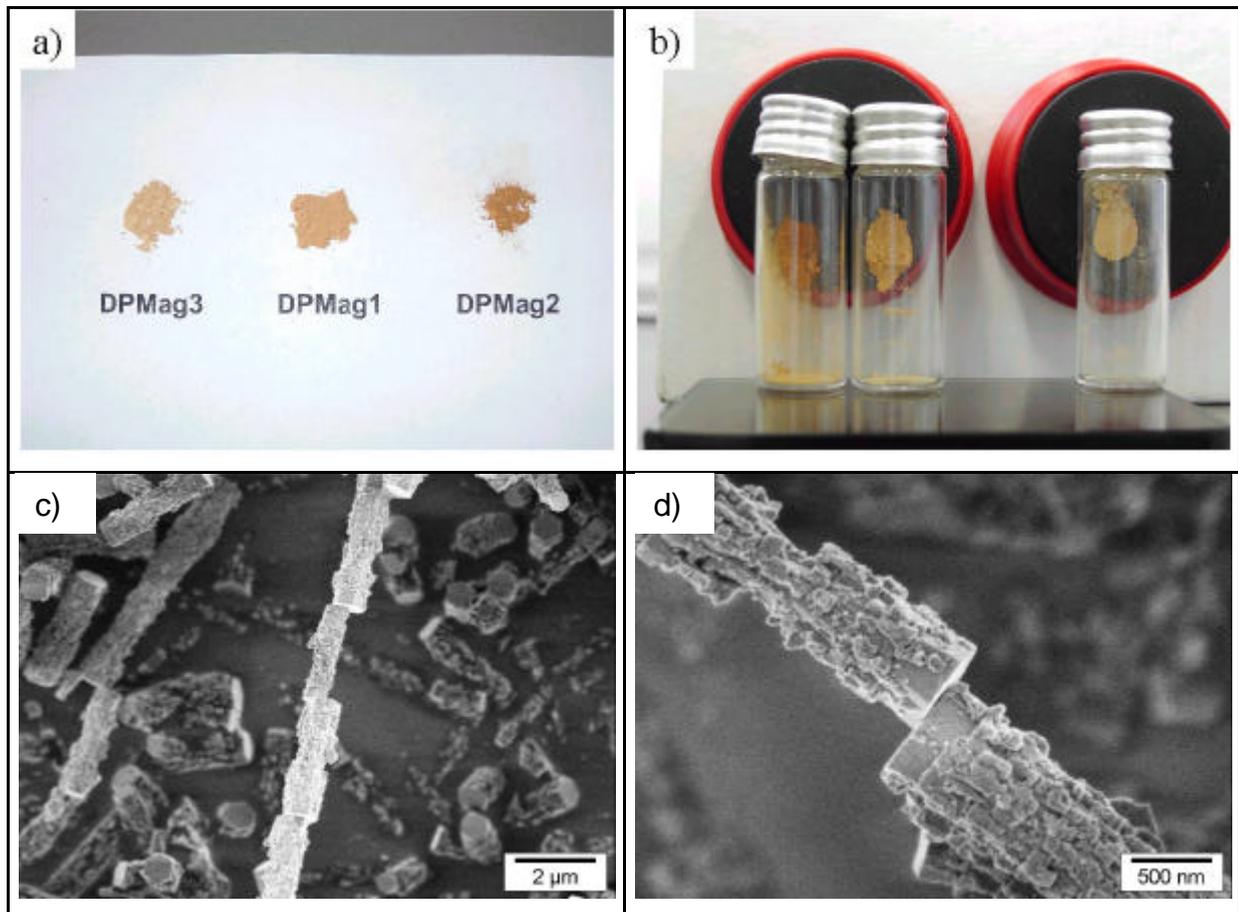


Abb. 6.6: Das Magnetit wird in die Kristalle eingebaut, das Pulver wird braun und magnetisch. Die Kristalle ordnen sich (zum Teil frei schwebend) in Ketten an.

Die Magnetitkonzentration im Kristall ist jedoch zu gering, als daß sich im Röntgendiffraktogramm entsprechende Reflexe zeigen würden. Das Fehlen der Magnetitreflexe zeigt aber auch, daß das Magnetit wirklich eingebaut wird und nicht auf der Oberfläche der Kristalle adsorbiert oder gar isoliert vorliegt. Die Pulver können per XRD als kristallines ZnO identifiziert werden (Abb. 6.7).

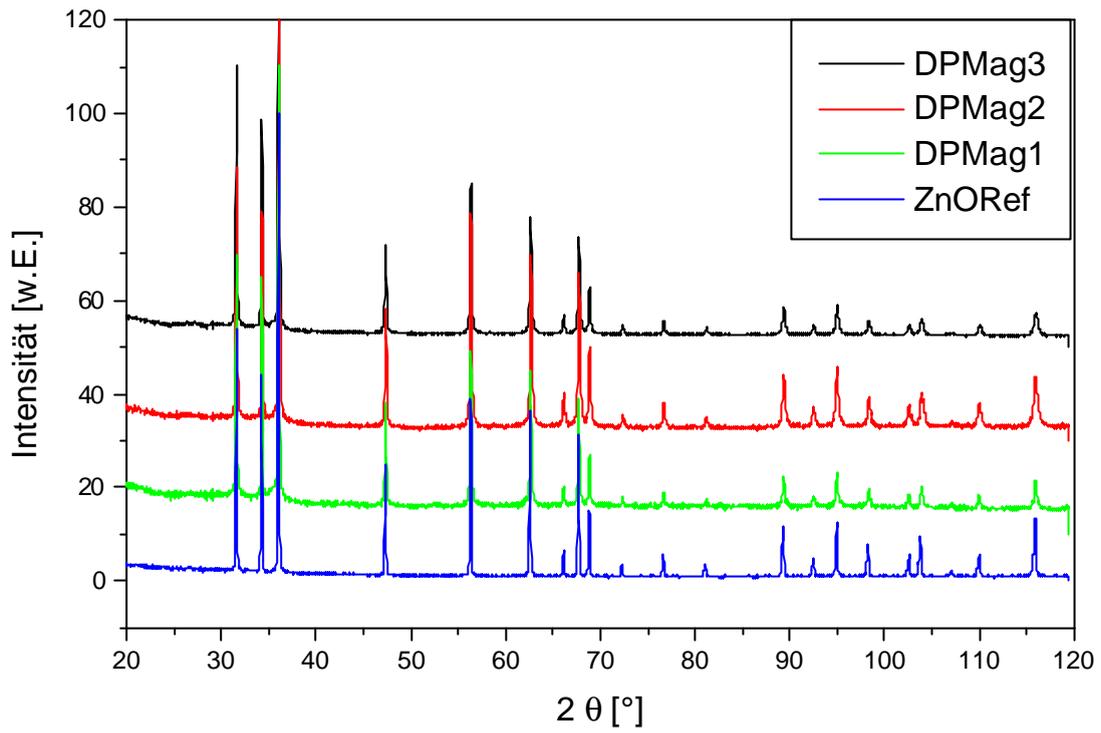


Abb. 6.7: XRD-Graphen einer Referenzprobe (Fluka) und der in Ggw. der magnetithaltigen Latices kristallisierten Pulver (Es handelt sich bei allen Proben um kristallines ZnO!).

7. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde Kristallisation von Zinkoxid auf funktionalisierten Oberflächen unter drei Gesichtspunkten untersucht.

Es wurden feste Substrate in einer Kombination aus lithographischen Verfahren und der Selbstorganisation von Molekülen chemisch bemustert, d.h. mit einem Muster aus verschiedenen funktionellen Gruppen versehen. Untersucht wurden zum einen Goldoberflächen, die mit Mustern aus COOH- und CF₃-terminierten Alkanthiolen beschichtet worden waren.

Keimbildung und Kristallwachstum erfolgen selektiv auf den hydrophoben (CF₃-) Flächen. Nach 90 Minuten Reaktionszeit sind einzelne Kristalle (hexagonale Prismen) von ca. 2 µm Länge und einem Durchmesser von 50-100 nm mit ihrer c-Achse senkrecht zum Substrat aufgewachsen. Ein ähnliches Bild zeigt sich bei der zweiten Art von Oberflächen, silanisierten Si-Wafern. Auch hier wachsen die Kristalle ausschließlich auf den hydrophoberen Flächen mit ihrer c-Achse senkrecht zum Substrat. Ihre durchschnittliche Höhe beträgt 4 µm, ihr Durchmesser ca. 500 nm.

Auf Goldelektrodenoberflächen wurde die Abscheidung von Zinkoxid aus Zinknitratlösung in Gegenwart von verschiedenen Polymeren zeitaufgelöst untersucht. Besonderes Interesse galt dabei sehr kurzen Reaktionszeiten, die bei der Fällung aus Lösung nicht zugänglich sind.

Nach 30 Sekunden haben sich in allen Fällen geschlossene polykristalline ZnO-Filme gebildet, in denen mit der Röntgenbeugung kein weiterer Stoff nachweisbar ist. Dabei ist die Strom-Zeit-Charakteristik zunächst von der Diffusion der Nitrationen zur Elektrode dominiert, mit Überschreiten der kritischen Konzentration an Hydroxylionen, die bei der Reduktion des Nitrats entstehen, setzt die Kristallisation ein und beschleunigt die Elektrodenreaktion. Bereits nach kurzer Zeit stellt sich daher die Stromdichte auf einen nahezu konstanten Wert ein und das System befindet sich in einem quasi-stationären Zustand, d.h. das Wachstum erfolgt linear. Polymere üben einen drastischen Einfluß auf die Morphologie der Filme aus, indem sie die *Wachstumsart* der Kristallite verändern, was man nach Abzug des Diffusionsanteils der Stromdichte, aus der verbleibenden Kurve abliest, wenn man sie durch eine Avrami-Kinetik anpaßt. So ermittelt man, daß die Kristallite in Gegenwart der Polymere mit Methacrylsäuregruppen kugelartiges Wachstum zeigen, während -sind

Sulfonsäuregruppen zugegen- plättchenartige Kristallite wachsen. Ohne Polymerzusatz schließlich wachsen Säulen entlang nur einer Richtung. Diese Ergebnisse, vor allem im Fall der sulfonsäuregruppenhaltigen Polymere und der Abscheidungen ohne Polymer decken sich sehr gut mit Beobachtungen, die man bei der morphologischen Analyse mittels REM- macht.

