

**Mikro- und nanostrukturierte Schichten
mittels Gasphasenabscheidung von
[H₂AlO^tBu]₂ für den Einsatz in der
Nanobiotechnologie**

Dissertation

zur Erlangung des Grades

des Doktors der Ingenieurwissenschaften

der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät III

Chemie, Pharmazie, Bio- und Werkstoffwissenschaften

der Universität des Saarlandes

von

Christian Petersen

Saarbrücken, 2007

Tag des Kolloquiums:

29.06.2007

Dekan:

Prof. Dr. U. Müller

Berichterstatter:

Prof. Dr. M. Veith

Prof. Dr. F. Mücklich

Prof. Dr. W. Siebert

Kurzzusammenfassung

In vivo wird Zelldifferenzierung häufig von Zell-Oberflächenkontakten induziert. Eine Zelldifferenzierung lässt sich möglicherweise auch mit künstlichen nano- oder mikrostrukturierten Oberflächen erreichen. Mittels chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ werden metastabile HAIO-Schichten, die mittels IR-Spektrensimulation näher charakterisiert werden, und Al·Al₂O₃-Kompositschichten erzeugt. Die Al·Al₂O₃-Schichten werden über geschickte Parameter-Wahl in Form von verzweigten und unverzweigten Nanodrähten erzeugt, stellen also als Nanostrukturen dar. Abhängig von einer Überstruktur zeigen sie unterschiedliches Benetzungsverhalten von hydrophil bis superhydrophob. Die metastabile HAIO-Phase wird mittels Laserinterferenztechniken periodisch mikrostrukturiert. Beide Oberflächen werden in der Zellkultur mit normalen humanen dermalen Fibroblasten eingesetzt; HAIO zeigt eine gute Biokompatibilität, Al·Al₂O₃-Nanostrukturen müssen funktionalisiert werden, um Biokompatibilität zu erreichen.

Abstract

Cell differentiation *in vivo* is often induced by cell-surface-contacts. Cell differentiation, however, may also be induced by artificial nano- or microstructured surfaces. By chemical vapor deposition (CVD) of the precursor $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ metastable HAIO films and Al·Al₂O₃ composite films are deposited. The HAIO films are intensively characterized by IR spectra simulations. Depending on process parameters, Al·Al₂O₃ films may be deposited in the form of unbranched and branched nanowires and therefore act as nanostructures. Depending on the structure, they show different wettabilities, ranging from hydrophilic to superhydrophobic. The metastable HAIO phase can be periodically microstructured by laser interference techniques. Both types of surfaces are tested for biocompatibility with normal humane dermal fibroblasts; HAIO shows a good biocompatibility, whereas Al·Al₂O₃ nanostructures need additional functionalisation.

Danksagung

Ich bedanke mich recht herzlich bei allen Mitarbeitern des Leibniz-Instituts für Neue Materialien und des Arbeitskreises von Prof. Dr. M. Veith für die freundliche und großzügige Unterstützung meiner Arbeit in einer angenehmen Atmosphäre.

Einen besonderen Dank möchte ich aussprechen:

Prof. Dr. M. Veith für die Themenstellung, seine Unterstützung und seine stete Diskussionsbereitschaft,

Dr. K. Andres für die Einführung in das Themengebiet,

meinen HAI0-Mitstreitern Dr. Y. Wolf, Dr. M. Burkhart, N. Köhler und E. Sow für die zahlreiche Diskussionen,

allen technischen und wissenschaftlichen Mitarbeitern , insbesondere: Dr. V. Huch, I. Wahlster, H. Recktenwald, S. Beetz, H. Conrad, A. Kempf und M. Gasthauer (AK Veith), Dr. S. Gerbes, Dr. M. Koch, Dr. M. Geerkens und Dr. U. Werner (INM) sowie N. Pütz und J. Schmauch (UdS) für die Lösung von vielen kleinen und großen (mess-)technischen Problemen,

C. Wehlack, A. Meiser und Prof. Dr. W. Possart für die Unterstützung bei den infrarotspektroskopischen Messungen und Simulationen,

O. Bäumchen, Dr. R. Fetzner und Prof. Dr. K. Jacobs für die Zusammenarbeit im Bereich Rasterkraftmikroskopie und Kontaktwinkelmessungen,

A. Lasagni und Prof. Dr. F. Mücklich für die Kooperation bezüglich der Laserinterferenzstrukturierung,

meinen Kollegen Jessica Altmeyer, Sven Barth, Christian Cavelius, Dr. Shen Hao, Gabi Koster, Patrick Kuhn, Prof. Dr. Sanjay Mathur und Thomas Rügamer für das tolle Arbeitsklima,

Dr. Claus Daniel, Eva Hemmer, Dr. Christian Holzapfel und Dorothea Loytved für die vielen gemeinsamen Mittagspausen, Diskussionen und alles, was jeder von ihnen sonst noch zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen hat, meinen Eltern, Joachim und Ursula Petersen, die mich auf meinem gesamten Weg bis hierher unterstützt haben, und schließlich meiner Freundin und zukünftigen Frau Diane Drescher dafür, dass sie immer für mich da war und ist.

Inhaltsverzeichnis

1. Einführung und Aufgabenstellung	1
2. <i>Tert</i>-butoxyalan als Precursor in der Chemischen Gasphasenabscheidung	4
2.1. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	4
2.2. Schichten aus Aluminium, Aluminiumoxid und verwandten Materialien	10
2.3. Verwendung des Precursors <i>Tert</i> -butoxyalan ($[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$)	16
2.4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen der HAIO-Schicht	27
2.4.1. Polarisations- und winkelabhängige Infrarotspektroskopie	27
2.4.2. Spektrensimulation	29
2.4.3. Ergebnisse hinsichtlich der Struktur von HAIO	36
3. Eindimensionale Nanostrukturen aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$	49
3.1. Grundlagen und Wachstumsmechanismen eindimensionaler anorganischer Nanostrukturen	50
3.2. Eindimensionale Nanostrukturen aus Aluminium und Aluminiumoxid: Stand des Wissens	54
3.3. Synthese und Untersuchungen der Oberflächenmorphologie eindimensionaler Nanostrukturen aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$	58
3.3.1. Untersuchungen bei einer Precursortemperatur von 0 °C	61
3.3.2. Untersuchungen bei einer Precursortemperatur von 25 °C	70

3.3.3.	Untersuchungen bei instabilen Beschichtungsbedingungen . . .	75
3.3.4.	Minkowski-Analyse der Oberflächenmorphologie	80
3.4.	Benetzungseigenschaften	84
3.4.1.	Benetzbarkeit von Oberflächen	86
	Young'sche Kontaktwinkel-Gleichung	86
	Wenzel-Gleichung	87
	Cassie-Baxter-Gleichung	88
	Selbstähnliche oder fraktale Oberflächen	90
3.4.2.	Beispiele für Benetzungsverhalten	92
	Modelloberflächen	92
	Superhydrophobe Pflanzenoberflächen	92
	Superhydrophobe künstliche Oberflächen	93
3.4.3.	Benetzbarkeit der Al·Al ₂ O ₃ -Mikro-Nano-Strukturen: Ergebnisse und Diskussion	95
3.5.	Chemische Zusammensetzung, Phase und Aufbau der eindimensionalen Nanostrukturen aus [H ₂ AlO ^t Bu] ₂	97
4.	Laserinterferenzstrukturierung von HAIO-Schichten	109
4.1.	Laserstrukturierung	109
4.1.1.	Wechselwirkungsprozesse	109
4.1.2.	Laserinterferenzstrukturierung	113
4.2.	Stand der Technik bei der Laserstrukturierung von HAIO-Schichten	116
4.2.1.	Interaktion CO ₂ -Laser - HAIO	116
4.2.2.	Interaktion Nd:YAG-Laser - HAIO	118
4.2.3.	Laserinterferenzstrukturierung im Umfeld dieser Arbeit . . .	121
4.2.4.	Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierung von HAIO	122
4.3.	Ergebnisse und Diskussion der Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierungsexperimente	124

5. Biologische Anwendungen der aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugten Schichten	143
5.1. Randbedingungen	143
5.1.1. Anforderungen an Oberflächen in biologischen Systemen . .	143
5.1.2. Einfluss der Zellkontakte	147
5.2. Eignung mikro- und nanostrukturierter Biomaterialien: Stand des Wissens	149
5.2.1. Benetzbarkeit und Rauigkeit	149
5.2.2. Mikrostrukturen	150
5.2.3. Nanostrukturen	152
5.2.4. Proteinadsorption	156
5.2.5. Funktionalisierung von Oberflächen	158
5.3. Biokompatibilität der aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugten Schichten	162
5.3.1. Aluminium und Aluminiumoxid in biologischen Anwendungen	162
5.3.2. Vorversuche zur Überprüfung der Biokompatibilität der aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugten Schichten	166
5.3.3. Normale humane dermale Fibroblasten (NHDF) als Zell- modell für Differenzierungsversuche	168
5.3.4. Zellkulturversuche mit Fibroblasten	170
6. Zusammenfassung und Ausblick	178
7. Experimenteller Teil	183
7.1. Verwendete Apparaturen, Analysemethoden und Geräte	183
7.1.1. Precursorsynthese	183
7.1.2. NMR-Spektroskopie in Lösung	183
7.1.3. Cold-Wall-CVD-Reaktor	184
7.1.4. Ellipsometrie	184
7.1.5. FTIR-Spektroskopie	185
7.1.6. Rasterelektronenmikroskopie	185

7.1.7. Fokussierter Ionenstrahl	186
7.1.8. Rasterkraftmikroskopie	186
7.1.9. Kontaktwinkelmessungen	187
7.1.10. Röntgendiffraktometrie	188
7.1.11. Transmissionselektronenmikroskopie	188
7.1.12. Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierung	189
7.1.13. Lichtmikroskopie	190
7.1.14. Fluoreszenzmikroskopie	190
7.1.15. Environmental Scanning Electron Microscopy	190
7.2. Synthese des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$	191
7.3. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)	192
7.4. IR-Spektrensimulation	193
7.5. Präparation von TEM-Folien	193
7.6. Funktionalisierung	194
7.7. Zellkultur	194
7.7.1. Zellkultur	194
7.7.2. Färbung für die Fluoreszenzmikroskopie	195
7.7.3. Präparation von biologischem Material für die Rasterelektronenmikroskopie	196
Literaturverzeichnis	198
Abbildungsverzeichnis	227
Tabellenverzeichnis	238
A. Oszillatormodell-Parameterfit verschiedener HAIO-Schichten auf Edeltahlsubstraten	240

Wichtige Abkürzungen, Formelzeichen und Verbindungen

AFM *Atomic Force Microscopy*

APTMS Amino-Propyl-Trimethoxy-Silan

CVD *Chemical Vapor Deposition*

DAPI 4',6-Diamidino-2-Phenylindol

DNA *Deoxyribonucleic Acid*

ECM *Extracellular Matrix*

EDX *Energy Dispersive X-ray Analysis*

ERAS *External Reflection Absorption Spectroscopy*

ESEM *Environmental Scanning Electron Microscopy*

FIB *Focussed Ion Beam*

FTIR *Fourier Tranformed Infrared*

HF Hochfrequenz

MAS *Magic Angle Spinning*

MNBS *Micro-Nano-Binary-Structure*

Nd:YAG Neodym dotierter Yttrium-Aluminium-Granat

NHDF Normale Humane Dermale Fibroblasten

NMR *Nuclear Magnetic Resonance*

PLD *Pulsed Laser Deposition*

PVD *Physical Vapor Deposition*

REM Rasterelektronenmikroskopie

RGD Arginin-Glycin-Aspartansäure

SAED *Selected Area Electron Diffraction*

TEM Transmissionselektronenmikroskopie

TGF *Transforming Growth Factor*

UV Ultraviolett

VLS *Vapor Liquid Solid*

XRD *X-Ray Diffractometry*

A Maximale Amplitude einer elektrischen Welle

E Vektor der elektrischen Feldstärke

x Ortsvektor

A Fläche

d Schichtdicke

E Elektrische Feldstärke

F Fluenz

f	Flächenanteil
G	Grenzflächenenergie
k	Extinktionskoeffizient
k_0	Wellenzahl
m	Masse
\hat{n}	Komplexer Brechungsindex
n	Reeller Brechungsindex
p	Druck
p	Elementarer Dipol
q	Ladung eines Schwingers
R	Reflexionsvermögen
r	Auslenkung einer Masse aus der Ruhelage (im Kapitel 2)
r	Maß für die Rauigkeit (im Kapitel 3)
R_a	Mittlere Rauigkeit
R_O	Radius eines auf einer Oberfläche liegenden Objektes
R_S	Radius einer Rasterkraftmikroskopspitze
R_z	Gemittelte Rautiefe
T	Temperatur
t	Zeit
T	Transmissionsvermögen (im Kapitel 2)

w	Mit dem Rasterkraftmikroskop gemessener Radius eines auf einer Oberfläche liegenden Objekts
w_n	Maß für die freie Flüssigkeitsoberfläche bei der Benetzung fraktaler Oberflächen
x	Ortskoordinate
y	Ortskoordinate
z	Ortskoordinate
γ	Dämpfung eines Oszillators
$\hat{\epsilon}$	Komplexe dielektrische Funktion
$\Delta\theta$	Kontaktwinkelhysterese
θ	Young'scher Kontaktwinkel
ϑ	Stärke eines Kim-Oszillators (im Kapitel 2)
ϑ	Winkel zwischen interferierenden Laserstrahlen (im Kapitel 4)
κ	Polarisierbarkeit
λ	Wellenlänge
$\hat{\mu}$	Magnetische Permeabilität
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
σ	Gauß-Lorentz-Faktor eines Kim-Oszillators (im Kapitel 2)
σ	Grenzflächenspannung mit sg: fest-gasförmig, sl: fest-flüssig, lg: flüssig-gasförmig (im Kapitel 3)
φ	Einfallswinkel der IR-Strahlung (im Kapitel 2)

φ_{PB} Pseudo-Brewster-Winkel

ω Kreisfrequenz

ω_0 Resonanzfrequenz eines Oszillators

$\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ Aluminium-Aluminiumoxid-Komposit

AlCl_3 Aluminiumchlorid

AlH_3 Aluminiumhydrid

${}^t\text{BuOH}$ *Tert*-butanol

$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$ Amino-Propyl-Trimethoxy-Silan

HAIO Oxoaluminiumhydrid

$[\text{H}_2\text{AlO}{}^t\text{Bu}]_2$ *Tert*-butoxyalan

$[\text{HAl}(\text{O}{}^t\text{Bu})_2]_2$ Bis(*tert*-butoxyalan)

LiAlH_4 Lithiumalanat

*On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres:
mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres
n'est une maison.*

Henri Poincaré

1. Einführung und Aufgabenstellung

Die zunehmende Miniaturisierung im technischen Bereich und das vermehrte Ausnutzen von physikalischen Phänomenen, die bei Abmessungen im Nanometerbereich gelten, haben zur Entstehung eines neuen Forschungsgebiets, der Nanotechnologie, geführt, in das vor allem Chemie, Physik und Werkstoffwissenschaft Eingang gefunden haben [1; 2; 3; 4]. Die parallel verlaufene Weiterentwicklung von biologischer und medizinischer Forschung und das damit verbundene zunehmende Verständnis von Vorgängen auf molekularer Ebene führten zu vielen Berührungspunkten mit der Nanotechnologie. Aus diesem Grund entwickelt sich neben der Nanotechnologie zunehmend auch die Nanobiotechnologie [5; 6; 7]. Nach Ansicht von Experten wird es in erster Linie die Verbindung von Material- und Biowissenschaften sein, die in den nächsten Jahren oder Jahrzehnten an Einfluss gewinnen wird [8]. Neben dem biomimetischen Ansatz, bei dem nach Vorbildern/Verfahren aus der Natur (Nano-)Materialien synthetisiert werden [9; 10] (Bio2Nano), gewinnt vor allem der sog. Nano2Bio-Bereich an Einfluss, bei dem die Nanotechnologie genutzt wird, um biologische Systeme zu analysieren, zu manipulieren oder die Biokompatibilität von Materialien zu erhöhen [6]. So können z. B. lebende Zellen über strukturierte Oberflächen beeinflusst werden [11]. Die vorliegende Dissertation ist Teil der Nano2Bio-Forschung ¹.

Ein Ziel der Nano2Bio Forschung ist es, Zellen durch Zell-Oberflächen-Kontakte mit chemisch und topographisch mikro- und nanostrukturierten Oberflächen zu prägen; entsprechende Vorbilder zur oberflächeninduzierten Zelldifferenzierung lie-

¹Die vorliegende Dissertation wurde im Rahmen des im 6. Forschungsrahmenprogramm der Europäischen Union - Themenschwerpunkt Nanobiotechnologie - geförderten integrierten Projekts "CellPROM" [12] angefertigt.

fert die Natur [12]. Aufgrund der allgemein guten Bioverträglichkeit von Aluminiumoxidmaterialien [13; 14] und der Möglichkeit, mit chemischer Gasphasenabscheidung (CVD) Oberflächen beliebiger Geometrie konformal zu beschichten [15; 16; 17], stellt die CVD des Precursors *Tert*-butoxyalan ($[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$) ein viel versprechendes Verfahren dar, um strukturierte Oberflächen für dieses Vorhaben zu erzeugen.

Die vorliegende Dissertation gibt zunächst einen Überblick über den Stand der Forschung bezüglich der CVD von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ und der damit erzeugten HAIO- und Al- Al_2O_3 -Schichten; ergänzt wird dieser Überblick durch infrarotspektroskopische Untersuchungen und entsprechende Spektrensimulationen zur weiteren Aufklärung der inneren Struktur von HAIO-Schichten und die Untersuchung von Schichtdicken- und Substrattemperatureinfluss auf die Schichten.

Eine in den letzten Jahren immer mehr an Bedeutung gewinnende Form der Nanostrukturierung stellt die Erzeugung von eindimensionalen Nanostrukturen dar. Diese Strukturen finden auch vermehrt Einsatz in biologischen Anwendungen; auch ein Einsatz bei der Reprogrammierung von Zellen ist denkbar. Der erste Teil von Kapitel 3 beschäftigt sich mit den Möglichkeiten, eindimensionale Nanostrukturen aus Aluminium und Sauerstoff mittels chemischer Gasphasenabscheidung von *Tert*-butoxyalan zu erzeugen; der zweite Teil beschäftigt sich mit der Untersuchung von Morphologie, Benetzungseigenschaften, chemischer Zusammensetzung, der Phase und Aufbau solcher Nanostrukturen.

Neben dem Einsatz von Strukturen im Nanometermaßstab können auch Mikrostrukturen zur Beeinflussung von Zellen dienen. Ein etabliertes Verfahren zur Erzeugung von regelmäßigen Mikrostrukturen stellt die Laser-Interferenz-Strukturierung dar. Nach einer Beschreibung des Verfahrens in Kapitel 4 dieser Arbeit werden Ergebnisse der Laser-Interferenz-Strukturierung der metastabilen HAIO-Schichten mit einem Nd:YAG-Laser wiedergegeben; besonderes Augenmerk liegt auf der Erzeugung von sich sowohl chemisch als auch topographisch unter-

scheidenden Mikrostrukturen; ebenso wird der Einfluss der verwendeten Laserflussintensität untersucht.

Im anschließenden Kapitel 5 wird zunächst ein Überblick über Wechselwirkungen zwischen strukturierten Materialoberflächen und Zellen gegeben, bevor im Anschluss erste Untersuchungen zur Biokompatibilität von HA/Al₂O₃-Schichten sowie der Einfluss einer zusätzlichen Funktionalisierung der Oberflächen dargestellt werden. Als biologisches Modellsystem dienen Fibroblasten, deren Differenzierung zu Myofibroblasten durch bestimmte Wachstumsfaktoren ausgelöst werden kann.

2. *Tert*-butoxyalan als Precursor in der Chemischen Gasphasenabscheidung

2.1. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Unter chemischer Gasphasenabscheidung (*Chemical Vapor Deposition*, CVD) versteht man ein Verfahren zur Erzeugung von Schichten auf Substratmaterialien, das sich dadurch auszeichnet, dass gasförmige Spezies auf oder nahe einer Oberfläche reagieren. Dieses Verfahren wird zunehmend eingesetzt und ist Gegenstand zahlreicher Bücher und Übersichtsartikel, von denen hier nur die Werke von Hampden und Kodas-Smith [15], Spencer [16] und Choy [17] genannt seien. Die zur Herstellung dieser Schichten verwendeten molekularen Vorstufen werden als Precursoren bezeichnet.

Die wesentlichen Aspekte der CVD sind folgende: Die Aktivierung der Reaktion kann thermisch, durch Licht oder durch ein Plasma erreicht werden. Es können hochreine Materialien erzeugt werden mit einer präzisen Kontrolle über deren Struktur auf atomarer bzw. Nanometerebene. Das Verfahren erlaubt die Herstellung von Einfachschichten, Mehrschichtsystemen, Kompositen und Oberflächen mit gezielt eingestellten funktionellen Eigenschaften bei z. T. relativ niedrigen Abscheidungstemperaturen. Ein entscheidender Vorteil der chemischen Gasphasenabscheidung gegenüber anderen Schichtherstellungsmethoden stellt die Tatsache dar, dass nicht nur ebene Oberflächen, sondern auch komplexe Werkstücke in einem Prozessschritt beschichtet werden können. Erste industrielle CVD-Verfahren sind bereits seit mehr als hundert Jahren bekannt, so z. B. die Wolframbeschichtung von Koh-

lenstofffilamenten mittels der Reduktion von WCl_6 durch H_2 . [18]. In den letzten Jahrzehnten hat sich die chemische Gasphasenabscheidung vor allem in den folgenden Anwendungsbereichen etabliert:

- Extraktion und Pyrometallurgie.
- Elektronik- und Optoelektronik.
- Oberflächenmodifikation.
- Erzeugung keramischer Fasern und von Keramik-Matrix-Kompositen (CMC).
- Nanostrukturierte Oberflächenbeschichtung, insbesondere mit quasi-eindimensionalen Strukturen.
- Rapid Prototyping, einschließlich des Aufbaus von frei stehenden Strukturen.

Obwohl es sich bei CVD um ein recht komplexes Verfahren handelt, stellt es eine Technologie dar, die sich durch eine Reihe von Vorteilen von anderen Beschichtungsverfahren absetzt. Dies sind insbesondere:

- Die Fähigkeit, hochreine Materialien hoher Dichte zu erzeugen.
- Die Fähigkeit, gleichmäßige Schichten mit hoher Reproduzierbarkeit und guter Schichthaftung in angemessenen Abscheidungszeiten zu erzeugen.
- Eine - vor allem im Vergleich zur physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) - verbesserte Fähigkeit, komplexe Geometrien gleichmäßig in einem Prozessschritt zu beschichten.
- Eine gute Kontrolle der kristallinen Struktur, der Oberflächenmorphologie und der Orientierung der Schichten, durch Einstellung der Prozessparameter.
- Leichte Einstellung der Abscheidungsgeschwindigkeit: Niedrig für epitaktisches Wachstum in Mikroelektronikanwendungen, hoch (mehrere $10\ \mu\text{m}$ pro Stunde) für dicke Schutzschichten.

- Mäßige Prozesskosten zumindest im konventionellen CVD-Prozess.
- Hohe Flexibilität bei der Wahl der Precursoren und somit ein großes Spektrum von denkbaren Schichtmaterialien (Metalle, Karbide, Nitride, Oxide, Sulphide, III-V- und II-VI-Halbleiter).
- Relativ niedrige Abscheidungstemperaturen, wobei die gewünschten Phasen *in situ* erzeugt werden können.

Demgegenüber stehen einige Nachteile, die nicht verschwiegen werden sollen:

- Mögliche Sicherheitsprobleme, die aus der Verwendung von toxischen, korrosiven, feuergefährlichen und/oder explosiven Precursoren oder der Entstehung entsprechender Gase erwachsen.
- Schwierigkeit, bei der Verwendung mehrerer Precursoren aufgrund unterschiedlicher Dampfdrücke exakte stöchiometrische Verhältnisse einzustellen. (Diese Schwierigkeit kann durch eine exakte Druckregelung der einzelnen Precursoren oder jedoch durch den Einsatz von *Single-Source*-Precursoren umgangen werden.)
- Hohe Prozesskosten bei Verwendung von hochentwickelten Verfahren und Vakuumsystemen.

In der Summe stellt die chemische Gasphasenabscheidung also ein Verfahren dar, das zur präzisen Erzeugung von Oberflächen und der Eigenschaften in Hochtechnologieanwendungen kaum mehr wegzudenken ist. Die grundlegenden Vorgänge bei der Entstehung von CVD-Schichten lassen sich wie folgt zusammenfassen, wobei sich die Ziffern auf die Skizze in Abbildung 2.1 beziehen.

1. Überführen des Precursors in die Gasphase.
2. Transport der gasförmigen Spezies in den Reaktionsraum.
3. Reaktion der Spezies in der Gasphase und Bildung von Zwischenprodukten:

- a) Bei Temperaturen über der Dissoziationstemperatur der Zwischenprodukte: Homogene Gasphasenreaktionen unter Entstehung von Partikeln, die sich auf dem Substrat ablagern, und flüchtigen Nebenprodukten, die aus dem Reaktionsraum entfernt werden (insbesondere zur Erzeugung von porösen Schichten).
 - b) Bei Temperaturen unterhalb der Dissoziationstemperatur der Zwischenprodukte: Adsorption der Zwischenprodukte auf der Substratoberfläche, Diffusion und Konvektion. Die adsorbierten Zwischenprodukte durchlaufen ebenfalls die folgenden Schritte.
4. Adsorption der gasförmigen Spezies auf der Substratoberfläche, heterogene Reaktionen an der Phasengrenze, dabei Entstehung des Produkts und von Nebenprodukten (insbesondere für dichte Schichten).
 5. Diffusion der Produktspezies auf der Substratoberfläche, gegebenenfalls Bildung von Kristallisationskeimen, Schichtwachstum.
 6. Entfernung gasförmiger Nebenprodukte von der Grenzfläche durch Diffusion und Konvektion.
 7. Entfernung von unverbrauchtem Precursor und Nebenprodukten aus dem Reaktionsraum.

Damit die vorgestellten Schritte in kontrollierbarer Weise ablaufen, müssen an die im CVD-Prozess eingesetzten Precursoren bestimmte Anforderungen gestellt werden, insbesondere:

- Stabilität bei Raumtemperatur.
- Hoher Dampfdruck, d. h. niedrige Verdampfungstemperatur.
- Stabilität des gasförmigen Precursors bei niedrigen Temperaturen.
- Adäquate Abscheidungsraten (hoch für Dickschichten, niedrig für Dünnschichten).

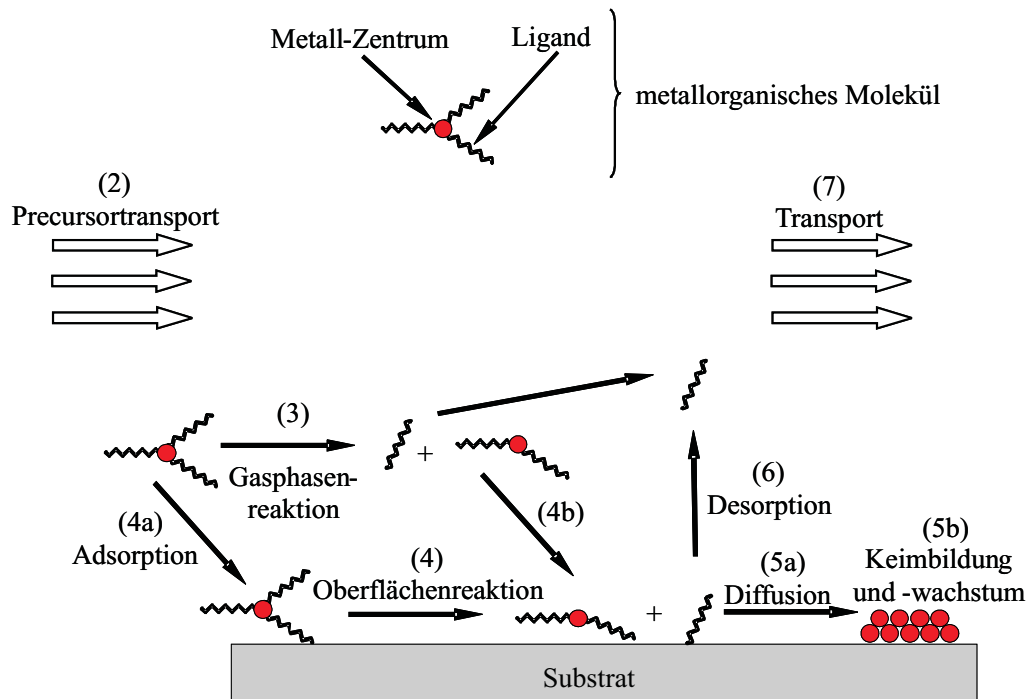


Abbildung 2.1.: Schematische Darstellung der Vorgänge bei der chemischen Gasphasenabscheidung nach [19]

- Zersetzungs-/Reaktionstemperatur unterhalb der Schmelz- bzw. Phasenumwandlungstemperatur des Substratmaterials.
- Kontrollierte Zersetzung unter Vermeidung von Kontaminationen.
- Niedrige Toxizität, Explosivität und Flammgefährlichkeit sowohl des Precursors als auch der entstehenden Nebenprodukte.
- Gutes Preis-/Leistungsverhältnis.
- Verfügbarkeit in hohen Reinheiten und Mengen.