Zinkoxid wurde aus wässriger Lösung in Gegenwart von oberflächenmodifizierten Latices gefällt, in denen Magnetit verkapselt war und die per Miniemulsionspolymerisation hergestellt wurden.

Sie beeinflussen mit steigendem Magnetitgehalt das Kristallwachstum in zunehmendem Maße. Die Seitenflächen der Kristalle können nicht mehr wie üblich glatt ausgebildet werden, sondern sind stark zerklüftet, während die Basalflächen unbeeinflusst bleiben. Die Latices werden in den Zinkoxidkristall eingebaut und können somit als carrier für das Magnetit genutzt werden. Nach der thermischen Behandlung der Pulver ordnen sich die Kristalle in Ketten an, was als eindeutiger Beweis für das erfolgreiche Einbringen des Magnetits gewertet werden kann.

8. Experimenteller Teil

8.1 Chemikalien

Für alle Experimente dieser Arbeit wurde grundsätzlich hochreines Wasser (Milli-Q ultra high quality (UHQ) Wasser; $\rho > 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) verwendet.

Falls nicht anders angegeben wurden alle Chemikalien in höchstmöglicher Qualität von der Firma Aldrich erworben und wie bezogen eingesetzt.

Für die Silanisierungen sowie für das Aufdampfen der Goldfilme wurden 15'' Silicium-Wafer in der (100)-Orientierung der Firma SilChem verwendet, und die Silane wurden von der Firma ABCR bezogen. Lutensol AT 50 ist ein Produkt der BASF AG.

Im Ian Wark Research Institute wurden folgende Chemikalien verwendet:

Aceton und Ethanol (Reinheit je $> 99.5\%$) der Firma APS (Aust.), Toluol ($> 99.5\%$), KOH ($> 95\%$) und Zinknitrat ($> 98\%$) von Chem Supply (Aust.) sowie HMT ($> 99.5\%$) der Firma FISONs (Aust.).

Es wurde eine Zinknitrat Stammlösung angesetzt, die vor Gebrauch gefiltert und entsprechend verdünnt wurde.

8.2 Präparation und Charakterisierung von modifizierten Oberflächen

8.2.1 Herstellung der funktionalisierten SAMs auf Gold

Diese Oberflächen wurden größtenteils von Herrn Craig Priest, IWRI, Adelaide hergestellt. Dabei wurde folgendermaßen vorgegangen:

Auf Silicium Wafer wird eine Goldschicht von 50 nm Dicke auf eine Haftvermittlerschicht von 2 nm Chrom aufgedampft. Die Wafer werden in 2x1 cm große Rechtecke geschnitten und diese zunächst im CO_2 -Strom (snow jet gun) von Schnittresten und Staub befreit. Anschließend werden weitere grobe

Verunreinigungen durch Spülen mit UHQ-Wasser entfernt und organische Verschmutzungen durch 5-minütige Behandlung in Ethanol im Ultraschallbad beseitigt. Die abschließende Reinigung erfolgt für 45 Sekunden im plasma cleaner. Von dort wird das Substrat direkt für 2 Stunden in eine 1 mM Lösung von 11-Mercaptoundekansäure in Ethanol gestellt, die zuvor zur vollständigen Lösung 1 Minute im Ultraschallbad behandelt wurde. Der Wafer wird anschließend 1 Minute in Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, nochmals mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Es folgt die Bemusterung durch UV-Licht der Wellenlänge 300 nm durch eine Maske; die Expositionszeit beträgt 6 Stunden, der Abstand zwischen dem monochromatischen Ausgang und dem Substrat 2.5 cm. Es wird erneut mit Ethanol gespült und im Stickstoffstrom getrocknet, bevor es zur Abscheidung des zweiten Thiols für 45 Minuten in eine 1 mM Lösung von 1H,1H,2H,2H-1-Mercaptoperfluorodekan gebracht wird, die vorher zur vollständigen Lösung 5 Minuten im Ultraschallbad behandelt wurde. Die abschließende Reinigung erfolgt durch zweimaliges Waschen mit jeweils frischem Ethanol, dann mit Wasser und Trocknung im Stickstoffstrom. Die Lagerung bis zur weiteren Verwendung erfolgt in sorgfältig gespülten und staubdicht verschließbaren Gläschen.

8.2.2 Silanisierung von Silicium Wafern mit funktionalisierten Silanen

Alle Silanisierungen wurden in einem Reinraum (class 100) durchgeführt. Es wurden grundsätzlich Glasgefäße benutzt.

8.2.2.1 Reinigung/Aktivierung der Silicium Wafer

(100)-Silicium Wafer werden in 2x1 cm große Rechtecke geschnitten und diese zunächst im CO₂-Strom (snow jet gun) von Schnittresten und Staub befreit. Anschließend werden weitere grobe Verunreinigungen durch Spülen mit UHQ-Wasser entfernt und organische Verschmutzungen durch 5-minütige Behandlung in Ethanol im Ultraschallbad beseitigt. Eine weitere Oberflächenreinigung erfolgt für 30 Sekunden im plasma cleaner. Der nächste Reinigungsschritt dient gleichzeitig der Aktivierung der Oberfläche, die Wafer werden 30 Sekunden in 15 %ige (w/w) KOH

getaucht, anschließend intensiv mit UHQ-Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Silanisierungen erfolgen unmittelbar nach der Reinigungsprozedur.

8.2.2.2 Silanisierung mit 1H,1H,2H,2H,-perfluorodecyltriethoxysilan (PFDTES)

Zur Aufbringung dieses Silans auf Si-Wafer existieren verschiedene Methoden, die je nach weiterer Behandlung für unsere Zwecke unterschiedlich geeignet sind. Die Methode nach Brook (s.u.) verbietet sich z.B. im ersten Musterungsschritt, da das Lösungsmittel Aceton den Photolack löst.

Methode nach Brook^[Bro02]:

Sofort nach der Reinigung wird der Wafer in eine 4 %ige Lösung des Silans (PFDTES) in Aceton gestellt, die 10 Stunden am Rückfluß gehalten wird. Zur Reinigung von physisorbiertem Material wird er kurz mit Aceton gespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Danach erfolgt ein Tempersschritt (1 Stunde bei 120 °C) zur Verstärkung der vertikalen Polymerisation und der Chemisorption auf dem Wafer. Anschließend wird dieser zweimal 5 Minuten in jeweils frischem Aceton im Ultraschallbad gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Methode nach Xiao^[Xia95] bzw. Krüger^[Krü01]

Eine Lösung aus 0.2 g PFDTES, 24 ml THF und 0.2 g 1 N HCl wird 72 Stunden gerührt und durch einen 0.2 µm Filter gegeben. Vom Filtrat werden 4 ml mit Cyclohexan auf 50 ml aufgefüllt. Der Wafer wird unmittelbar nach der Reinigung 20 Minuten senkrecht in die Reaktionslösung getaucht. Nach kurzem Spülen mit Cyclohexan wird er 1 Stunde lang bei 150°C getempert, durch zweimaliges Waschen in jeweils frischem Cyclohexan 5 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet.

8.2.2.3 Silanisierung mit n-Decyltriethoxysilan (nDTES)

Eine Lösung von 0.1 g nDTES und 9.9 g Toluol werden 20 Sekunden im Ultraschallbad beschallt und der Wafer 3 Stunden senkrecht eingetaucht. Nach kurzem Spülen mit Toluol wird er 1 Stunde lang bei 120°C getempert, durch zweimaliges Waschen in jeweils frischem Toluol 5 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet.

8.2.2.4 Silanisierung mit Mercaptopropyltriethoxysilan (MPTES)

Zur Auftragung dieses Silans wurden ebenfalls zwei unterschiedliche Methoden angewandt, eine aus organischer und eine aus saurer wässriger Lösung:

Abscheidung aus organischer Lösung:^[Sen02]

Eine Lösung aus 0.1 g MPTES und 19.9 g Toluol (= 0.5 %) wird 20 Sekunden im Ultraschallbad beschallt und der frisch gereinigte Wafer 15 Minuten senkrecht eingetaucht. Er wird dann kurz mit Toluol gespült, 1 Stunde lang bei 120°C getempert, durch zweimaliges Waschen in jeweils frischem Toluol 5 Minuten im Ultraschallbad gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet.

Abscheidung aus wässriger Lösung^[Gau96]

Eine Mischung aus 13.03 g Aceton, 3.4 g Wasser, 0.8 g 0.1 N HCl und 0.143 g MPTES werden zur Prähydrolyse 20 Minuten gerührt. Sodann wird der frisch gereinigte Wafer für 30 Minuten senkrecht in die Lösung gestellt, jeweils kurz mit Aceton und Ethanol gespült und 1 Stunde bei 120 °C getempert. Die endgültige Reinigung erfolgt zweimal 5 Minuten in jeweils frischem Aceton im Ultraschallbad. Der Träger wird abschließend im Stickstoffstrom getrocknet.

8.2.3 Herstellung der TiO₂-Oberflächen

Silicium Wafer werden mit einer 100 nm dicken Schicht von TiO₂ durch Sputtern im Vakuum beschichtet und auf 2x1 cm zugeschnitten und diese zunächst im CO₂-Strom von Schnittresten und Staub befreit. Anschließend werden weitere grobe Verunreinigungen durch Spülen mit UHQ-Wasser entfernt und der Wafer für 30 Sekunden in 30 %ige KOH getaucht. Nach intensivem Spülen mit Wasser wird er im Stickstoffstrom getrocknet.