Für die Überführung des Precursors in die Gasphase stehen verschiedene technologische Ansätze zur Verfügung. Im einfachsten Fall geht der feste oder flüssige Precursor von alleine in die Gasphase über (Sublimieren bzw. Verdampfen), je nach Dampfdruck des Precursors wird dies durch Vermindern des Drucks unterstützt. Hieraus resultiert auch die Einteilung in *atmospheric pressure CVD* (bei atmosphärischem Druck), *reduced pressure CVD* (10^2 mbar – 10^0 mbar), *low pressure*

CVD (10^0 mbar – 10^{-2} mbar) und *high vacuum* CVD (unterhalb von 10^{-2} mbar) [20]. Neben diesem traditionellen Ansatz verwendet man z. T. auch sog. *Liquid-Injection*-CVD-Reaktoren, bei denen wenig flüchtige Precursoren in organischen Lösungsmitteln gelöst werden und die Lösung dann in den Reaktionsraum eingespritzt wird, oder man fördert den Übergang des Precursors in die Gasphase durch Durchströmen des Precursors mit einem Trägergas wie Stickstoff (N_2) oder Argon (Ar).

An oder nahe der Substratoberfläche kann der Precursor auf verschiedenen Wegen aktiviert werden. Im traditionellen CVD-Prozess erfolgt die Aktivierung thermisch, wobei man hier zwischen *Hot-Wall*- und *Cold-Wall*-Reaktoren unterscheidet. Im Falle der *Hot-Wall*-Reaktoren wird der gesamte Reaktionsraum, z. B. mittels eines Rohrofens, erwärmt, was dazu führt, dass es sowohl auf dem Substrat als auch an den Wänden des Reaktors zur Schichtabscheidung kommt, was zu einem erhöhten Precursorverbrauch und einer schwierigeren Prozesskontrolle führt. Im Falle des *Cold-Wall*-Reaktors, wie er auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, wird lediglich das Substrat bzw. ein Substrathalter erhitzt. Typische Verfahren zur Substrataufheizung arbeiten resistiv oder induktiv. Im Falle der induktiven Heizung können elektrisch leitende Substrate direkt beheizt werden, durch Induktion von Wirbelströmen, im Falle von nicht leitenden Substraten macht man sich elektrisch leitende Substrathalter z. B. aus Graphit zu nutze, die dann mittels Wärmeleitung die nicht leitenden Substrate aufheizen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird das Substrat oder, im Falle von nicht leitenden Substraten, der Graphithalter induktiv mittels eines Hochfrequenzfeldes erhitzt. Neben der thermisch aktivierten CVD werden vermehrt auch andere Verfahren eingesetzt. Zu nennen sind hierbei vor allem die plasmaaktivierte CVD (*Plasma enhanced* CVD, PECVD) und die photounterstützte CVD (*Photo assisted* CVD, PACVD).

Zum Abschluss der Darstellung der typischen CVD-Reaktionsverfahren ist in Abbildung 2.2 eine Schemazeichnung des in dieser Arbeit verwendeten Reaktors gegeben.

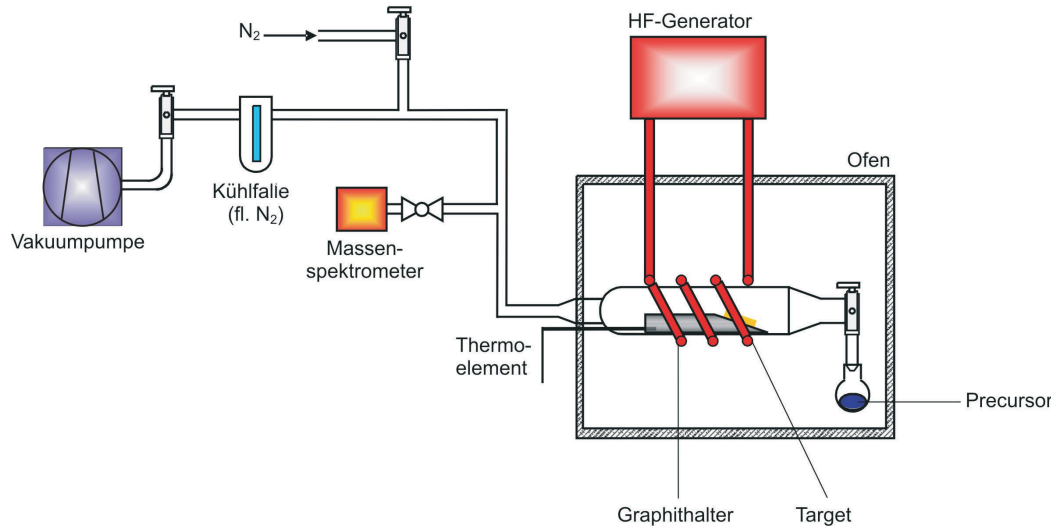


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten *Cold-Wall-CVD*-Reaktors

2.2. Schichten aus Aluminium, Aluminiumoxid und verwandten Materialien

In der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Veith an der Universität des Saarlandes wird seit etwa 15 Jahren an der Entwicklung und Anwendung von Precursoren für die Chemische Gasphasenabscheidung sowie deren Einsatz im Sol-Gel-Verfahren geforscht. Die verstärkt anwendungsorientierte Weiterentwicklung dieser Verfahren findet seit dem Jahr 2002 auch in der Abteilung CVD-Technologie im Leibniz-Institut für Neue Materialien statt. Ein Forschungsschwerpunkt liegt dabei auf der Synthese von sog. *Single-Source*-Precursoren, die sich dadurch auszeichnen, dass die stöchiometrische Zusammensetzung des herzustellenden Materials bereits exakt im molekularen Aufbau des Precursormoleküls eingestellt wird, dass die späteren Bedingungen der Materialherstellung gezielt durch den molekularen Aufbau, insbesondere die verwendeten Liganden, beeinflusst werden können, womit geringere Ver-

unreinigungen erreicht werden, und dass in einem Prozessschritt mehrphasige Feststoffe mit exakter Stöchiometrie- und Morphologiekontrolle erzeugt werden können [21; 22]. Zur Erzeugung von Aluminiumoxid, Aluminium/Aluminiumoxidkomposit und verwandten, z. B. hydridhaltigen Materialien bietet sich hierbei die Verwendung von Aluminiumalkoxid-Precursoren an. Im folgenden soll der Stand der Forschung bezüglich dieser Gruppe von Precursoren und deren Anwendung in der chemischen Gasphasenabscheidung unter besonderer Berücksichtigung der Ergebnisse des Arbeitskreises von Prof. Dr. M. Veith dargestellt werden.

Für die Erzeugung von Schichten, welche unterschiedliche Zusammensetzungen der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Aluminium besitzen, mittels chemischer Gasphasenabscheidung finden sich in der Literatur zahlreiche Beispiele, von denen einige hier kurz vorgestellt werden sollen. Ein umfassender Überblick findet sich in [23].

Für die Erzeugung von metallischen Aluminiumschichten wird häufig Trimethylaluminium ($\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$), das sich in Wasserstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 350°C und 550°C in Aluminium und Methan zersetzt [24], sowie Triisobutylaluminium ($\text{Al}(\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2)_3$), welches zwischen 200°C und 350°C zu Aluminium, Isobuten und Wasserstoff zerfällt [25], eingesetzt. Weitere, weniger gebräuchliche Precursoren stellen metallorganische Verbindungen wie Dimethylaluminiumhydrid ($(\text{CH}_3)_2\text{AlH}$)₃ [26] dar; eine weitere Klasse von Vorstufen für die Erzeugung von Aluminiumschichten bilden die sog. Alan-Precursoren, wie sie auch in dieser Arbeit zum Einsatz kommen. Einen guten Überblick über die eingesetzten Alane bietet [27]. Beispielhaft zu nennen sind hierbei, neben Dimethylaluminiumhydrid, vor allem Trimethylalaminalan ($\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_3$) [28] und Dimethylethylalaminalan ($\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$) [29; 30]. Vor allem bei diesen Alan-Precursoren kommt es während der Abscheidung zu einer β -Hydrid-Eliminierung, die mit einer hohen Reinheit der erhaltenen Aluminiumschichten einhergeht.

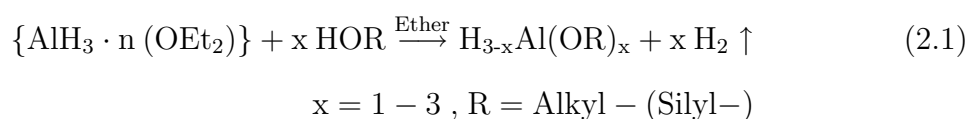
Als klassischer Precursor für die Erzeugung von Aluminiumoxidschichten wird in der Literatur Aluminiumchlorid (AlCl_3) angegeben, wobei für die Zersetzung

in α - Al_2O_3 Temperaturen von über 1000°C sowie der Zusatz einer Sauerstoffquelle wie z. B. Wasser notwendig sind [31]. Bei Verwendung von metallorganischen Precursoren wie Aluminiumtriisopropoxid [32; 33; 34], Aluminium-tris-*sek*-butoxid [35; 36], Aluminium-acetyl-acetonat [37; 38] und Aluminiumhexafluoroacetylacetat [39] kann die Zersetzungstemperatur in einen Bereich von 200°C bis 600°C abgesenkt werden, was jedoch dazu führt, dass amorphe Al_2O_3 -Schichten oder γ - Al_2O_3 -Schichten, jedoch keine α - Al_2O_3 Schichten entstehen. Mit dem bereits für die Erzeugung von Aluminiumschichten genannten Precursor Trimethylaluminium können bei Zugabe von Wasser mittels sog. *Atomic Layer Deposition* sogar schon bei Temperaturen um 30°C Aluminiumoxidschichten hergestellt werden [40]. Auch im Bereich der Aluminiumoxidschichtherstellung finden die Alan-Precursoren ihr Einsatzgebiet [27]. Dies betrifft insbesondere das bereits für metallische Aluminiumschichten genannte Dimethylethylaluminolalan [41] .

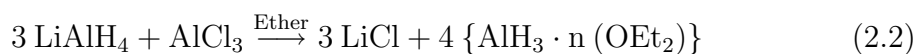
Neben den vorgestellten Alkyl- und Alkylaluminolalanen können auch Alkoxialane und Siloxialane, wie sie im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Veith synthetisiert werden [42; 43; 44], als Precursoren im CVD-Prozess zur Erzeugung von Aluminiumoxid oder auch zur *in situ*-Herstellung von Aluminium-Aluminiumoxid-Komposit-Schichtmaterialien verwendet werden. Neben den weiter unten eingehender diskutierten Verbindungen *Tert*-butoxyalan ($[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$) und Bis(*tert*-butoxyalan) ($[\text{HAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$) sind in der Literatur weitere Alkoxialane der Form ROAlH_2 und $(\text{RO})_2\text{AlH}$ bekannt. Diese liegen in Abhängigkeit vom sterischen Anspruch ihrer Alkylreste in mono-, di-, oligo- oder polymerer Struktur vor. Monomer kommen sie lediglich als Dialkoxialane mit sehr voluminösen Resten und Fremd-Donoren, die das elektronisch unabgesättigte Aluminium stabilisieren, vor, so z. B. $[\text{Ph}_3(\text{CO})_2\text{AlH}(\text{THF})]$ [45] und $[(2,6\text{-}^t\text{Bu}_2\text{-4-Me-H}_2\text{C}_6\text{O})_2\text{AlH}(\text{OEt}_2)]$ [46]. Im Falle weniger voluminöser Reste liegen die Mono- und Dialkoxialane unter Ausbildung von Oxo- und Hydridbrücken nicht mehr monomer vor. Dabei nimmt die Größe der Aggregate mit kleiner werdenden Resten zu, so liegt $[(^t\text{Bu})_2\text{MeCOAlH}_2]_2$ dimer, $[^t\text{BuMeHCOAlH}_2]_4$ jedoch tetramer vor [47]. Auch Mischformen eines Mono-

und eines Dialkoxialan wie in der Verbindung $[(i\text{PrO})_2\text{AlH}((i\text{PrO})\text{AlH}_2)_2]$, die sowohl trimer als auch polymer vorliegen können, sind bekannt [47]. Neben den Verbindungen $[(i\text{C}_3\text{H}_7\text{OAlH}_2)_2]$ und $[(i\text{C}_3\text{HH}_7\text{O})_2\text{AlH}]_2$, die 1968 von H. Nöth und H. Suchy synthetisiert [48] wurden, gehören auch der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendete Monoalkoxialan-Precursor *Tert*-butoxyalan $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ sowie der verwandte Dialkoxialan-Precursor Bis(*tert*-butoxyalan) $([\text{HAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2)$ der Gruppe der Alkoxialane an. Als Beispiele für Precursoren der Gruppe der Siloxialane sei die in der Arbeitsgruppe von Prof.Dr. M. Veith synthetisierte Verbindung $[\text{}^t\text{BuMe}_2\text{SiOAlH}_2]_2$ genannt [43], die ebenfalls im CVD-Prozess eingesetzt werden kann.

Alkoxialane (ebenso wie Siloxialane) können über eine Reaktion von *in situ* erzeugtem AlH_3 mit einem entsprechenden Alkohol (Silanol) synthetisiert werden. Dabei macht man sich die Reaktivität des hydridischen Wasserstoffs der Metallverbindung gegenüber dem protischen Wasserstoff des Alkohols (Silanols) zunutze. Die Substitution des Wasserstoffatoms am Metallhydrid durch Alkoxigruppen (Siloxigruppen) erfolgt stufenweise entsprechend dem eingesetzten Molverhältnis der beiden Edukte (Gleichung 2.1)[48; 49].



Das zur Synthese eingesetzte Metallhydrid AlH_3 wird *in situ* aus LiAlH_4 und AlCl_3 hergestellt. Es entsteht zunächst ein Etherat (Gleichung 2.2), welches nach einiger Zeit aus der etherischen Lösung als etherunlösliches polymeres Aluminiumhydrid $(\text{AlH}_3)_x$ auskristallisiert und somit der Weiterreaktion nicht mehr zur Verfügung steht [50; 51; 52].



Precursoren zur Erzeugung von Metall/Metalloxid-Kompositen zeichnen sich oftmals dadurch aus, dass sie das Metall in einer mittleren Oxidationsstufe enthalten und sich das Kompositmaterial durch eine Disproportionierungsreaktion bildet. Einen entsprechenden Precursor stellt z. B. Barium-bis(tri-*tert*-butoxistannat)(II) ($\text{BaSn}_2(\text{O}^t\text{Bu})_6$) dar [53]. Für Aluminium ist die entsprechende mittlere Oxidationsstufe (+1) in molekularen Vorstufen bisher nicht zugänglich; zur Erzeugung von Schichten, die sowohl metallisches Aluminium als auch Aluminiumoxid enthalten, sind deswegen so gut wie keine Precursoren bekannt. Ein Ansatzpunkt ist die Verwendung von Aluminium in seiner höchsten und stabilsten Oxidationsstufe (+3) und Integration eines Reduktionsmittels in den Precursor, welches während der chemischen Gasphasenabscheidung dazu führt, dass ein Übergangszustand entsteht, der formal die Oxidationsstufe +1 besitzt und im weiteren Verlauf disproportioniert. Der in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Veith seit den 1990er Jahren genauer untersuchte Precursor *Tert*-butoxyalan $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ besitzt diese Fähigkeit und soll daher im nächsten Abschnitt näher vorgestellt werden.

Die Verbindung *Tert*-butoxyalan $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ wurde, ebenso wie sein Dialkoxianalogon $[\text{HAl}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$, erstmals im Jahre 1968 von Nöth und Suchy an der Universität Marburg beschrieben [48]. Dabei werden die Verbindungen mittels ^1H -NMR und Infrarotspektroskopie charakterisiert. In Ermangelung einer Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte jedoch keine endgültige Struktur des Moleküls angegeben werden. Faber hat im Rahmen seiner in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Veith angefertigten Dissertation die Synthese von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ im Vergleich zum von Nöth und Suchy vorgeschlagenen Verfahren wie in Gleichungen 2.3 und 2.4 dargestellt vereinfacht. Das Verfahren ist in [42] veröffentlicht und wurde beim Deutschen Patentamt 1995 zum Patent angemeldet [54].



In [42] wurde auch zum ersten Mal eine Molekül- und Kristallstruktur von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ angegeben. Die Molekülstruktur ist in Abbildung 2.2 wiedergegeben.

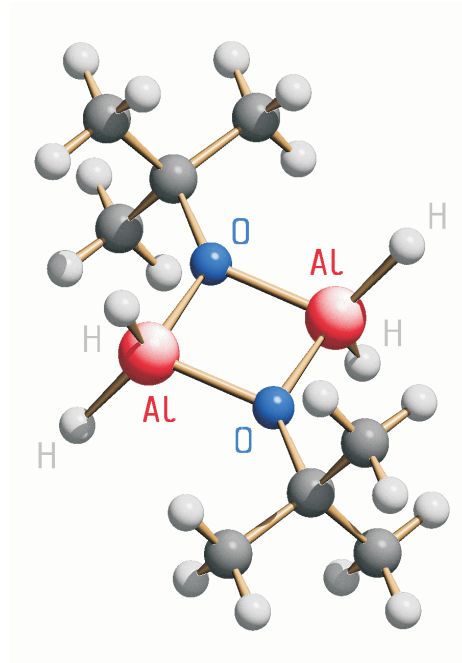


Abbildung 2.3.: Molekülstruktur des Precursor *Tert*-butoxyalan $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ nach [42]

Die Moleküle kristallisieren in einem monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1/n$. Das Molekül besteht aus zwei gleichen molekularen Einheiten, besitzt ein kristallographisches Inversionszentrum und annähernd die Punktsymmetrie $2/m$ (C_{2h}). Zentrales Strukturmerkmal ist ein zentrosymmetrischer, planarer Vierring, der aus Al-O-Al-O aufgebaut ist. An die beiden trigonal-planar koordinierten Sauerstoffatome ist jeweils noch ein *Tert*-Butoxi-Rest gebunden; diese Reste stehen gestaffelt zueinander. Die beiden tetraedrisch koordinierten Aluminiumatome tragen je zwei Hydridliganden.

Die beschriebene Verbindung stellt unter anderem einen gut geeigneten *Single-Source*-Precursor für die Erzeugung von Aluminium/Aluminiumoxidmaterialien und metastabilen Wasserstoff-Aluminium-Sauerstoff-Verbindungen durch chemische Gasphasenabscheidung dar. Untersuchungen hierzu finden sich in den Veröffentlichungen [22; 42; 55; 56] und darüber hinaus in den im Arbeitskreis von

Prof. Dr. M. Veith angefertigten Dissertationen von Faber [57], Fritscher [58], Blin [59], Andres [60], Chéty-Gimondo [61], Wolf [62] und Burkhart [63] beschäftigen. Im Folgenden sollen ihre Ergebnisse bezüglich der Schichtherstellung und -charakterisierung zusammengefasst werden.

2.3. Verwendung des Precursors *Tert*-butoxyalan ([H₂AlO^tBu]₂)

Prinzipiell unterscheiden sich die Ergebnisse einerseits nach verwendetem Substrat und andererseits nach der gewählten Substrattemperatur deutlich voneinander. Zunächst werden im Folgenden Ergebnisse von Beschichtungen auf Halbleitern und Isolatoren, wie z. B. Silizium und Quarz, zusammengefasst, bevor die wesentlich umfangreicheren Ergebnisse auf leitenden, insbesondere metallischen Substraten erläutert werden. Faber führte im Rahmen seiner Dissertation seine Beschichtungen von Glas und Quarz, im Gegensatz zu der im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Apparatur, in einem Hot-Wall-CVD-Reaktor durch. Die Temperaturen liegen dabei im Bereich von 300 °C bis 400 °C. Massenspektrometrische Untersuchungen der Pyrolysegase während des CVD-Prozesses zeigen ein Signal bei einem Masse-zu-Ordnungszahl-Verhältnis von $m/z=18$, welches Wasser zugeordnet wird. Wasser, welches auf den Oberflächen adsorbiert oder in Form von Hydroxylgruppen vorliegt, wird von Faber eine stark reaktionsbeeinflussende Wirkung zugeschrieben. Die Schichten auf Quarz bestehen aus Kugeln, die fraktal aufeinander aufwachsen, wobei die größten Kugeln einen Durchmesser von bis zu einigen Mikrometern besitzen. Die fraktale Struktur wird von Faber in Zusammenarbeit mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. R. Hempelmann (Universität des Saarlandes) untersucht und ist in [55] veröffentlicht. Es ergibt sich eine oberflächenfraktale Mikrostruktur mit der fraktalen Dimension von $D_S= 2,26\pm 0,05$; sie lässt sich durch ein Modell beschreiben, in dem Oberflächenfraktale durch ein Kollektiv von Kugeln speziell abgestufter Größe und Anordnung aufgebaut werden.

Mittels energiedispersiver Röntgenstrahlanalytik (EDX) konnte ein Verhältnis von Sauerstoff zu Aluminium von etwa eins zu eins nachgewiesen werden, entsprechend der Vorgabe durch den Precursor. Zusätzlich kann über verschiedene Methoden ein Wasserstoffgehalt von ungefähr einem Drittel des Aluminium- bzw. Sauerstoffgehalts nachgewiesen werden. Nach infrarotspektroskopischen und kernresonanzspektroskopischen Untersuchungen (NMR) liegt der Wasserstoff hauptsächlich als hydridischer, z. T. verbrückender Wasserstoff gebunden am Aluminium vor. Röntgendiffraktometrische (XRD) und transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen zeigen als einzige kristalline Phase metallisches Aluminium mit Partikelgrößen von 5 nm bis zu 140 nm. Keine der verwendeten Untersuchungsmethoden liefert bei der Beschichtung von Glas bzw. Quarz Hinweise auf kristalline Aluminiumoxidphasen. Im Falle von Quarzsubstraten lässt sich somit keine eindeutige Reaktionsgleichung mit exakter Stöchiometrie angeben. Die Schichten auf Glas und Quarz reagieren bei Behandlung mit Säuren und Laugen heftig, wobei es zur Freisetzung von Wasserstoff kommt. Das Reaktionsverhalten ähnelt deutlich dem von metallischem Aluminium.

Neben der Beschichtung von Glas bzw. Quarzsubstraten in einem Hot-Wall-Reaktor beschäftigt sich Faber in seiner Dissertation mit der Verwendung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ zum Beschichten von Kupfer-, Nickel- und Aluminiumsubstraten in einem Cold-Wall-Reaktor, wie er auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wird. Er stellt keinen Unterschied zwischen den verschiedenen eingesetzten metallischen Substratmaterialien fest. Die Substrattemperaturen liegen dabei in einem Bereich zwischen 250 °C und 520 °C. Je nach Substrattemperatur ergeben sich zwei grundlegend verschiedene Schichten: In einem Bereich unterhalb von 450 °C entstehen glatte, glasartige, goldgelb/bräunlich transparente Schichten, wohingegen bei Verwendung höherer Temperaturen mat-schwarze Schichten erzeugt werden können. Im Bereich der metallischen Substrate kann man die Ergebnisse also zusätzlich nach ihrer Entstehungstemperatur unterscheiden. Zunächst werden hier die Ergeb-

nisse bei niedrigeren Substrattemperaturen zusammengefasst, anschließend die bei höheren Temperaturen.

Im Temperaturbereich unterhalb von 450 °C kommt es zur Entstehung von Schichten sehr geringer Rauigkeit. So zeigen rasterkraftmikroskopische und weißlichtinterferometrische Untersuchungen von Blin [59] Rauigkeiten von ca. $R_a=5$ nm. Bei hohen Precursorflussraten entstehen Oberflächen mit höheren Rauigkeiten von $R_a=47$ nm ($p_{\text{Precursor}}=0,23$ mbar) [62]; dies hängt vermutlich mit der von Faber beobachteten Ausbildung von Halbkugelstrukturen zusammen, wie sie bereits von den Quarzsubstraten bekannt ist; auch die titrimetrisch und über energiedispersive Röntgenanalyse nachgewiesene Elementzusammensetzung entspricht weitestgehend der Zusammensetzung der Schichten auf Quarzsubstraten; je nach verwendeter Substrattemperatur kommt es allerdings zu Variationen im Wasserstoffgehalt. Dies hat Wolf in seiner Dissertation mittels titrimetrischen, IR-spektroskopischen und volumetrischen Verfahren untersucht; er kommt zu dem Ergebnis, dass es in einem Temperaturfenster von 250 °C bis 310 °C in Schichten auf Platin zu einer relativen Abnahme des Wasserstoffgehalts in der Größenordnung von 80 % kommt. Durch Extrapolation der Wasserstoffgehalte in den Schichten in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt er als Wert, welcher zu einem Verhältniss von H:Al:O=1:1:1 führt, eine Substrattemperatur von 238 °C. (Bei einer so geringen Substrattemperatur ist allerdings praktisch keine vollständige Zersetzung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ möglich). Weitere Untersuchungen zur Zusammensetzung der Schichten wurden von Faber mittels Sputtered Neutral Mass Spectrometry (SNMS) [57] und von Blin [59] und Chéty-Gimondo [61] mittels Laserionisationsmassenspektrometrie durchgeführt, lieferten jedoch keine weiteren hier interessierenden Ergebnisse und werden daher hier nicht wiedergegeben. Um mögliche kristalline Phasen zu identifizieren, werden die Schichten weiterhin mittels Röntgendiffraktometrie untersucht, wobei keine Reflexe und somit keine kristalline Phase nachzuweisen sind, dies bestätigt sich auch in transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen. Spektralellipsometrische Untersuchungen unter Zuhilfenahme der Maxwell-

Garnett-Theorie können, laut Faber, die Vorstellung eines kompositären Materials mit kleinen Aluminiumclustern in einer amorphen Aluminiumoxidmatrix stützen, wobei hierbei z. B. der infrarotspektroskopisch nachgewiesene Wasserstoff unberücksichtigt bleibt. Einflüsse, die der hydridisch am Aluminium gebundene Wasserstoff auf die optischen Materialkonstanten des Aluminiums haben könnte, bleiben dabei jedoch unberücksichtigt. Dies schwächt die Annahme eines kompositären Materials. Erste systematische infrarotspektroskopische Untersuchungen durch Faber zeigen, dass der Wasserstoff im Temperaturfenster von 250 °C bis 400 °C in hydridischer Form an das Aluminium gebunden ist (Al-H-Valenzschwingung bei $1920 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$, wobei die Intensität des Al-H-Peaks mit zunehmender Temperatur abnimmt). Wolf merkt hierzu an, dass die Intensität der Al-H zugeordneten Banden im Vergleich zu den Al-O-Banden stark vom Winkel des einfallenden IR-Strahls abhängt: Bei flachem Einfall findet man in Relation zu Al-O deutlich höhere Absorptionen durch Al-H als bei steilem Einfall. Entsprechende Valenzschwingungen werden von Faber auch bei Verwendung des deuterierten Precursors nachgewiesen, wobei sich die Absorptionsbande, entsprechend der höheren Masse des Deuteriums im Vergleich zum Wasserstoff, zu kleineren Wellenzahlen ($1399 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$) verschiebt. Anhand dieses, als Isotopeneffekts bekannten Verhaltens, lässt sich nachweisen, dass es sich tatsächlich um die Schwingung der Bindung zwischen Aluminium und Wasserstoff bzw. Deuterium handelt. Blin weist weiterhin nach [59], dass in den Schichten auch Schwingungen von verbrückenden, hydridischen Wasserstoffen auftreten (1640 cm^{-1}). Das Vorhandensein hydridischen Wasserstoffs in zwei unterschiedlichen Zuständen, terminal und verbrückend, lässt sich weiterhin mittels ^1H -NMR-Spektroskopie nachweisen, wobei sich $39 \pm 5 \%$ des Wasserstoffes in terminaler Position und $61 \pm 5 \%$ in verbrückender Position befinden [59]. Außer den Valenzschwingungen von Al-H (bzw. Al-D) tritt bei Messung mit s-polarisiertem IR-Licht in den Reflektionsspektren neben zahlreichen Banden, die diversen Al-O-Schwingungen zugeordnet werden können, regelmäßig eine scharfe, intensitätsstarke Bande auf, deren Lage im Bereich von 950 cm^{-1} bis 1050 cm^{-1} variiert. Bisher

C-H-N-Analysen, welche im Rahmen verschiedener Arbeiten durchgeführt wurden, sowie insbesondere laserionisationsmassenspektrometrische Untersuchungen durch Chéty-Gimondo [61] zeigen weiterhin, dass es bei hohem Precursorfluss zu Kontaminationen der Schicht mit organischen Fragmenten des Precursors und mit unzersetztem Precursor kommt.