8.2.4 Herstellung der Goldelektroden für die elektrolytisch induzierte Kristallisation

Auf Objektträger wird mit Hilfe einer Maske eine 1 cm² große Goldelektrode von 50 nm Dicke mit Zuleitung aufgedampft. Als Haftvermittler zwischen Glas und Gold dient eine vorher aufgedampfte 2 nm dicke Chromschicht. Die Objektträger werden zuvor in Hellmanex[®] - Lösung gereinigt und mit Methanol gespült.

8.2.5 Synthese des Kammpolymers P[MAS-c-(MA-PEO)]

Methacrylsäure und Makromonomer (Polyethylenoxidmethacrylat) werden eingewogen und im Rundkolben in destilliertem H₂O gelöst (ca. 75 ml pro 50 mMol Gesamtmole Methacrylsäure und Makromonomer);

Mercaptoethanol und Kaliumperoxodisulfat (je 5% der Gesamtmole) werden zugegeben.

Dann wird 1h unter Rühren argoniert (Argon sprudelt durch die Lösung), dabei ist die Kolbenöffnung mit Zellstoff locker verschlossen. Anschließend wird der Kolben verschlossen und 24h bei 45°C gerührt.

Die Lösung wird abkühlen gelassen, dann wird 2 Tage dialysiert und schließlich 2 Tage gefriergetrocknet. Das während der Reaktion ausgefallene Produkt wird vor der Gefrierdrying abfiltriert (Saugflasche) und im Trockenschrank getrocknet.

8.3 Synthese der magnetithaltigen oberflächenmodifizierten Latices^[Landf]

8.3.1 Herstellung der Magnetitsuspension („LRMAG201201“)

Die Magnetitsuspensionen wurden von Frau Liliana Ramirez am Max-Planck-Institut für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm hergestellt. Diese Synthese ist detailliert in Quelle [Lan03] beschrieben.

8.3.2 Herstellung der Miniemulsion („MESDS1“)

Die „Ölphase“ aus 3 g Styrol, 125 mg Hexadekan und 50 mg des Starters „V59“ (2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) sowie die „Wasserphase“ aus 36 mg Natriumdodecylsulfat (SDS) in 12 g Wasser werden getrennt angesetzt, dann in einem 50 ml Becherglas vereinigt und mit einem Magnetrührer auf höchster Stufe gerührt (voremulgiert). Zur Ausbildung der Miniemulsion wird im Eisbad 2 Minuten mit 90 % Intensität ultrabeschallt.

8.3.3 Latexsynthese

DPMag1 (Styrol:Magnetit=1:1)

5 ml LRMAG201201 (=0.58 g Fe_3O_4) werden mit 2,9 g MESDS1 (=0.58 g Styrol) vermischt und 3x1 Minute bei 50% Intensität beschallt. Im Rotationsofen wird 24 Stunden bei 85°C polymerisiert, wobei nach einer halben Stunde 29 mg Acrylsäure zugegeben werden.

DPMag2 (Styrol:Magnetit=1:3)

10 ml LRMAG201201 (1.16 g Fe_3O_4) werden mit 1.9 g MESDS1 (=0.38 g Styrol) vermischt und 3x1 Minute bei 50% Intensität beschallt. Im Rotationsofen wird 24 Stunden bei 85°C polymerisiert, wobei nach einer halben Stunde 19 mg Acrylsäure zugegeben werden.

DPMag3 (Styrol:Magnetit=3:1)

5 ml LRMAG201201 (0.58 g Fe₃O₄) werden mit 8.7g MESDS1 (=1.74 g Styrol) vermischt und 3x1 Minute bei 50 % Intensität beschallt. Im Rotationsofen wird 24 Stunden unter ständigem Drehen der Proben bei 85°C polymerisiert, wobei nach einer halben Stunde 87 mg Acrylsäure zugegeben werden.

8.3.4 Dialyse der Latices

Zur Abtrennung von Monomeren und zum Austausch des SDS' (Kap. 6.1) gegen das nicht-ionische Tensid Lutensol[®] werden die Latexemulsionen in Biomax-Zentrifugenfiltern (Ausschlußgröße: 50.000) dialysiert. Dazu müssen die Emulsionen durch Verdünnen mit Wasser zunächst auf einen Feststoffgehalt von 4-5 % gebracht werden.

DPMag1

4.3 g Latex werden auf 2 Biomax-Filter verteilt und jeweils 5 ml einer Lösung von 22 mg Lutensol[®] in 10 g Wasser zugegeben. Es wird mit 1600 U/Min. so lange zentrifugiert, bis das Wasser durchgelaufen ist, dann noch jeweils zweimal mit 5 ml Wasser gewaschen, d.h. wieder mit 1600 U/Min. zentrifugiert, so daß am Ende ungefähr die gleiche Menge an Latexemulsion vorhanden ist.

DPMag2

8.0 g Latex werden auf 2 Biomax-Filter verteilt und jeweils 7.5 ml einer Lösung von 38 mg Lutensol[®] in 15 g Wasser zugegeben. Es wird mit 2500 U/Min. so lange zentrifugiert, bis das Wasser durchgelaufen ist, dann noch jeweils zweimal mit 10 ml Wasser gewaschen, d.h. wieder mit 2500 U/Min. zentrifugiert, so daß am Ende ungefähr die gleiche Menge an Latexemulsion vorhanden ist.

DPMag3

8.0 g Latex werden auf 4 Biomax-Filter verteilt und jeweils 10 ml einer Lösung von 77 mg Lutensol[®] in 40 g Wasser zugegeben. Es wird mit 2500 U/Min. so lange zentrifugiert, bis das Wasser durchgelaufen ist, dann noch jeweils zweimal mit 10 ml

Wasser gewaschen, d.h. wieder mit 2500 U/Min. zentrifugiert, so daß am Ende ungefähr die gleiche Menge an Latexemulsion vorhanden ist.

8.4 Durchführung der Kristallisationen

8.4.1 Kristallisation auf den modifizierten Oberflächen

50 ml einer 2 mM Lösung von $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ werden mit 40 ml Wasser verdünnt und auf 80 °C erhitzt. Anschließend wird 2 Minuten am Vakuum entgast und 10 ml einer 0.01 molaren HMT-Lösung zugegeben und kurz verrührt. Nach erneuter Temperatureinstellung wird der Wafer senkrecht in die Lösung gehängt und dort ohne weiteres Rühren 90 Minuten belassen. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Entfernen des Wafers aus der Lösung. Er wird dann vorsichtig mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

8.4.2 Elektrolytisch induzierte Kristallisation auf Goldelektroden

Reinigung der Elektroden

Unmittelbar vor der Kristallisation werden die Goldelektroden je 10 Minuten in Wasser und in Aceton im Ultraschallbad gereinigt und im Stickstoffstrom getrocknet. Die Zinkelektrode (Gegenelektrode, Anode) wird vor jeder Kristallisation 5 Sekunden in verdünnter Salpetersäure gereinigt, mit Wasser abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

Durchführung der Kristallisationen

80 ml einer 0.1 molaren $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ werden im temperierbaren Reaktor auf 80 °C erhitzt. Gegebenenfalls werden dann 80 mg (entsprechen 1000 ppm = 1 ‰) des jeweiligen Polymers zugegeben und kurz verrührt. Dann werden die Elektroden,

gehalten vom Deckel des Reaktors, eingehängt und der Strom computergesteuert für die entsprechende Zeit (0.5 Sekunden bis 10 Minuten) eingeschaltet. Nach Ende der Reaktion wird die Elektrode so schnell wie möglich aus der Reaktionslösung entfernt, vorsichtig mit Wasser gespült und im Stickstoffstrom getrocknet.

8.4.3 Kristallisation in Gegenwart von magnetithaltigen oberflächenmodifizierten Latices^[Jen01]

50 ml einer 0.03 molaren $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung werden mit *der* Menge der jeweiligen Latexdispersion versetzt, die, unter Berücksichtigung des Feststoffgehalts des Latex', eine Konzentration desselben (bezogen auf das Gesamtvolumen von 100 ml) von 300 ppm bzw. 3000 ppm ergibt. Die Lösung wird mit Wasser auf 92.5 ml aufgefüllt und unter Rühren (KPG-Rührer) auf 80 °C erhitzt. Dann werden 7.5 ml einer 2 molaren HMT-Lösung hinzugegeben, und es wird 90 Minuten kristallisiert. Die Reaktion wird durch Kühlen des Reaktionskolbens im Eisbad abgebrochen und das Produkt durch Zentrifugation (10 Minuten bei 4000 U/Min) gewonnen. Anschließend wird es zweimal in Wasser und einmal in Ethanol gewaschen und jeweils wieder abzentrifugiert. Abschließend wird es 1 Tag im Trockenschrank getrocknet.

8.5 Analysenmethoden und Geräte

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Die **rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen** wurden mit einem Gerät des Typs LEO 1530 Gemini gemacht. Etwas Pulver wurde dazu direkt auf einen Kohlenstoff-Leittab aufgestreut und unbedampft aufgenommen. Proben auf festen Substraten wurden auf die erforderliche Größe zugeschnitten und direkt auf ihren jeweiligen Trägern analysiert. Zur Größenbestimmung der Teilchen wurde die Bildauswertungssoftware „Analysis“ der Firma SIS benutzt.