In der Literatur findet sich eine weitere Syntheseroute, mit der ein HAIO entsprechendes Material hergestellt werden kann. Es handelt sich dabei um die von Liu *et al.* beschriebene direkte Umsetzung von Trimethylamin-alan ($\text{H}_3\text{Al}\cdot\text{HMe}_3$) mit 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxan bzw. Hexamethylcyclotrisiloxan, bei der pulverförmiges HAIO mit hohen Kohlenstoff und Stickstoffverunreinigungen entsteht [65]. Auch hierbei handelt es sich um ein amorphes Material, welches in der IR-Spektroskopie eine Al-H-Valenzschwingung im Bereich von 1895 cm^{-1} bis 1929 cm^{-1} zeigt [65].

Aufgrund der bisher angestellten Untersuchungen können keine exakten Aussagen über die Struktur von HAIO getroffen werden. Daher hat Andres, ausgehend von ihren Ergebnissen und von der bekannten Kristallstruktur des Aluminiumoxochlorids (ClAlO) [66], Vorschläge für die Struktur der HAIO-Schicht gemacht. Abbildung 2.4 zeigt eine Schichtstruktur aus Al-O, bei der die einzelnen Schichten durch terminale, hydridische Wasserstoffe voneinander getrennt sind.

Neben dieser Struktur mit terminalem Wasserstoffen gibt Andres auch ein Schichtmodell an, das ausschließlich auf verbrückenden Hydriden beruht; eine Darstellung dieses Modells gibt Abbildung 2.5.

Vermutlich liegt in der Realität eine Kombination beider Modelle vor, was auch das Auftreten von Schwingungsbanden, die terminalen, und Schwingungsbanden, die verbrückendem Aluminiumhydrid zugeordnet werden, erklärt. Burkhart hat in seiner 2006 vorgelegten Dissertation Dichtefunktionalrechnungen zur Strukturaufklärung von HAIO durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass sich bei allen gerechneten $(\text{HAIO})_n$ -Isomeren ($n \leq 6$) die Wasserstoffatome in der äußeren Peripherie der Struktur befinden. Berechnete Valenzschwingungen stimmen gut mit der Lage der terminalen Al-H-Schwingungen in experimentellen Spektren überein [63]. Von Burk-

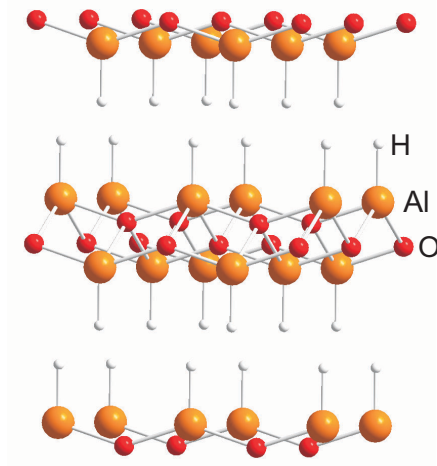


Abbildung 2.4.: Strukturvorschlag des Oxoaluminiumhydrids HAIO mit terminalem Aluminiumhydrid nach [60]

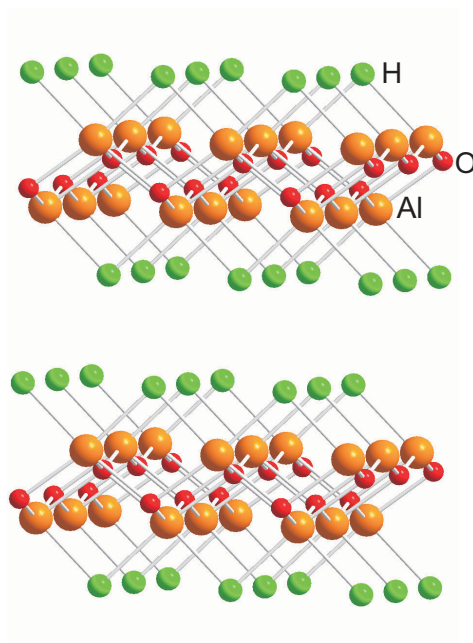
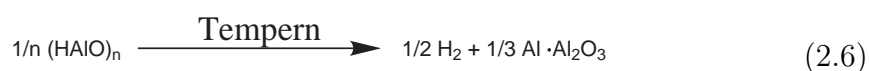


Abbildung 2.5.: Strukturvorschlag des Oxoaluminiumhydrids HAIO mit verbrückendem Aluminiumhydrid nach [60]

hart in Zusammenarbeit mit Dong durchgeführte Rechnungen mit $n=1-26$ HAIO-Einheiten zeigen, wie bereits von Andres vermutet, eine starke strukturelle Ähnlichkeit zu ClAlO [56]. Da der Wasserstoff nicht stöchiometrisch vorliegt, kommt es aber vermutlich, im Gegensatz zum kristallinen ClAlO, zu Faltungen und Verwachsungen, was den amorphen Charakter der HAIO-Schicht erklärt. Kernresonanzspektroskopische Untersuchungen belegen Koordinationszahlen des Aluminiums zwischen 4 und 6, was auf eine ungeordnete Struktur hindeutet, wie sie z. B. auch für die klassischen SiO_2 -Gläsern typisch ist.

Von Faber durchgeführte Alterungsversuche über mehrere Monate von HAIO-Schichten auf Metallen in Luft und 30°C warmem Wasser führen zu keiner IR-spektroskopisch oder lichtmikroskopisch feststellbaren Veränderung der Schichten. Auch unter dem Einfluss von Säuren ist nur eine geringfügige Wasserstoffentwicklung festzustellen, wohingegen es durch Behandlung mit starken Laugen zur Bildung von Hexahydroxoaluminat kommt.

Entgegen der guten Langzeitstabilität der HAIO-Schichten bei Raumtemperatur und in Wasser zeigt sich bereits bei Faber [57] eine geringe Stabilität gegenüber erhöhten Temperaturen. Beim Tempern einer bei 300°C abgeschiedenen Schicht bei Temperaturen von über 450°C färbt sich diese, ausgehend von Inhomogenitäten, grau-schwarz. Massenspektrometrisch lässt sich dabei die Freisetzung von Wasserstoff nachweisen. In den entsprechenden Infrarotspektren verschwindet gleichzeitig die Al-H-Schwingungsbande; in manchen Versuchen kann Faber das Auftreten von OH-Schwingungen beobachten. Ausgehend von diesen Ergebnissen und der Annahme einer idealisierten Schichtzusammensetzung von $\text{H:Al:O}=1:1:1$ lässt sich die Reaktion, wie in Gleichung 2.6 angegeben zusammenfassen.



Andres hat in ihrer Dissertation die thermische Stabilität der HAIO-Schichten systematisch untersucht. Infrarotspektroskopische Untersuchungen während einer Temperbehandlung unter Stickstoffatmosphäre zeigen, dass es bereits ab 400°C und

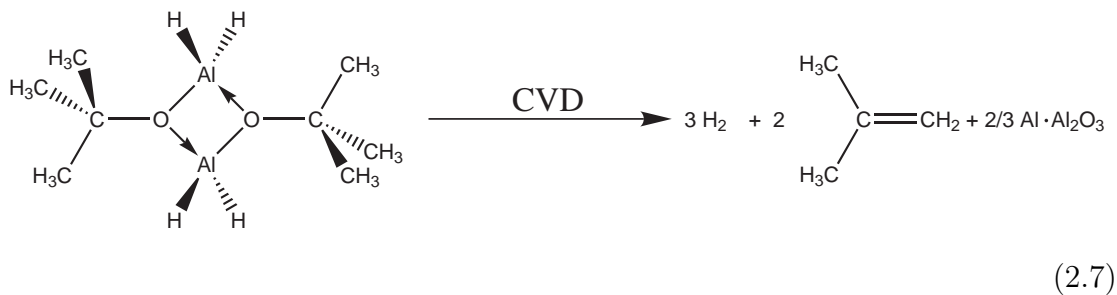
Temperzeiten von wenigen Minuten zu einer Abnahme der Al-H-Schwingungsbande (1950 cm^{-1}) kommt. Ein nahezu vollständiges Verschwinden der Bande und eine Schwarzfärbung der Schicht ist jedoch, unabhängig von der Dauer der Behandlung, bei Temperaturen unter $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht und knapp oberhalb von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ erst ab Dauern von mehr als 7 h festzustellen. Bei Temperaturen von $680\text{ }^{\circ}\text{C}$ kann die Umwandlung der HAIO-Schicht innerhalb weniger Minuten erreicht werden. Dieses Verhalten deutet auf eine Abnahme des hydridischen Wasserstoffs in verschiedenen Temperaturintervallen bzw. oberhalb verschiedener Aktivierungsschwellen hin. Die deutliche Abnahme des Wasserstoffs in den Schichten während des Temperprozesses lässt sich auch durch Sekundärionenmassenspektroskopie an HAIO-Schichten vor und nach dem Temperprozess nachweisen. Massenspektrometrische Untersuchungen von Andres zeigen, dass es bei Temperprozessen in einem dynamischen Vakuum von $2,5 \cdot 10^{-2}$ mbar ab etwa $480\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu einer Freisetzung von Wasserstoff aus den HAIO-Schichten kommt, wobei die Menge an freigesetztem Wasserstoff zunächst ansteigt, um, unter den von Andres gewählten Parametern, nach etwa einer halben Stunde ein Maximum zu erreichen. Nach etwa zwei Stunden wird kein weiterer Wasserstoff mehr detektiert; die HAIO-Schichten haben sich insgesamt schwarz gefärbt. Bei höheren Tempertemperaturen laufen die entsprechenden Vorgänge schneller ab, so ist die Wasserstofffreisetzung bei $520\text{ }^{\circ}\text{C}$ bereits nach etwa einer Stunde beendet. Die Schichten behalten dabei, wie mittels Rasterkraftmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie nachweisbar ist, ihre ursprüngliche Morphologie [60] und Rauigkeit ($R_a=26\text{ nm}$ [62]). Mittels energiedispersiver Röntgenanalytik wird ein Verhältnis von $\text{Al}:\text{O}=1:1$ festgestellt, und röntgendiffraktometrische Messungen zeigen kristallines Aluminium und kristallines γ -Aluminiumoxid. Auch bei der pulverförmigen, von Liu und Mitarbeitern hergestellten HAIO-Form kann nach Temperaturbehandlung metallisches Aluminium mittels NMR nachgewiesen werden. Im Gegensatz zu den HAIO-Schichten setzt der thermische Abbau jedoch schon ab $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein; die geringere Stabilität des HAIO-Pulvers zeigt sich auch an der spontanen Reaktion mit Wasser unter Bildung von mikrokristallinem

Bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [65]. Beim Tempern im Bereich von 800°C bis 1100°C bilden sich zusätzlich kristalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ *Nanorods* mit einer Länge von einigen Mikrometern und Durchmessern im Bereich von $0,3\ \mu\text{m}$ [67].

Die von Faber [57], Blin [59], Andres [60], Chéty-Gimondo [61] und Wolf [62] durchgeführten Untersuchungen zur Umwandlung der metastabilen HAIO -Schichten in $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositmaterial mittels Laserlicht werden nicht hier, sondern in Kapitel 4 näher beschrieben.

Verwendet man während der Abscheidung Substrattemperaturen von über 450°C , bildet sich unmittelbar eine tiefschwarze Schicht, die ähnlich wie bei der Beschichtung auf Quarz, aus Kugeln besteht [57]. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Andres zeigen im Falle von bei hohem Precursorfluss ($p=4\cdot 10^{-1}$ mbar bzw. $T_{\text{Precursor}}=20^\circ\text{C}$) und einer Substrattemperatur von 500°C hergestellten Schichten einen Aufbau aus vielen Teilen in der Größenordnung weniger Mikrometer, auf denen sich wiederum kleinere Teilchen befinden. Wolf gibt für entsprechende Oberflächen eine Rauigkeit von $R_a=362\ \text{nm}$ an [62]. Verwendet man einen geringeren Precursorfluss ($p=4,5\cdot 10^{-2}$ mbar bzw. $T_{\text{Precursor}}=0^\circ\text{C}$) bilden sich größere Agglomerate mit einem Durchmesser von z. T. über $15\ \mu\text{m}$ [60]. Auch diese bestehen aus Aluminium und Sauerstoff im Verhältnis von eins zu eins, wie von Faber durchgeführte EDX-Analysen bestätigen [57]. Faber findet in diesen Schichten einen vergleichsweise hohen Anteil an Wasserstoff und Kohlenstoff. Im Gegensatz zu der Niedertemperaturform zeigen sich bei Substrattemperaturen über 450°C im Röntgendiffraktogramm jedoch Reflexe, die metallischem Aluminium zugeordnet werden; dies konnte auch mittels ^{27}Al -MAS-Kernresonanzspektroskopie bestätigt werden. Andres leitet anhand der Debye-Scherrer-Gleichung aus den Röntgendiffraktogrammen eine mittlere Kristallitgröße von $40\ \text{nm}$ ab (für eine Substrattemperatur von 500°C und einen hohen Precursorfluss mit $p=0,4$ mbar), entsprechende Werte ergeben sich auch in der Transmissionselektronenmikroskopie [60]. Wolf kann mittels Elektronenbeugung ebenfalls das Vorhandensein von kristallinem Aluminium nachweisen [62]. Bei Temperaturen über 500°C zeigen sich zusätzliche Reflexe

in den Röntgendiffraktogrammen, die Faber κ -Aluminiumoxid zuordnet. Auch bei Temperaturen zwischen 450 °C und 500 °C entsteht Al_2O_3 : Verwendet man einen geringen Precursorfluss ($p=5,2 \cdot 10^{-2}$ mbar), lässt sich kristallines $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unmittelbar durch Röntgendiffraktometrie nachweisen, bei höherem Precursorfluss lässt sich das Vorhandensein von Al_2O_3 durch zehnminütiges Tempern der Schichten bei 600 °C im Vakuum und anschließende Röntgendiffraktometrie nachweisen [60]. Im Bereich hoher Substrattemperaturen, über 450 °C, erfolgt bei der chemischen Gasphasenabscheidung daher, im Gegensatz zum Verhalten bei niedrigen Temperaturen (Gleichung 2.5), die in Gleichung 2.7 zusammengefasste Reaktion.