Für die **Röntgendiffraktometrie** wurde zum einen ein Phillips PW 1820 $\theta/2\theta$ -Diffraktometer mit Sekundärmonochromator (Cu-K α_1 , Cu-K α_2) benutzt. Der Meßbereich lag zwischen 5° und 90° bei einer Winkelgeschwindigkeit von 0,02°/10 s. Die **thermogravimetrischen Analysen** wurden an einer Mettler TG 50 Thermobalance Station durchgeführt und mit der STAR[®]-Software derselben Firma ausgewertet. Der Temperaturbereich lag zwischen 35 °C und 900 °C bei einer Heizrate von 10 K/min in einer O₂-Atmosphäre. Die Proben wurden vor der Analyse nochmal mindestens einen Tag im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

Transmissionselektronenmikroskopie: Philips CM12 mit LaB6 Kathode, 120 kV Beschleunigungsspannung, und Kipp- oder Rotations-Kipphalter und JEOL 4000EX mit LaB6 Kathode, 400 kV Beschleunigungsspannung und Gatan 673 Slow Scan CCD Kamera. Datenregistrierung erfolgte auf fotografischen Film Ilford PanF (CM12) bzw. mit der CCD-Kamera (JEOL).

Das Aufdampfen der Gold- und Chromfilme erfolgte in einer **Aufdampfanlage** vom Typ BAE 250 der Firma Balzers.

Ian Wark Research Institute, Adelaide

Das AFM Nanoscope III stammt von Digital Instruments und wurde ausschließlich im tapping mode mit NCH-50 Spitzen von Nanosensors betrieben. Das REM war ein CamScan 44 Feldemissionsgerät, das XPS ein Physical Electronic (PHI) 5600ESCA System. Beim plasma cleaner handelte es sich um ein Gerät von Harrick: PDC 32G (60W), und das Wasser wurde von einem ELGASTAT UHQPS gereinigt.

9. Literatur

- [AdA90] A. W. Adamson, **Physical Chemistry of Surfaces** Fifth Edition, Wiley&Sons, New York, 1990.
- [Aiz99] J. Aizenberg, A. J. Black, G. M. Whitesides, **Nature**, 1999, 398: 495-498.
- [Aiz00a] J. Aizenberg, **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 2000: 3963-3968.
- [Aiz00b] J. Aizenberg, **J. Cryst. Growth**, 2000, (211): 143-148.
- [Aiz03] J. Aizenberg, D. A. Muller, J. L. Grazul, D. R. Hamann, **Science**, 2003, 299: 1205.
- [AKB03] <http://www.mpip-mainz.mpg.de/documents/akbu/index.html>.
- [Atk98] P. W. Atkins, **Physical Chemistry**, Sixth Edition, VCH-Verlag, Weinheim, 1998, 1998.
- [Bai89] C.D. Bain, G.M. Whitesides, **Adv. Mat.**, 1989, 4, 110-116.
- [Ban96] R. Banga, J. Yarwood, A. M. Morgan, B. Evans, J. Kells, **Thin Solid Films**, 1996, (284-285): 261-266.
- [Bar00] Y. Barness, O. Gershevit, M. Sekar, C. N. Sukenik, **Langmuir**, 2000, 16, (1): 247-251.
- [Bar99] M. Bartz, J. K  ther, G. Nelles, N. Weber, R. Seshadri, W. Tremel, **J. Mater. Chem.**, 1999, 9, (5): 1121.
- [Bau99] P. Baum, **Dissertation** Johannes Gutenberg Universität Mainz, 1999.
- [Boh95] J. Bohm, **Realstruktur von Kristallen**, E. Schweizerbat'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1995.
- [Bro02] M. A. Brook, Mc MasterUniversity, Hamilton, interne Kommunikation, 2002.
- [Bur49] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, **Nature**, 1949, (163): 398.
- [Cal96] P. Calvert, P. Rieke, **Chem. Mater.**, 1996, 8, (8): 1715-1727.
- [Che84] A. A. Chernov, in **"Modern Crystallography III"**, Springer, Berlin, 1984.
- [C  l98] H. Cölfen, M. Antonietti, **Langmuir**, 1998, 14, (3): 582-589.
- [C  l01] H. Cölfen, L. Qi, **Chem. Eur. J.**, 2001, 7, (1): 106-116.
- [Dlo01] L. Dloczik, R. Engelhardt, K. Ernst, S. Fiechter, I. Sieber, R. K  nenkamp, **Appl. Phys. Lett.**, 2001, 78, (23): 3687-3689.
- [D  r94] H.-D. Dörfler, **Grenzflächen - und Kolloidchemie**, VCH-Verlag, Weinheim, 1994.
- [Duc97] J. Duchet, B. Chabert, J. P. Chapel, J. F. Gérard, J. M. Chovelon, N. Jaffrezic-Renault, **Langmuir**, 1997, 13, (8): 2271-2278.
- [Fad00] A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, **Langmuir**, 2000, 16, (18): 7268-7274.
- [Fai99] R. W. P. Fairbank, M. J. Wirth, J. **Chromatogr. A**, 1999, (830): 285-291.
- [Fli00] S. Flink, F. C. J. M. v. Veggel, D. N. Reinhoudt, **Adv. Mater.**, 2000, 12, (18): 1315-1328.
- [Gau96] S. Gauthier, J. P. Aim  , T. Bouhacina, A. J. Attias, B. Desbat, **Langmuir**, 1996, 12, (21): 5126-5137.
- [Geb91] H. Gebelein, **Alchemie**, Diederichs, München, 1991: 49.
- [Gel00] Gelest, **ABCR Katalog**, 2000.
- [Ger55] H. Gerischer, W. Vielstich, **Z. phys. Chem.**, 1955, 3, (32).
- [Gib31] J. W. Gibbs, **The Collected Works of J.W. Gibbs**, Longmans, New York, 1931: 315.
- [Gos91] C. A. Goss, D. H. Charych, M. Majda, **Anal. Chem.**, 1991, 63, (1): 85-88.
- [Gow98] L. A. Gower, D. A. Tirrell, **J. Cryst. Growth**, 1998, (191): 153.
- [GuZ99] Z. H. Gu, T. Z. Fahidy, **J. Electrochem. Soc.**, 1999, (146 (1)): 156-159.
- [HVII] C. H. Hamann, W. Vielstich, **Elektrochemie II**, Physik-Verlag, 1981.
- [HVI] C. H. Hamann, W. Vielstich, **Elektrochemie I**, 2.Auflage, Physik-Verlag, 1985.
- [Han75] N. B. Hannay, **Treatise on solid state chemistry**, Volume 5, Changes of state, Plenum Press, New York, 1975.
- [Hey94] B. R. Heywood, S. Mann, **Adv. Mater.**, 1994, 1, (6).
- [Hof02] R. Hoffmann, T. Fuchs, T. P. Niesen, J. Bill, F. Aldinger, Vorabdruck, eingereicht bei **Langmuir**, 2002.
- [Hol85] A. F. Hollemann, E. Wiberg, **Lehrbuch der Anorganischen Chemie**, Walter de Gruyter, Berlin, 1985, 91.-100. Auflage.
- [Hua94] J. Huang, D.A. Dahlgren, J. C. Hemminger, **Langmuir**, 1994, 10, (3): 626-628.
- [Iza96] M. Izaki, T. Omi, **Appl. Phys. Lett.**, 1996, 68, (17).
- [Iza97] M. Izaki, D. Lincot, **J. Electrochem. Soc.**, 1997, (144).
- [Iza00] M. Izaki, J. Katayama, **J. Electrochem. Soc.**, 2000, (147 (1)): 210-213.
- [Jen01] G. Jentzsch, <http://www.mpip-mainz.mpg.de/~jentzsch>, Interne Kommunikation, 2001.
- [Jon03] U. Jonas, http://www.mpip-mainz.mpg.de/~jonas/Master_Surf_Chem/index_surf_chem.html.

- [Kle77] W. Kleber, **Einführung in die Kristallographie**, VEB Verlag Technik, Berlin, 1977.
- [Kop89] K. Kopitzki, **Einführung in die Festkörperphysik**, B.G. Teubner, 1989, (54).
- [Kra88] G. Krampitz, G. Graser, **Angew. Chem.**, 1988, (100): 1181.
- [Krü01] C. Krüger, **Dissertation**, Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2001.
- [Kru02] R. Krupke, S. Malik, H.B. Weber, O. Hampe, M.M. Kappes, H. v. Löhneysen, **Nano Lett.**, 2002, (2), 10, 1161-1164.
- [Küt98] J. Küther, W. Tremel, **Thin Solid Films**, 1998, (327–329): 554–558.
- [Lac99] R. Lacmann, A. Herden, C. Mayer, **Chem. Eng. Technol.**, 1999, 22, (4).
- [Landf] K. Landfester, <http://www.mpikg-golm.mpg.de/kc/landfester/>.
- [Lau02] D. E. Laughlin, <http://neon.memscmu.edu/Laughlin>.
- [Lev98] Y. Levi, S. Albeck, A. Brack, S. Weiner, L. Addadi, **Chem. Eur. J.**, 1998, 3, (4): 389-396.
- [LiW99] W.-J. Li, E.-W. Shi, W.-Z. Zhong, Z.-W. Yin, **J. Cryst. Growth**, 1999: 186-196.
- [Liu01] R. Liu, A. A. Vertegel, E. W. Bohannon, T. A. Sorenson, J. A. Switzer, **Chem. Mater.**, 2001, 13, (2): 508-512.
- [Mah95] F. S. Mahmood, R. D. Gould, A. K. Hassan, H. M. Salih, **Thin Solid Films**, 1995, (270): 376.
- [Mak98] S. A. Makohliso, L. Giovannardi, D. Leonard, H. J. Mathieu, M. Ilegems, P. Aebischer, **Biosens. Bioelectron.**, 1998, 13: 1227-1235.
- [Man88] S. Mann, **Nature**, 1988, (332): 119.
- [Man95] S. Mann, **J. Mater. Chem.**, 1995, 5, (7): 935-946.
- [Man00] S. Mann, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 2000, (39): 3392-3406.
- [Mar97] J. M. Marentette, J. Norwig, E. Stöckelmann, W. H. Meyer, G. Wegner, **Adv. Mater.**, 1997, 9, (8).
- [Mul01] J.W. Mullin, **Crystallization**, Butterworth-Heinemann, Oxford, Fourth Edition, 2001.
- [Nak01] K. Naka, Y. Chujo, **Chem. Mater.**, 2001, 13, (10): 3245.
- [Nor98] J. Norwig, W. H. Meyer, G. Wegner, **Chem. Mater.**, 1998, 10, (2): 460-463.
- [Nov95] I. Novontny, P. Sutta, F. Mika, V. Tvarozek, in: **Proceedings of the International Conference on Microelectronics**, Vol.1, S.6, IEEE, Piscataway, NJ, 1995.
- [Nyf98] R. M. Nyffenegger, B. C. M. Shaaban, S. Gorer, G. Erley, R. M. Penner, **Chem. Mater.**, 1998, 10, (4): 1120-1129.
- [Nyv85] J. Nyvlt, O. Sohnel, M. Broul, **The kinetics of industrial crystallization**, Elsevier, Amsterdam, 1985.
- [Ost97] W. Ostwald, **Zentralblatt der Physikalischen Chemie**, 1897, (22): 289.
- [Pal99] D. Palms, **Staatsexamensarbeit**, Johannes Gutenberg Universität, Mainz, 1999.
- [Pau99] T. Pauporté, D. Lincot, **Appl. Phys. Lett.**, 1999, 75, (24): 3817-3819.
- [Pau00] T. Pauporté, D. Lincot, **Electrochim. Acta**, 2000: 3345-3353.
- [Pau01] T. Pauporté, D. Lincot, **J. Electrochem. Soc.**, 2001, 148 (4).
- [Pen02] J. Peng, L. Zhong-Fan, C. Sheng-Min, **Langmuir**, 2002, 18, (11): 4495-4499.
- [Peu96] S. Peulon, D. Lincot, **Adv. Mater.**, 1996, 8, (2): 166-170.
- [Peu98] S. Peulon, D. Lincot, **J. Electrochem. Soc.**, 1998, 145, (3): 864-874.
- [Pop02] K. C. Popat, R.W.Johnson, T. A. Desai, **Surf. Coat. Technol.**, 2002: 253-261.
- [Pri02] C. I. Priest, Ian-Wark-Research-Institut, Adelaide, interne Kommunikation, 2002.
- [Lan03] L. P. Ramirez, K. Landfester, **Macromol. Chem. Phys.**, 2003, 204, (1): 22-31.
- [Uniba] U.-B. REM-Labor, <http://www.unibas.ch/SEM/BildMonat>.
- [Rey63] G. F. Reynolds, in **"Physics and chemistry of the organic solid state"**, D. Fox, M.M. Labes, A. Weissberger (Hrsg.), Interscience Publishers, New York, 1963: 225-235.
- [Rie69] H. M. Rietveld, **Journal of Applied Crystallisation**, 1969, (2): 65.
- [Röm95] Römpp, **Chemie Lexikon** -Version 1.0 Georg Thieme Verlag, 1995.
- [Sai01] N. Saito, H. Haneda, W.-S. Seo, K. Koumoto, **Langmuir**, 2001, 17, (5): 1461-1469.
- [Sai02] N. Saito, H. Haneda, T. Sekiguchi, N. Ohashi, I. Sakaguchi, K. Koumoto, **Adv. Mater.**, 2002, 14, (6): 418-421.
- [Sai03] N. Saito, Y. Wu, K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, **J. Phys. Chem. B**, 2003, 107, (3): 664-667.
- [Sat93] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Miyata, M. Ishii, **Thin Solid Films**, 1993, (236): 14.
- [Sat96] Y. Sato, S. Sato, **Thin Solid Films**, 1996, (281-282): 445.
- [Sch00] D. Schlettwein, T. Oekermann, T. Yoshida, M. Tochimoto, H. Minoura, **J. Electroanal. Chem.**, 2000, (481): 42-51.
- [Sei99] C. Seitz, **Dissertation** Johannes Gutenberg Universität Mainz, 1999.
- [Sen02] J. J. Senkevich, C. J. Mitchell, G.-R. Yang, T.-M. Lu, **Langmuir**, 2002, 18, (5): 1587-1594.

- [Ste99] M. J. Stevens, **Langmuir**, 1999, 15, (8): 2773-2778.
- [Ste02] N. Stevens, C. I. Priest, R. Sedev, J. Ralston, **submitted to Langmuir**, 2002.
- [Str28] I. N. Stranski, **Z. Phys. Chem.**, 1928, (136): 398.
- [Sun02] X. Sun, X. Chen, Y. Li, **J. Cryst. Growth**, 2002, (244): 218-223.
- [Tau00] A. Taubert, **Dissertation** Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2000.
- [Tau02a] A. Taubert, G. Glasser, D. Palms, **Langmuir**, 2002, 18, (11): 4488-4494.
- [Tau02b] A. Taubert, D. Palms, Ö. Weiss, M.-T. Piccini, D. N. Batchelder, **Chem. Mater.**, 2002, 14, (6): 2594-2601.
- [Tau03] A. Taubert, C. Kübel, D. C. Martin, **J. Phys. Chem. B**, 2003, 107, (12): 2660-2666.
- [The00] G. H. A. Therese, P. V. Kamath, **Chem. Mater.**, 2000, 12, (5): 1195-1203.
- [top03] <http://topometrix.com/apps/physci03.htm>.
- [Tri92] C. P. Tripp, M. L. Hair, **Langmuir**, 1992, 8, (8): 1961-1967.
- [Ulm95] A. Ulman, **Characterization of Organic Thin Films**, Butterworth-Heinemann, Boston, 1995
- [Vil89] J. R. Vilche, K. Juttner, W. J. Lorenz, W. Kautek, W. Paatsch, M. H. Dean, U. Stimming, **J. Electrochem. Soc.**, 1989, (136).
- [Vol25] M. Volmer, A. Weber, **Z. Phys. Chem.**, 1925, 119, (277).
- [Vui97] A. Vuin, **Diplomarbeit**, Fachhochschule Fresenius, 1997.
- [Wan98] R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi, T. Watanabe, **Adv. Mater.**, 1998, 10, (2): 135-138.
- [Wan99] R. Wang, N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, **J. Phys. Chem. B.**, 1999, 103, (12): 2188-2194.
- [Wat99] T. Watanabe, A. Nakajimaa, R. Wanga, M. Minabea, S. Koizumia, A. Fujishimab, K. Hashimotoa, **Thin Solid Films**, 1999, (351): 260-263.
- [Wed97] G. Wedler, **Lehrbuch der Physikalischen Chemie**, 4. Aufl., 1997.
- [Weg97] G. Wegner, in: **Modelle und Regulation**, Karl Decker (Hrsg), Verlag Karl Alber, Freiburg / München, 1997: 53-72.
- [Weg00] G. Wegner, P. Baum, M. Müller, J. Norwig, K. Landfester, **Macromolecular Symposia Proc.**, 38th Macromolecular IUPAC-Symposium MACRO 2000 Warschau, 2000.
- [Weg02] G. Wegner, J. Norwig, F. Gröhn, **Schlufbericht zum zum Verbundprojekt "Wirkung supramolekularer Polymerstrukturen auf die Mineralisation aus wässriger Lösung"**, Nr. 03C0294C/8, 2002.
- [Wei97] S. Weiner, L. Addadi, **J. Mater. Chem.**, 1997, 7, (5): 689-702.
- [Wöl99] C. Wöll, <http://www.pc.ruhr-uni-bochum.de/deutsch/rubin.pdf>.
- [Xia95] X.-D. Xiao, G.-Y. Liu, D. H. Charych, M. Salmeron, **Langmuir**, 1995, 11, (5): 1600-1604.
- [Yam98] C. M. Yam, S. S. Y. Tong, A. K. Kakkar, **Langmuir**, 1998, 14, (24): 6941-6947.
- [Yos99] T. Yoshida, M. Tochimoto, D. Schlettwein, D. Wöhrle, T. Sugiura, H. Minoura, **Chem. Mater.**, 1999, 11, (10): 2657-2667.
- [Yos00] T. Yoshida, H. Minoura, **Adv. Mater.**, 2000, 12, (16): 1219-1222.
- [YuS02] S.-H. Yu, H. Cölfen, J. Hartmann, M. Antonietti, **Adv. Funct. Mater.**, 2002, 12, (8).
- [Zha96] X. G. Zhang, **Corrosion and Electrochemistry of Zinc**, Plenum Press, New York, 1996.
- [Zhi02] I. Zhitomirsky, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 2002, (97): 279-317.