Ähnlich wie bei den HAIO-Schichten findet man auch in den bei über 450 °C hergestellten Schichten organische Kontaminationen aus dem Precursormolekül; dies ist umso ausgeprägter, je höher der gewählte Precursorfluss ist. Andres stellt in entsprechend hergestellten Proben, nach Tempern bei 600 °C, zusätzlich die Entstehung von kristallinem Aluminiumcarbid (Al_4C_3) fest [60].

Die Frage der Struktur von HAIO wird im nächsten Abschnitt noch einmal aufgegriffen, in dem über ergänzende infrarotspektroskopische Untersuchungen berichtet wird.

2.4. Infrarotspektroskopische Untersuchungen der HAIO-Schicht

Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben zeigt die HAIO-Schicht im Röntgendiffraktogramm keine Hinweise für das Vorhandensein einer kristallinen Phase. Ausgehend von der Analogie zu ClAlO schlägt Andres [60] zwei verschiedenen Modellstrukturen vor, die in den Abbildungen 2.4 und 2.5 auf Seite 22 dargestellt sind. Dabei handelt es sich einerseits um eine Struktur, bei der Wasserstoff hydridisch am Aluminium gebunden ist und sich terminal zwischen den einzelnen Lagen befindet, andererseits um eine Struktur, bei der die Aluminiumatome über Wasserstoffatome verbrückt sind. Polarisations- und winkelabhängige Infrarot-(IR)-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, Vorzugsrichtungen bestimmter Bindungen zu ermitteln. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel versucht werden, ob mittels dieser Methode genauere Aussagen über die mögliche Schichtstruktur von HAIO getroffen werden können. Hierzu wird zunächst die Herangehensweise und Methodik erläutert, bevor die Ergebnisse der IR-Spektroskopie und der entsprechenden Spektrensimulation dargestellt werden. Die Vorgehensweise ist dabei an ein Verfahren angelehnt, das im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Possart (Universität des Saarlandes) entwickelt wurde [68], die beschriebenen Ergebnisse entstanden in Kooperation mit diesem Arbeitskreis.

2.4.1. Polarisations- und winkelabhängige Infrarotspektroskopie

Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption von IR-Licht bei der Anregung von Schwingungen gleicher Frequenz von Molekülen in den untersuchten Materialien. Die im Rahmen dieser Dissertation erzeugten HAIO-Schichten werden mittels der IR-External-Reflection-Absorption-Spectroscopy-(ERAS)-Technik untersucht. Abbildung 2.6 skizziert den Aufbau und soll der Verdeutlichung der im weiteren verwendeten Begriffe dienen.

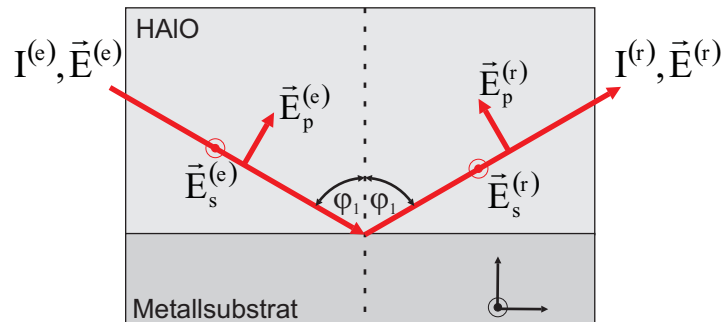


Abbildung 2.6.: Skizze zur IR-External Reflection Absorption Spectroscopy (IR-ERAS) (nach [69])

Bei der verwendeten IR-ERAS wird für alle Schichten unter einem Winkel zwischen 30° und 70° einfallendes linear polarisiertes IR-Licht verwendet, bei dem zwischen p- und s-Polarisation gewählt werden kann. Der elektrische Feldvektor schwingt im Falle der s-Polarisation unabhängig vom verwendeten Winkel φ_1 , in der x-y-Ebene, d. h. parallel zur Oberfläche. Mit s-polarisiertem Licht können lediglich Molekülschwingungen, die sich in dieser Ebene befinden oder der in die x-y-Ebene projizierte Anteil anders gerichteter Molekülschwingungen detektiert werden. Werden Schichten auf Metallsubstraten mit s-polarisiertem Licht untersucht, so kommt es im Metall aufgrund der freien Elektronen zur Ausbildung von sog. Bilddipolen, die den Molekülschwingungen entgegengesetzt schwingen und somit das Auftreten von Absorptionsbanden im IR-Spektrum verhindern. Nur Moleküle bzw. Molekülschwingungen, die weit genug entfernt von der Grenzfläche Schicht-Metall in der x-y-Ebene liegen und somit keine Bilddipole im Metall induzieren, können detektiert werden. Verwendet man p-polarisiertes Licht, so hängt die Schwingungsrichtung des elektrischen Feldes vom verwendeten Winkel ab. Im Falle eines senkrechten Einfalls schwingt auch die p-polarisierte Komponente in der x-y-Ebene, entspricht also dem s-polarisierten Licht. Je weiter man zu streifendem Einfall übergeht (d. h. zu größeren Winkeln φ_1) umso größer wird der Anteil der Welle der in z-Richtung, d. h. senkrecht zur Oberfläche schwingt. Über eine Variation des Winkels kann man also Informationen über die Orientierung von bestimmten Schwingungsmodi erhalten. Durch die Variation des Einfallswinkels kommt es

allerdings zu zusätzlichen Veränderungen in der optischen Situation, insbesondere verändert sich die Länge des Wegs, den das IR-Licht im Material zurücklegt, so dass ein einfacher Vergleich der unter verschiedenen Winkeln aufgenommenen Spektren nicht möglich ist. Um dieses Problem zu umgehen, bietet sich die Möglichkeit der Spektrensimitation, bei der aus der komplexen optischen Funktion des Materials, welche über Fitprozeduren bestimmt wird, Spektren simuliert werden, welche die unterschiedlichen Parameter wie Schichtdicke, Einfallswinkel und Polarisationszustand berücksichtigen. Im nächsten Abschnitt wird dieses Verfahren erläutert.

2.4.2. Spektrensimitation

Aus experimentell erhaltenen Spektren kann durch spektrale Rückrechnung die jeweilige komplexe optische Funktion bestimmt werden. Hierfür bieten sich prinzipiell drei Verfahren an: Die sog. Zwei-Spektren-Methode, die Kramers-Kronig-Transformation und die Oszillatormodell-Parameterfit-Methode. Aufgrund verschiedener in [69] erläuterten Vorteile wird hier die Oszillatormodell-Parameterfit-Methode verwendet. Im Rahmen dieser Methode wird auch die spektrale Vorwärtsrechnung benötigt, bei der aus den komplexen optischen Funktionen beliebige Spektren simuliert werden können. Die verwendete Vorgehensweise wird in weiten Teilen [68] entnommen, ergänzt durch Anregungen aus [69] und [70] und angepasst auf die Erfordernisse der HAIO-Schichten. Für die Berechnungen wird im Rahmen dieser Dissertation die Software Scout2 [71] eingesetzt.

Um die Verfahrensweise bei der spektralen Rückwärtsrechnung und der Spektrensimitation, der sog. spektralen Vorwärtsrechnung, zu verstehen, wird im folgenden knapp auf die zu Grunde liegende Theorie eingegangen. Genauere Ausführungen sind der Literatur wie [72] zu entnehmen.

Die aus den Maxwellgleichungen für ebene Wellen in einem Medium entlang der z -Achse abzuleitende Beziehung

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cdot \exp(-\imath \cdot (\omega \cdot t - \sqrt{\hat{\epsilon}} \cdot \omega \cdot z / c_0)) \quad (2.8)$$

mit:

\mathbf{E} : Vektor der elektrischen Feldstärke nach der Wechselwirkung mit dem Medium

\mathbf{E}_0 : Vektor der elektrischen Feldstärke der einfallenden Welle

ω : Kreisfrequenz

$\hat{\epsilon}$: komplexe dielektrische Funktion des Mediums

z : Weg

c_0 : Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

beschreibt die Wechselwirkung des Lichts mit einem homogenen, isotropen dielektrischen Medium. Dabei ist die komplexe dielektrische Funktion $\hat{\epsilon}$ frequenzabhängig. Sie wird oft in der Form $\hat{\epsilon}(\tilde{\nu}) = \epsilon'(\tilde{\nu}) + \imath \cdot \epsilon''(\tilde{\nu})$ dargestellt (Wellenzahl $\tilde{\nu} = 1/\lambda$ mit λ : Wellenlänge). Sie hängt mit der komplexen optischen Funktion zusammen, welche in der geometrischen Optik Brechung und Dämpfung einer elektromagnetischen Welle beim Durchlaufen eines Mediums beschreibt: $\hat{n}(\tilde{\nu}) = n(\tilde{\nu}) + \imath \cdot k(\tilde{\nu}) = \sqrt{\hat{\epsilon}(\tilde{\nu})}$. (Dies gilt wegen $\hat{n}(\tilde{\nu}) = \sqrt{\hat{\mu} \cdot \hat{\epsilon}}$ für magnetische und dielektrisch isotrope Medien mit $\hat{\mu} \approx 1$ (mit \hat{n} : komplexer Brechungsindex, n : reeller Brechungsindex, k : Extinktionskoeffizient und $\hat{\mu}$: magnetische Permeabilität)).

Im Unterschied zu dieser idealisierten Beschreibung, in der nur ein Medium auftritt, hat man es in der Realität stets mit durch Grenzflächen voneinander getrennten Medien zu tun. An Grenzflächen zwischen zwei Medien wird ein Teil der Intensität der elektromagnetischen Welle reflektiert, ein anderer Teil wird transmittiert. Zur Beschreibung des jeweils reflektierten bzw. transmittierten Anteils

der elektrischen Feldstärke dienen dabei die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten, in denen sich auch der jeweilige optische Aufbau widerspiegelt. In ihnen kommt zudem die Polarisation des verwendeten Lichts zum Tragen.

Abbildung 2.7 zeigt die Verhältnisse an einer Grenzfläche zwischen zwei halbnendlichen Medien. Die Zusammenhänge zwischen den verschiedenen elektrischen Feldvektoren geben die Fresnel-Gleichungen für das sog. Zweimedienmodell. Sie

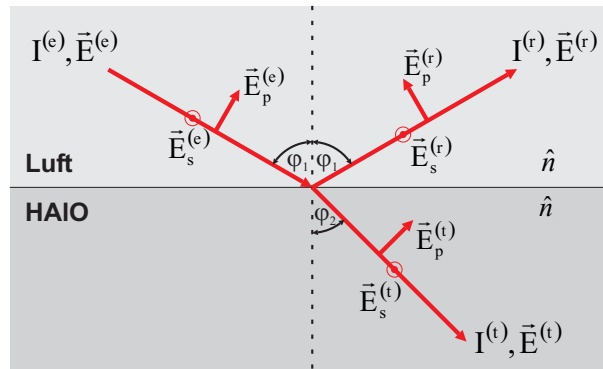


Abbildung 2.7.: Optische Situation im Falle des Zweimedienmodells (nach [69])

sind in den Gleichungen 2.9, 2.10, 2.11 und 2.12 gegeben. Dabei steht (e) für die einfallenden, (r) für die reflektierte und (t) für die transmittierte elektrische Feldstärke. s bzw. p geben die Polarisationsrichtung des Lichts an.

$$\hat{r}_p = \frac{\hat{E}_p^{(r)}}{\hat{E}_p^{(e)}} = \frac{\hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_1) - \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_2)}{\hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_2)} \quad (2.9)$$

$$\hat{t}_p = \frac{\hat{E}_p^{(t)}}{\hat{E}_p^{(e)}} = \frac{2 \cdot \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1)}{\hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_2)} \quad (2.10)$$

$$\hat{r}_s = \frac{\hat{E}_s^{(r)}}{\hat{E}_s^{(e)}} = \frac{\hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1) - \hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_2)}{\hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_2)} \quad (2.11)$$

$$\hat{t}_s = \frac{\hat{E}_s^{(t)}}{\hat{E}_s^{(e)}} = \frac{2 \cdot \hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1)}{\hat{n}_1 \cdot \cos(\varphi_1) + \hat{n}_2 \cdot \cos(\varphi_2)} \quad (2.12)$$

Dabei gilt jeweils $\hat{E} = \mathbf{A} \cdot e^{i\delta}$, wobei \mathbf{A} die maximale Amplitude der Welle an der Grenzfläche und δ der Gangunterschied zwischen s- und p-polarisiertem Licht ist.

Da in der IR-Spektroskopie keine Amplituden, sondern nur Intensitäten detektiert werden können, definiert man das Reflexionsvermögen R und das Transmissionsvermögen T . Darin findet die Tatsache, dass die Intensität dem Betragsquadrat des elektrischen Feldstärkevektors proportional ist, ihren Niederschlag. Die für den Fall einer ebenen Grenzfläche zwischen zwei halbunendlichen Medien gültigen Transmissions- und Reflexionsvermögen sind in den Gleichungen 2.13, 2.15, 2.14 und 2.16 wiedergegeben.

$$R_p = \frac{I_p^{(r)}}{I_p^{(e)}} = |\hat{r}_p|^2 \quad (2.13)$$

$$R_p = \frac{I_p^{(t)}}{I_p^{(e)}} = \frac{n_2}{n_1} |\hat{t}_p|^2 \quad (2.14)$$

$$R_s = \frac{I_s^{(r)}}{I_s^{(e)}} = |\hat{r}_s|^2 \quad (2.15)$$

$$T_s = \frac{I_s^{(t)}}{I_s^{(e)}} = \frac{n_2}{n_1} \cdot |\hat{t}_s|^2 \quad (2.16)$$

Anhand dieser Gleichungen lässt sich erkennen, dass die von Reflexions- und Transmissionsvermögen bestimmten IR-Spektren nicht allein die sich in den komplexen optischen Funktionen widerspiegelnden Materialeigenschaften enthalten, sondern auch von der Polarisation des verwendeten Lichts und dem Einfallswinkel abhängen. Ausgehend von diesen Gleichungen ist es bei bekannten optischen Funktionen möglich, Spektren beliebigen Einfallswinkels und Polarisation zu simulieren.

Zur Bestimmung der komplexen optischen Funktion von HALO-Schichten wird, wie bereits erwähnt, die sog. Oszillatormodell-Parameterfit-Technik genutzt. Dabei handelt es sich um eine Technik, die sich der spektralen Vorwärtsrechnung bedient. Eine genaue Ableitung findet sich z. B. in [72], im Folgenden werden die Zusammenhänge nur knapp zusammengefasst.