10 Abkürzungen und Symbole

% (w/w)	% (weight/weight), Gewichtsprozent
V59	2,2'-Azobis(2'-methylbutyronitril)
T	absolute Temperatur
?	Angström = 10^{-10} m
AFM	Atomic Force Microscope, Rasterkraftmikroskop
N_A	Avogadro-Konstante
k	Boltzmann-Konstante
d.h.	das heißt
ρ	Dichte
DMAB	Dimethylaminboran
GPC	Gel Permeation Chromatography, Gelpermeationschromatographie
Gl(n).	Gleichung(en)
g	Grenzflächenspannung
HMT	Hexamethylenetetramin, Urotropin
KW (f)	Kontaktwinkel (fortschreitend)
KW (r)	Kontaktwinkel (rückschreitend)
G_c	kritische Keimbildungsarbeit
r_c	kritischer Keimbildungsradius
LM	Lichtmikroskop
MA	Methacrylat
MAS	Methacrylsäure
M	Molgewicht
MPTES	Mercaptopropyltrieethoxysilan
nDTES	n-Decyltriethoxysilan
nPTES	n-Propyltriethoxysilan
s	Oberflächenspannung
ppm	parts per million, Anteile pro Million = 0.0001 %
PFDTES	1H,1H,2H,2H,-perfluorodecyltriethoxysilan
Poly-DADMAC	Poly[diallyldimethylammoniumchlorid]
PEL	Polyelektrolyt
PEO	Polyethylenoxid
PMAS	Polymethacrylsäure
PMMA	Polymethylmethacrylat
PS	Polystyrol
PSSS	Polystyrolsulfonsäure
RCA	Royal Chemical Association
REM	Rasterelektronenmikroskop, Rasterelektronenmikroskopie
r.	rechts
S	relative Übersättigung
rms	root mean square, quadratisches Mittel
SAM	self assembled monolayer, sich selbst ausbildende Monolage
s.o.	siehe oben
s.u.	siehe unten
Si	Silicium
SDS	Sodium Dodecylsulfate, Natriumdodecylsulfat
j	Stromdichte
I	Stromstärke, Keimbildungsrate
THF	Tetrahydrofuran

TGA	Thermogravimetric Analysis, Thermogravimetrische Analyse
TEM	Transmissionsmikroskop, Transmissionsmikroskopie
TCS	Trichlorosilan
TES	Triethoxysilan
u.a.	und andere, unter anderem
UHQ	ultra high quality, hochrein
VSS	Vinylsulfonsäure
r_n	Volumendichte
v.l.n.r.	von links nach rechts
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Röntgen-Photoelektronenspektroskopie
XRD	X-Ray Diffraction, Röntgen(pulver)diffraktometrie
M_n	Zahlenmittel des Molgewichts
Z_{Diff}	Zeldovich-Faktor für diffusionsabhängige Systeme

11 Anhang

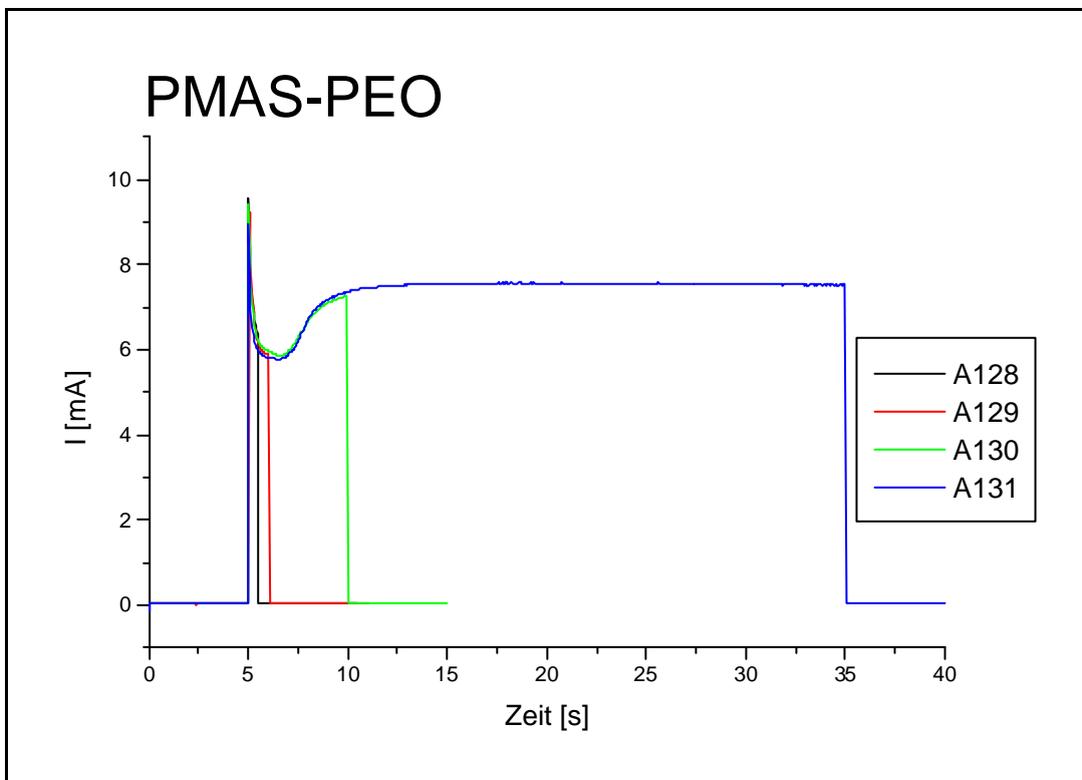
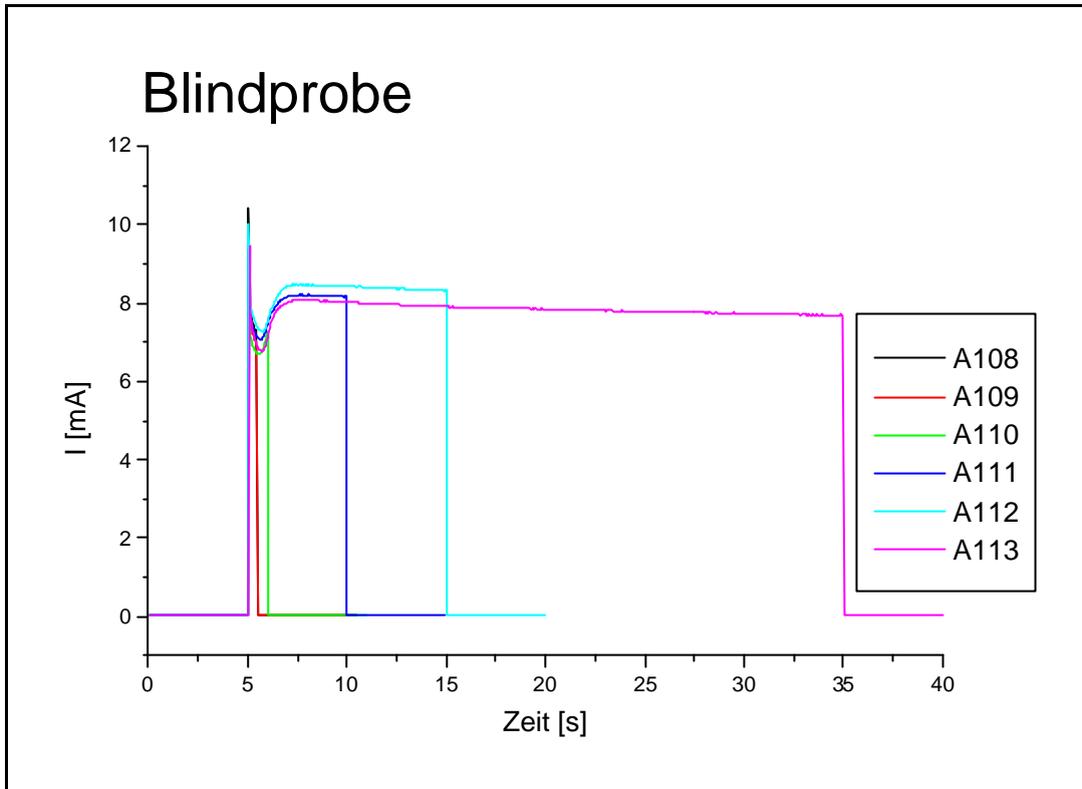
Anhang 1: Ergänzende Daten zu Kapitel 5