Die Absorption von IR-Licht wird von der Anregung von Schwingungen gleicher Frequenz in den untersuchten Molekülen ausgelöst. Diese Schwingungen können durch ein Oszillatormodell beschrieben werden. Man geht dabei davon aus, dass

elektrische Dipole im eingestrahnten elektrischen Wechselfeld zu erzwungenen mechanischen Schwingungen angeregt werden.

Dieser Vorgang lässt sich im Falle eines gedämpften harmonischen Oszillators in einer vereinfachten, eindimensionalen Betrachtungsweise durch folgende inhomogene Differentialgleichung beschreiben:

$$m \cdot \ddot{r} + 2 \cdot \gamma \cdot m \cdot \dot{r} + m \cdot \omega_0^2 \cdot r = q \cdot E \quad (2.17)$$

mit:

m : Masse des Schwingers

r : Auslenkung aus der Ruhelage

\dot{r} : erste Ableitung von r nach der Zeit t

\ddot{r} : zweite Ableitung von r nach der Zeit t

γ : Dämpfung des Oszillators

ω_0 : Resonanzfrequenz des Oszillators

q : Ladung des Schwingers

E : Anregendes elektrisches Feld

Aus der Lösung der Differentialgleichung ergibt sich für den elementaren Dipol p :

$$p = q \cdot r = \frac{q^2 \cdot E}{m} \cdot \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2 \cdot \gamma \cdot \omega} \quad (2.18)$$

Daraus lässt sich über $p = \epsilon_0 \cdot \kappa \cdot E$ die mikroskopische Polarisierbarkeit κ ableiten (mit ϵ_0 : Dielektrizitätskonstante des Vakuums). Wenn man berücksichtigt, dass sich das Lokalfeld eines Dipols aus dem äußeren elektrischen Feld E und den elektrischen Feldern aller ihn umgebenden Dipole zusammensetzt, gibt es einen Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit κ und der komplexen dielektrischen Funktion des

Mediums \hat{n} . Dies zeigt sich in der Clausius-Mosotti-Gleichung, aus der sich direkt die für $\hat{\mu} \approx 1$ gültige Lorentz-Lorenz-Formel ableitet (siehe auch [72]):

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} = \frac{N \cdot \kappa}{3} = \frac{N \cdot \kappa_0}{\omega_0^2 - \omega^2 - 2 \cdot \nu \cdot \omega \cdot \gamma} \quad (2.19)$$

Durch sie wird die makroskopische Größe der komplexen optischen Funktion \hat{n} mit der mikroskopischen Größe der Polarisierbarkeit eines Oszillators κ in Verbindung gesetzt. (N ist dabei die Anzahldichte der Dipole, $\kappa_0 = q^2/\epsilon_0 \cdot m$). Es ist also möglich, die optische Funktion einer Probe durch einen Satz Funktionen solcher harmonischen Oszillatoren darzustellen.

Bei der Oszillatormodell-Parameterfit-Technik wird nun ein Satz von Oszillatoren durch variable Parameter wie Resonanzfrequenz ω_0 , Stärke $N \cdot \kappa_0$ und Dämpfung γ bestimmt. Das Fitmodell für \hat{n} lässt sich also für M Oszillatoren wie folgt darstellen:

$$\frac{\hat{n}^2 - 1}{\hat{n}^2 + 2} = \frac{N}{3} \cdot \sum_{j=1}^M \frac{\kappa_{0,j}}{\omega_{0,j}^2 - \omega^2 - 2 \cdot \nu \cdot \omega \cdot \gamma_j} \quad (2.20)$$

Hinzu kommt der dielektrische Untergrund ϵ'_∞ , der den nahezu konstanten Anteil der höherfrequenten Elektronenpolarisation am Realteil der dielektrischen Funktion beschreibt. Dieser lässt sich aus dem ellipsometrisch bestimmten Brechungsindices der Proben für sichtbares Licht bestimmen.

Die komplexe optische Funktion wird dann wie folgt bestimmt: Unter Berücksichtigung eines frei wählbaren Satzes von Oszillatoren bestimmt die Software Scout2 die optische Funktion der Probe. In der spektralen Vorwärtsrechnung wird hieraus ein Spektrum unter Zuhilfenahme des entsprechenden optischen Schichtmodells simuliert. Scout2 verwendet zur Berechnung auch im einfachen Zwei-Medien-Fall nicht direkt die Fresnelgleichungen, sondern einen auf Matrizen aufbauenden Algorithmus, der die Simulation beliebiger Schichtmodelle erlaubt. In einer zeitaufwendigen Fitprozedur werden die Parameter der Oszillatoren derart variiert, dass die Abweichungen zwischen dem simulierten Spektrum und einem in die Software im-

portierten, experimentell erhaltenen Spektrum minimiert werden. Am Ende steht schließlich ein Oszillatormodell, das die komplexe optische Funktion hinreichend genau darstellt.

Es ist anzumerken, dass in der Spektrens simulationssoftware Scout2 anstelle der erläuterten einfachen harmonischen Oszillatoren die in [73] beschriebenen sog. Kim-Oszillatoren verwendet werden. Sie sind numerisch effizienter umsetzbar und berücksichtigen zusätzlich zu den oben genannten Parametern die Gaußverbreiterung von Peaks mit dem sog. Gauß-Lorentz-Faktor ($\sigma > 5$: Lorentz-Peak, $\sigma = 0$: Gauß-Peak). Die Formel des Kim-Oszillators lautet:

$$\hat{\varepsilon}_{Kim} = 1 + \frac{\vartheta^2}{\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu} - \iota \cdot \tilde{\nu} \cdot \tau(\tilde{\nu})} \quad (2.21)$$

mit:

$$\tau(\tilde{\nu}) = \gamma \cdot \exp\left(-\frac{1}{1 + \sigma^2} \cdot \left(\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0}{\gamma}\right)^2\right)$$

$\tilde{\nu}_0$: Resonanzwellenzahl des Oszillators

ϑ : Stärke des Oszillators

γ : Dämpfung des Oszillators

σ : Gauß-Lorentz-Faktor

Das beschriebene Verfahren wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung der komplexen optischen Funktionen verschiedener HAIO-Schichten verwendet. In diesem Fall muss das Zweimedienmodell erweitert werden. Man geht von einer dünnen HAIO-Schicht zwischen zwei halbunendlichen Medien (Luft und Substrat; hier: Edelstahl) aus und erhält das in Abbildung 2.8 gegebene Dreimedienmodell.

Auch dieses Modell stellt die Realität nur vereinfacht dar, da es sich bei Edelstahl nicht um ein homogenes Material handelt. Auf die exaktere Darstellung der vorlie-

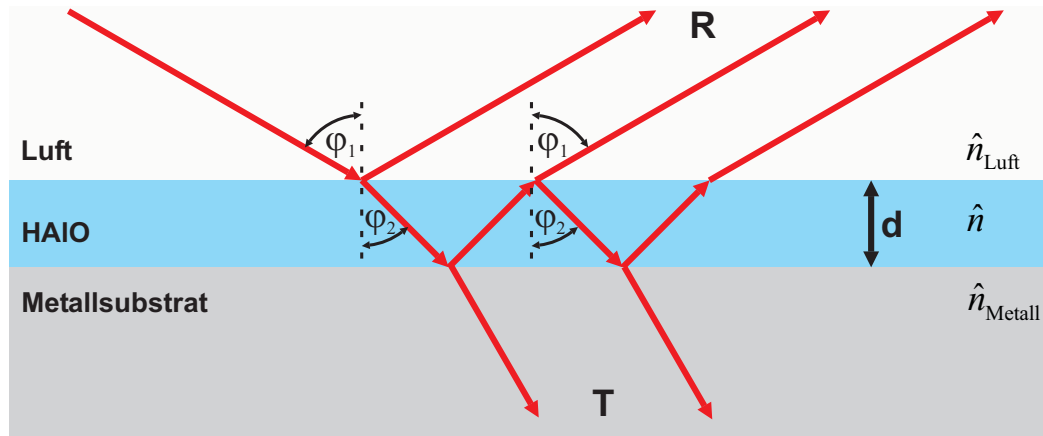


Abbildung 2.8.: Optische Situation im Falle des Dreimedienmodells (nach [69])

genden Situation als Viermedienmodell bei dem sich zwischen Metallsubstrat und HAIO-Schicht eine dünne Metalloxidschicht (im Fall von Edelstahl hauptsächlich Chromoxid) befindet, wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet, da keine exakten Informationen zu Dicke, Zusammensetzung und optischer Funktion der Oxidschicht vorliegen. Beispielhafte Berechnungen unter der Annahme einer dünnen Chromoxidschicht zeigen, dass der Einfluss dieser Oxidzwischen-schicht auf die Infrarotspektren vernachlässigbar ist. Im weiteren Verlauf werden die Berechnungen daher anhand des vorgestellten Dreimedienmodells. Als optische Funktion des Edelstahlsubstrats wird dabei die von Eisen verwendet; sie wurde [74] entnommen.

Nachdem damit die Grundlagen der IR-ERAS und der Spektrensimmulation mittels Oszillatormodell-Parameterfit kurz vorgestellt sind, werden im folgenden die im Rahmen dieser Dissertation mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse zur Strukturaufklärung von HAIO wiedergegeben.

2.4.3. Ergebnisse hinsichtlich der Struktur von HAIO

Bei HAIO finden sich IR-Schwingungsbanden in verschiedenen Bereichen, deren Zuordnung nach der Literatur [47; 48; 75; 76] in Tabelle 2.1 zusammengefasst sind (ν = Streckschwingungen, δ = Deformationsschwingungen).

Da die optische Situation und damit die Spektren unmittelbar von der Schichtdicke der jeweiligen HAIO-Schichten beeinflusst werden, werden zunächst mittels Ellipsometrie die Schichtdicken der HAIO-Schichten auf Edelstahlsubstraten die für die Infrarotspektroskopie hergestellt wurden bestimmt.

Bandenzuordnung	Bandenlage $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Referenz
$\nu(\text{Al-H})$	1900-1600	[48; 75]
mit $\nu(\text{Al-H})_{\text{terminal}}$	1700-1900	[47; 48]
mit $\nu(\text{Al-H})_{\text{verbrückt}}$	1600-1700	[47; 48]
$\delta(\text{Al-O})$	1068	[76]
$\nu(\text{Al-O-Al})_{\text{asymmetrisch}}$	934	[76]
kondensierte AlO_4 -Tetraeder	834	[76]
$\delta(\text{Al-H})$	764	[48]
isolierte AlO_4 -Tetraeder	731	[76]
kondensierte AlO_6 -Oktaeder	630	[76]

Tabelle 2.1.: IR-Bandenzuordnung von H-Al und Al-O-Schwingungen in HAIO nach [47; 48; 75; 76]

Um zunächst zu überprüfen, ob in IR-Spektren von HAIO-Schichten auf Edelstahlsubstraten Orientierungseffekte zu erwarten sind, werden Spektren, die mit s- und p-polarisiertem Licht aufgenommen wurden, miteinander verglichen. Dabei verwendet man Spektren "dicker" HAIO-Schichten, um die beschriebenen Effekte der Bilddipole im Metallsubstrat zu minimieren. Abbildung 2.9 zeigt Spektren einer ca. 1800 nm dicken Schicht, die durch chemische Gasphasenabscheidung bei einer Substrattemperatur von 300 °C und einer Dauer von zwei Stunden erzeugt wurde.

Die beiden dargestellten Spektren wurden unter einem möglichst großen Einfallswinkel, in diesem Fall 70°, aufgenommen, um einen möglichst großen Unterschied zwischen s- und p-Polarisation zu erreichen. Wie zu erkennen ist das s-polarisierte Spektrum von einer deutlichen sinusoidalen Störung überlagert. Entsprechend der Gleichung $d = \frac{1}{2\Delta\tilde{\nu}\sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \varphi_1}}$ hängt die Periodizität dieser als Interferenz-*Fringes* bezeichneten Störungen $\Delta\tilde{\nu}$, die durch Überlagerung des mehrfach reflektierten Infrarotstrahls entstehen, mit der Schichtdicke d zusammen (mit n_1 und n_2 : reelle Brechungsindices der Luft und der Schicht und φ : Einfallswinkel). Im Falle einer ellipsometrisch bestimmten Schichtdicke von 1822 nm und einem ebenfalls ellipso-

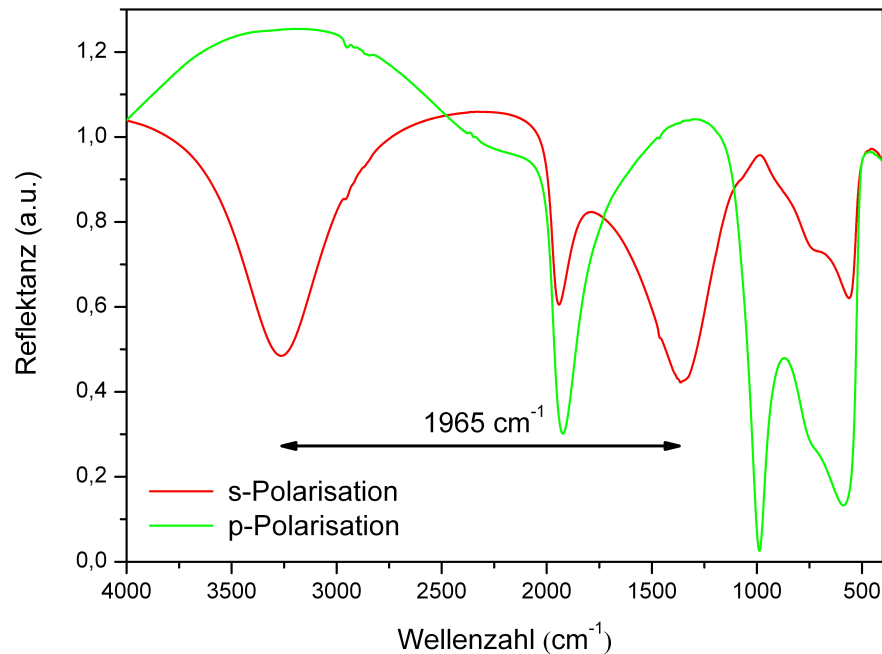


Abbildung 2.9.: IR-ERAS-Spektren einer HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}=300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h, $d_{\text{Schicht}}=1822\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 70° , p- und s-Polarisation)

metrisch bestimmten Brechungsindex der HAIO-Schicht von $n_2=1,56$ ergibt sich somit ein $\Delta\tilde{\nu}$ von 1965 cm^{-1} , wie er in Abbildung 2.9 zu erkennen ist, womit diese Störung eindeutig Interferenzphänomenen zugeordnet werden muss; eine mögliche Zuordnung der breiten Bande bei 3250 cm^{-1} zu O-H-Schwingungen, lässt sich leicht durch Überprüfung eines bei 50° aufgenommenen Spektrums widerlegen, da die Schwingung, entsprechend dem oben gegebenen Zusammenhang eine andere Periodizität aufweist und die vermeintliche Bande somit zu anderen Wellenzahlen verschoben auftritt (Spektrum nicht gezeigt). Die Tatsache, dass in mit p-polarisierter Strahlung aufgenommenen Spektrum ein sehr viel geringerer Interferenzeinfluss zu erkennen ist, lässt sich mit dem sog. Pseudo-Brewster-Winkel φ_{PB} erklären, bei dem es für p-Polarisation zur kleinstmögliche Reflektion an der Grenzfläche Luft HAIO-Schicht kommt; er ist definiert als $\tan\varphi_{PB} = n_2/n_1$. Damit ergibt sich

für die Grenzfläche Luft-HAlO ein φ_{PB} von $59,5^\circ$. Aus der Literatur (z. B. [77]) ist bekannt, dass es im Bereich des Pseudo-Brewster-Winkels zu einer geringeren Ausbildung von *Fringes* in Spektren die mit p-polarisiertem Licht aufgenommen werden kommt. Sieht man von der überlagerten Interferenzschwingung ab, so unterscheiden sich die Spektren einerseits in der Intensität der Absorptionsbanden und andererseits durch das Fehlen der Absorptionsbande bei ca. 1000 cm^{-1} in den s-polarisierten Spektren.