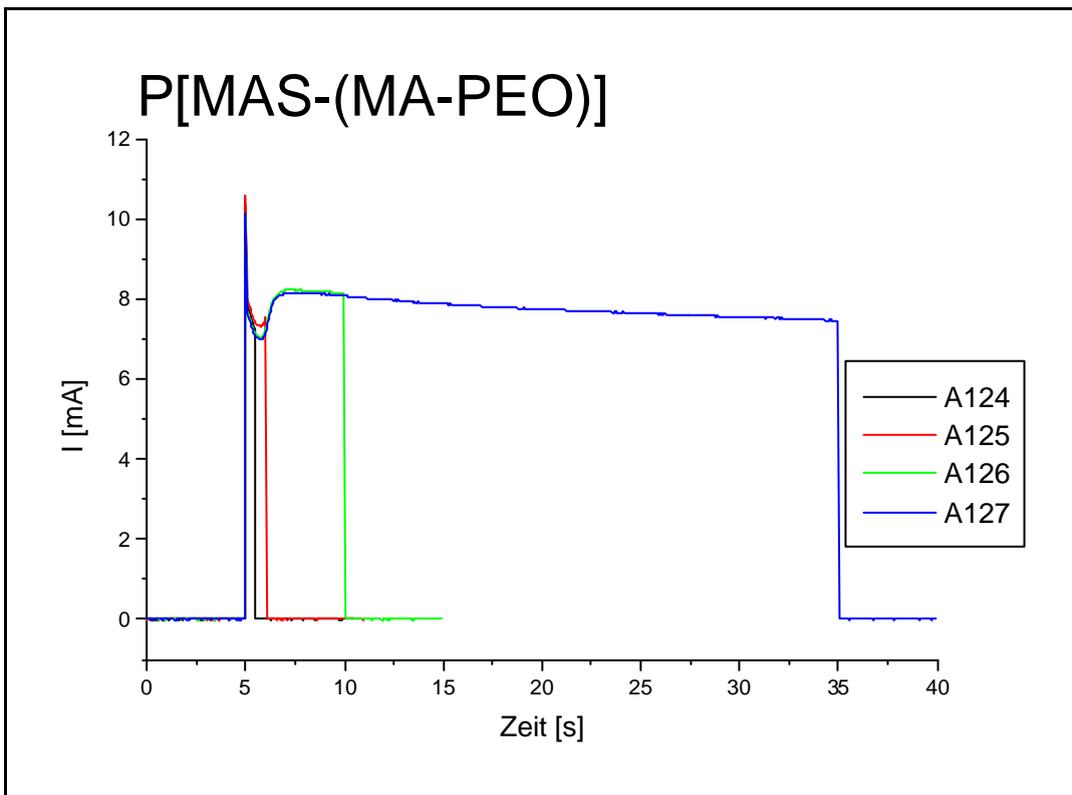
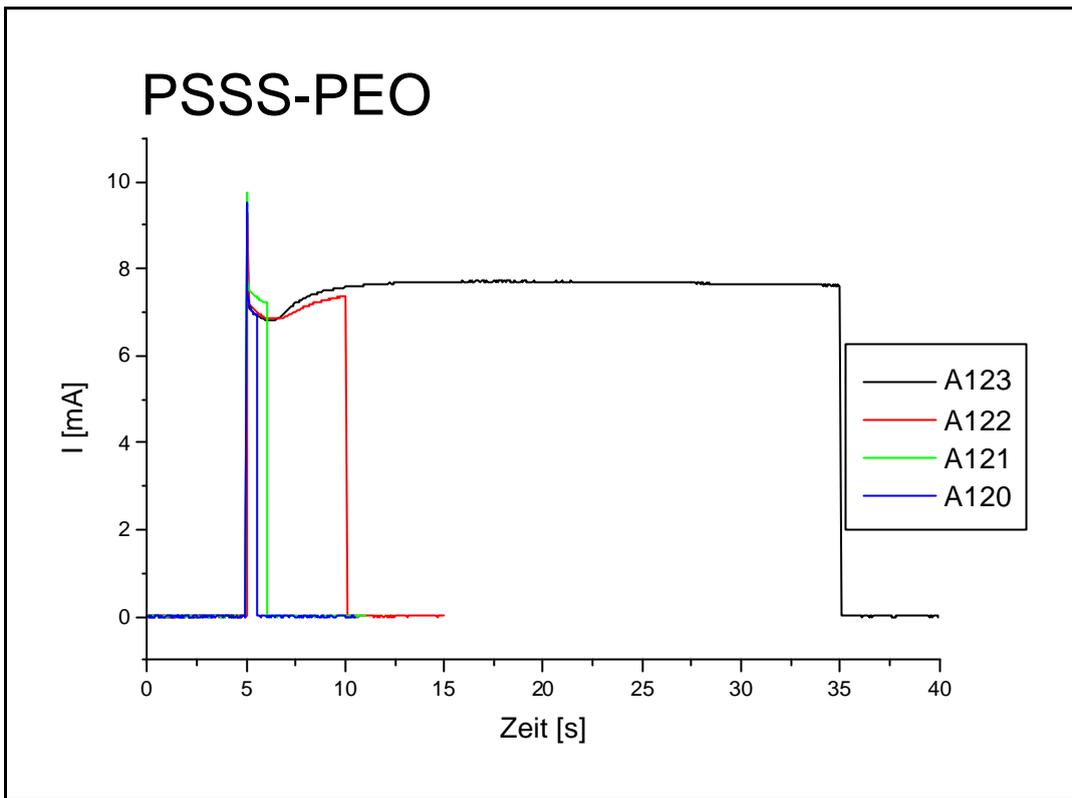
Anhang 2: Lebenslauf

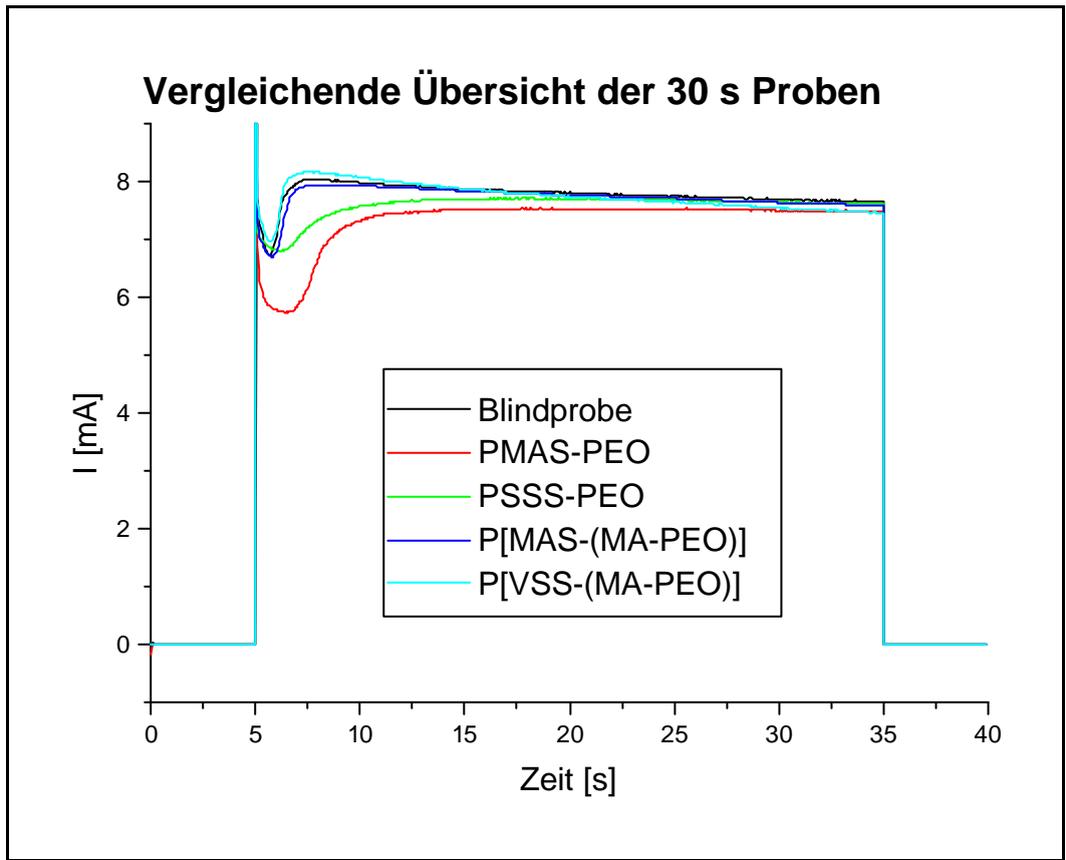
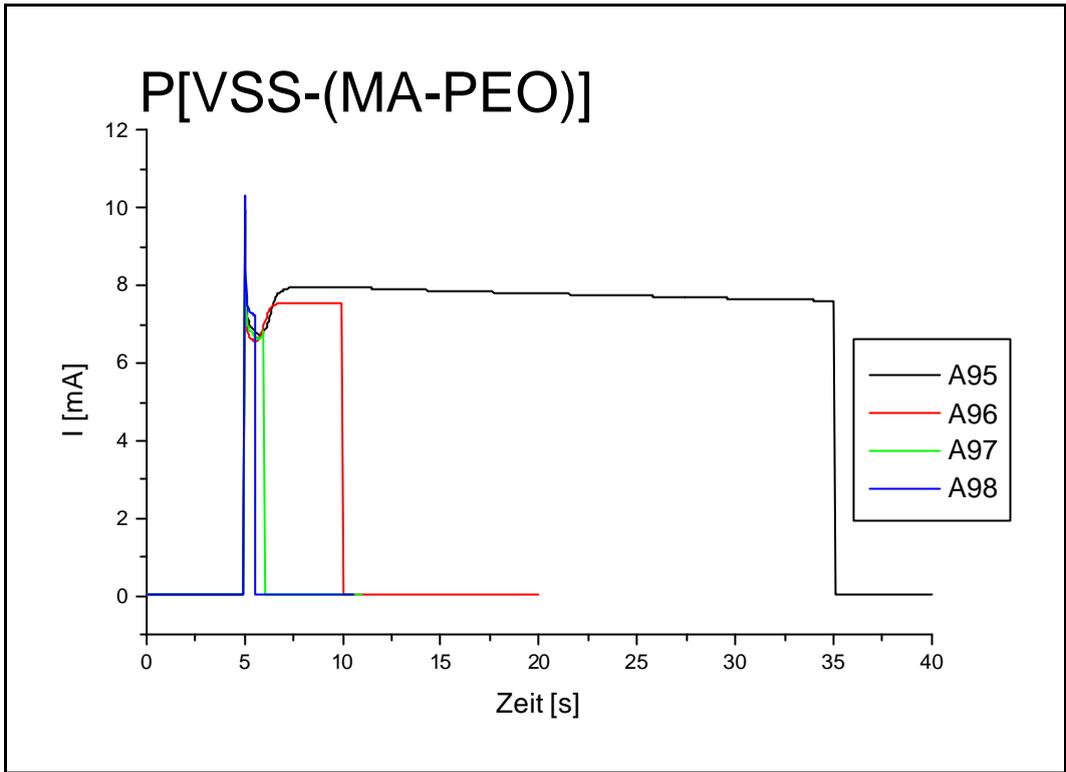
Anhang 3: Kurze Zusammenfassung weiterer Arbeiten

Anhang 1: Ergänzende Daten zu Kapitel 5

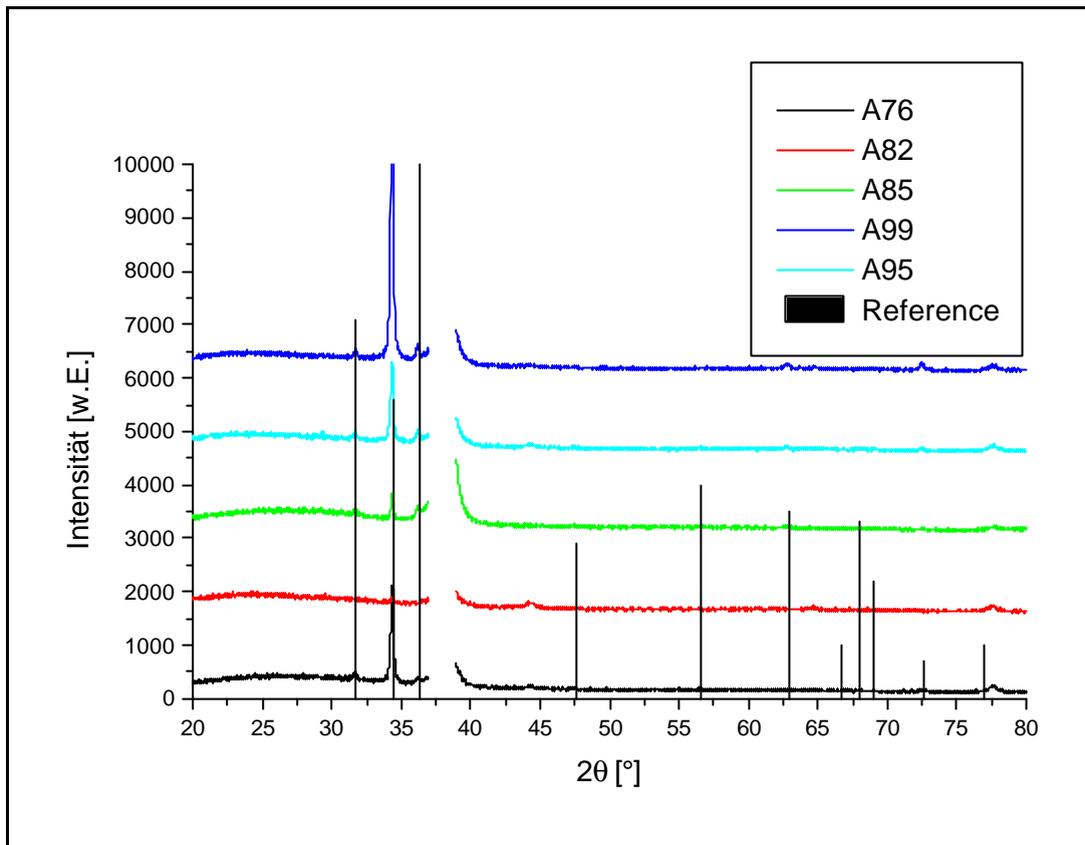
Zeitaufgelöste Strom-Zeit-Kurven für die verschiedenen Proben



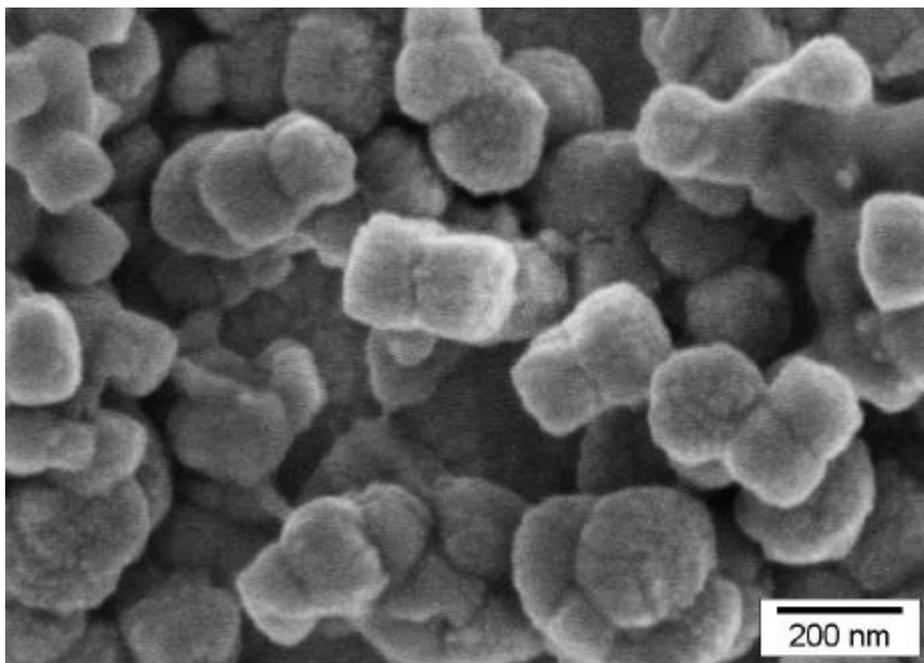




Röntgendiffraktogramme der 30 s Proben



Detailaufnahme einer 30 s Probe in Gegenwart von PSSS-PEO



Lebenslauf

Dennis Palms

Händelstr. 1
55124 Mainz

Geburtsdatum/-ort:: 30.08.73/Gerolstein
Familienstand: ledig, keine Kinder



Schullaufbahn:

08/1980-07/1984: Graf-Salentin Grundschule Jünkerath
08/1984-06/1992: St. Matthias Gymnasium Gerolstein
(10. Klasse übersprungen)

Wehrdienst:

07/1992-07/1993: Grundwehrdienst Heinrich-Hertz-Kaserne Daun
(Ausbildung in der russischen Sprache)

Studium:

10/1993-07/1995: Grundstudium der Fächer Mathematik und Chemie,
Joh. Gutenberg Universität Mainz

09/1995-07/1996: Studium der Fächer Mathematik und Chemie,
Nottingham Trent University, England

10/1996-03/2000: Hauptstudium der Fächer Mathematik und Chemie,
Joh. Gutenberg Universität Mainz

10/1998-06/1999: Staatsexamensarbeit bei Prof. Dr. G. Wegner,
MPI für Polymerforschung, Mainz
*Titel: Kontrolle von Keimbildung und Kristallwachstum bei der
Fällungskristallisation von Calcit durch Diblockcopolymeren (Note: 1,0)*

03/2000: 1. Staatsexamen für das Lehramt an Gymnasien

07/2000-07/2003: Doktorand am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

03/2002-09/2002: Forschungsaufenthalt am Ian Wark Research Institute, Adelaide

vorauss. 07/2003 Dissertation bei Prof. Dr. G. Wegner,
MPI für Polymerforschung, Mainz
Titel: Kristallisation von Zinkoxid in Gegenwart funktionalisierter Oberflächen

Chem. Mater. **2002**, *14*, 2594–2601

Polymer-Assisted Control of Particle Morphology and Particle Size of Zinc Oxide Precipitated from Aqueous Solution

Andreas Taubert,^{*,†,#} Dennis Palms,[†] Özlem Weiss,[§] Maria-Teresa Piccini,[†] and David N. Batchelder[‡]

Max-Planck-Institute for Polymer Research, D-55128 Mainz, Germany, Max-Planck-Institute for Coal Research, D-45470 Mülheim, Germany, and Department of Physics and Astronomy, University of Leeds, Leeds LS2 9JT, U.K.

Received December 4, 2001. Revised Manuscript Received March 29, 2002

Water-soluble poly(ethylene oxide-*block*-methacrylic acid) (P(EO-*b*-MAA)) and poly(ethylene oxide-*block*-styrene sulfonic acid) (P(EO-*b*-SSH)) diblock copolymers were used to control the particle morphologies, sizes and size distributions of zinc oxide precipitated from aqueous solution. With P(EO-*b*-MAA) copolymers, hexagonal prismatic particles form. Their sizes and size distributions depend on the degrees of polymerization of the blocks. With P(EO-*b*-SSH) copolymers, the particle shape reminds one of a "stack of pancakes". These samples have narrow size distributions, regardless of the degrees of polymerization of the P(EO-*b*-SSH) copolymers. All crystals have a central grain boundary assigned to twinning. There is evidence for P(EO-*b*-MAA) copolymer adsorption onto the basal planes of the zinc oxide particles, whereas with P(EO-*b*-SSH) also an adsorption onto the side faces seems possible. The polymers are incorporated to some extent in the crystals and the amount of the polymer incorporated depends on the initial polymer concentration of the reaction solution.

Mein Beitrag zu dieser Arbeit bestand im wesentlichen aus den Durchführungen der Kristallisationsexperimente und der Auswertung der REM-Aufnahmen.

Kinetics and Particle Formation Mechanism of Zinc Oxide Particles in Polymer-Controlled Precipitation from Aqueous Solution

Andreas Taubert,^{†,*} Gunnar Glasser, and Dennis Palms

Max-Planck-Institute for Polymer Research, D-55128 Mainz, Germany

Received December 13, 2001. In Final Form: February 26, 2002

The morphogenesis, particle size, size distribution, and phase evolution of zinc oxide precipitated in the presence of water-soluble poly(ethylene oxide-*block*-methacrylic acid) (P(EO-*b*-MAA)) and poly(ethylene oxide-*block*-styrene sulfonic acid) (P(EO-*b*-SSH)) diblock copolymers is reported. Without a polymeric additive, spindlelike particles with a central grain boundary form along with multiply twinned particles. After ~30 min, the multiple twins are gone, small, needlelike crystals appear, and the sample becomes more polydisperse. With P(EO-*b*-MAA) copolymers, initially more rounded particles with the same central grain boundary and a narrow size distribution form. They preferentially grow along the crystallographic *c*-axis and eventually adopt a hexagonal prismatic shape. With P(EO-*b*-SSH) copolymers, a lamellar intermediate precipitates first. It eventually dissolves and hexagonal prismatic crystals form; in a subsequent growth process unique to these polymeric additives, the crystals grow along the crystallographic *a*-axis and transform to another morphology termed the "stack of pancakes" shape. Both in the absence of polymer and with P(EO-*b*-MAA) copolymers, multiple particle generations precipitate. With P(EO-*b*-SSH) copolymers, no second generation is observed. Nucleation is delayed by the P(EO-*b*-MAA) copolymers, while P(EO-*b*-SSH) copolymers favor the rapid nucleation of the highly ordered lamellar intermediate.

In dieser Arbeit oblag mir die Planung und Durchführung der Experimente zur Ermittlung der Reaktionskinetik (Trübungsmessungen)