Die Unterschiede in den Absorptionsintensitäten lassen sich mit den im Falle der s-Polarisation vorhandenen Bilddipolen erklären, die die Anzahl der effektiv absorbierenden Molekülschwingungen vermindert und somit zu schwächeren Absorptionsbanden im IR-Spektrum führt. Weiterhin zeigen s- und p-polarisiertes IR-Licht unterschiedliches Eindringverhalten (siehe hierzu z. B. die Berechnungen für ein Modellsystem Luft-Polymerschicht-Metallsubstrat in der Diplomarbeit von Berg [78]). Das völlige Fehlen der Bande bei etwa 1000 cm^{-1} lässt sich jedoch nicht allein damit erklären, hierfür müssen andere Gründe vorliegen, wobei zusätzlich darauf hinzuweisen ist, dass bisher keine eindeutige Zuordnung dieser Bande, die schon in zahlreichen anderen Dissertationen die sich mit oxidischen CVD-Schichten auf Metallsubstraten beschäftigen (siehe z. B. [57; 58; 64]), beobachtet wurde, gelungen ist. Unabhängig von der exakten molekularen Ursache dieser Absorptionsbande lassen sich zwei mögliche Erklärungen für ihr Auftreten in p-Polarisationsspektren geben:

1. Die der Absorptionsbande bei 1000 cm^{-1} zuzuordnenden Molekülschwingungen liegen ausschließlich senkrecht zur Oberfläche (in z-Richtung) und können dadurch mit s-polarisiertem Licht nicht angeregt werden.
2. Die für die Absorptionsbande verantwortlichen Molekülschwingungen, unabhängig von einer etwaigen Vorzugsorientierung, können nur in der Nähe der Grenzfläche zum Metallsubstrat angeregt werden und können daher, da es in diesem Bereich zur Ausbildung von Bilddipolen kommt, nicht mit s-polarisiertem Licht detektiert werden. Dieser Fall würde einen deutlichen

Unterschied im Verhalten von HAIO nahe der Grenzfläche zum Metallsubstrat im Vergleich zum "*Bulk*"-Material belegen.

Im zweiten Fall könnte die Absorptionsbande somit z. B. Oberflächenschwingungen von Al-O-Al-Bindungen zugeordnet werden, wie sie von Lavalley und Benaissa an bei 400 °C getemperten δ - und γ -Aluminiumoxidoberflächen festgestellt wurden [79; 80]; diese Annahme würde auch zu den Ergebnissen der oben angeführten Dissertationen passen, da es sich auch in diesen um Schichten mit Metall-Sauerstoffbindungen, meist sogar Al-O-Al oder Al-O-Mg-Bindungen, handelt.

Um zwischen den beiden Möglichkeiten unterscheiden zu können, wird nun die folgende Herangehensweise gewählt: Zunächst geht man von der Annahme aus, dass es sich bei HAIO um ein isotropes, das heißt keine Vorzugsorientierungen besitzendes Material handelt. Bei einem Einstrahlwinkel von 54 °, dem sog. magischen Winkel, der auch in der Kernresonanzspektroskopie zum Einsatz kommt, werden dabei gleich viele Moleküle in z-Richtung wie in x-y-Richtung erfasst [71]. Aus diesem Grund verwendet man annähernd bei diesem Winkel aufgenommene Spektren zur Bestimmung der komplexen optischen Funktion. In Abbildung 2.10 ist das experimentell bei einem Winkel von 50 ° gemessene und das aus der komplexen optischen Funktion berechnete Spektrum von HAIO gezeigt. Das Oszillatormodell wurde dabei wie oben erläutert solange variiert, bis experimentelles und berechnetes Spektrum weitestgehend deckungsgleich sind. Die Parameter des Modells sind im Anhang dieser Arbeit gegeben.

Sollte die Bande im Bereich von 1000 cm⁻¹ einer Molekülschwingung, die in z-Richtung liegt, zugeordnet werden können oder sollten andere Schwingungen eine Vorzugsorientierung haben, so sollte sich diese bei Variation des Einfallswinkels und weiterhin p-polarisiertem Licht in einem veränderten Absorptionsverhalten zeigen. Um dies zu überprüfen, werden Spektren bei einem Einfallswinkel von 30 ° und 70 ° aufgenommen. Um diese sinnvoll mit den Spektren bei einem Einfallswinkel von 50 ° vergleichen zu können, werden, ausgehend von der für ein isotropes Material und einem Winkel von 50 ° bestimmten komplexen optischen Funktion, Spektren

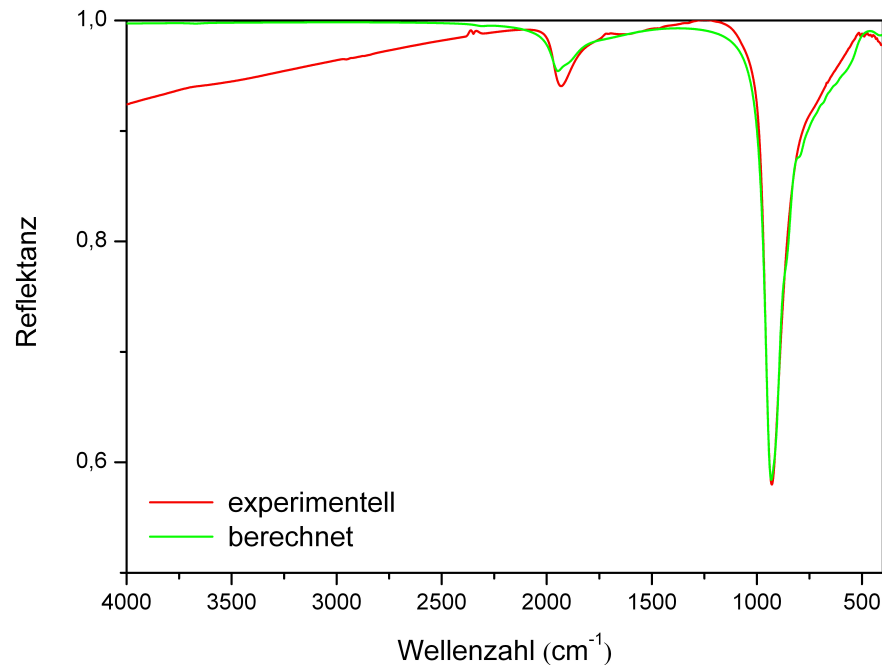


Abbildung 2.10.: Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnetes IR-ERAS-Spektrum und gemessenes IR-ERAS-Spektrum einer HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}=300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=35 min, $d_{\text{Schicht}}=200\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 50 ° , p-Polarisation)

bei 30 ° und 70 ° berechnet. In den Abbildungen 2.11(a) und 2.11(b), sind diese Spektren im Vergleich zu experimentell erhaltenen Spektren wiedergegeben.

Wie zu erkennen führt eine Veränderung des Einfallswinkels nicht zu einer Abweichung zwischen experimentellen und berechneten Spektren, welche wie erläutert die Informationen eines bei 50 ° aufgenommen Spektrums eines als isotrop angenommenen HAIO enthalten; die Schichten verhalten sich also isotrop und weisen keine Vorzugsorientierungen auf. Dies gilt für alle Schwingungsbanden, einschließlich der bei 1000 cm^{-1} . Der Vergleich eines simulierten und eines experimentellen Spektrums in s-Polarisation ergibt ebenfalls eine gute Übereinstimmung (Spektrum nicht gezeigt).

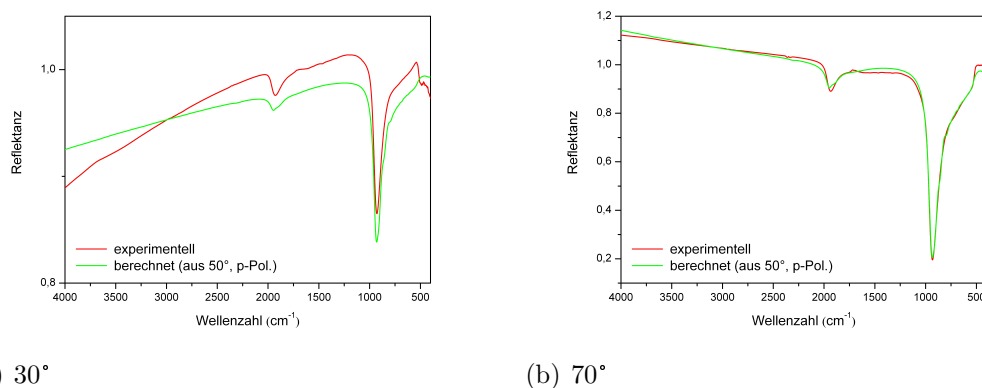
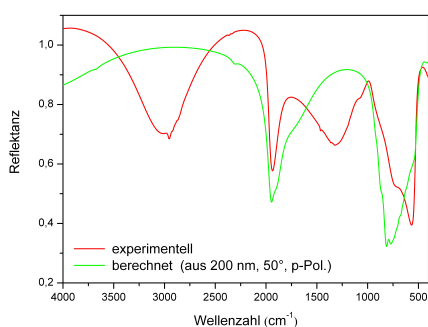


Abbildung 2.11.: Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren einer HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}=300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=35 min, $d_{\text{Schicht}}=200\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 30 ° und 70 ° , p-Polarisation)

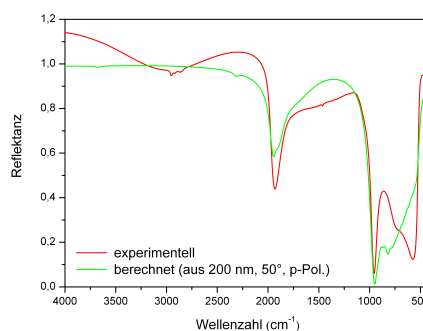
In einem Schichtdickenbereich von bis zu einem Mikrometer ergeben sich unter Verwendung eines isotropen Modells für die komplexe optische Funktion simulierte Spektren, die mit experimentellen Spektren in Intensität und Lage der Absorptionsbanden übereinstimmen. In einigen Spektren kann lediglich ein gewisser Unterschied in der Verkippung der Basislinie festgestellt werden, der jedoch auf messtechnische Einflüsse bei der Aufnahme der experimentellen Spektren und Ungenauigkeiten bei der ellipsometrischen Bestimmung der Schichtdicke zurückgeführt werden kann. Eine Orientierung der Molekülschwingung bei 1000 cm^{-1} in z-Richtung kann daher ausgeschlossen werden. Auch zeigt sich bei den anderen Molekülschwingungen keine Orientierungsabhängigkeit. Aus diesem Grund wird auf die Erstellung eines Oszilatormodells mit einer anisotropen, komplexen optischen Funktion, wie sie prinzipiell in der Software Scout2 [71] möglich ist, verzichtet.

Ein Vorhandensein von Grenzflächen- oder grenzflächennahen Schwingungen kann aus diesem Spektrenvergleich nicht abgeleitet, aber auch nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund werden mit dem entwickelten Modell Spektren von dickeren Schichten berechnet; bei diesen Spektren lässt der Einfluss der Bilddipole im Metall zunehmend nach und die Schwingung bei 1000 cm^{-1} ist auch in den

s-polarisierten Spektren zu erkennen; die Berechnungen beruhen auf dem für eine 200 nm HAIO-Schicht bei einem Einfallswinkel von 50° entwickelten Oszillatormodell (s.o.). Ein Vergleich mit einem experimentell erhaltenen Spektrum einer Schicht mit einer Dicke von 1822 nm wie in Abbildung 2.12(a) zeigt, dass das für ein isotropes Material berechnete Spektrum eine Absorptionsbande auch bei s-Polarisation aufweist, das experimentell aufgenommene Spektrum jedoch nicht; sowohl gemessenes als auch berechnetes Spektrum sind durch die überlagerten *Interference fringes* verzerrt. Abbildung 2.12(b) zeigt die entsprechenden p-polarisierten Spektren. Unterschiede im Bereich unterhalb 800 cm^{-1} beruhen auf Sättigungseffekten des Detektors in diesem Bereich bei den experimentellen Spektren.



(a) s-Polarisation



(b) p-Polarisation

Abbildung 2.12.: Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren einer HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}=300^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h, $d_{\text{Schicht}}=1822\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 50° , p- und s-Polarisation)

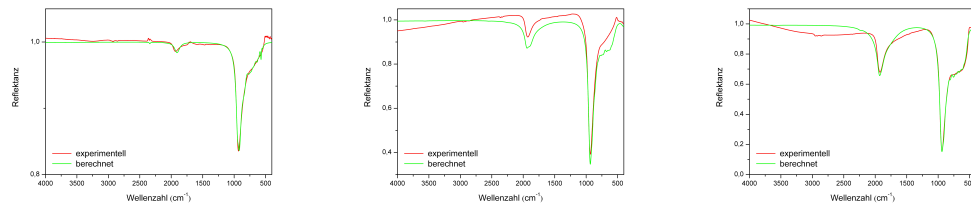
Da das experimentell erhaltene Spektrum auch für diese Schichtdicke keine Bande bei 1000 cm^{-1} aufweist, kann man schließen, dass es sich bei diesen Schwingungen tatsächlich um Schwingungszustände handelt, die sich an oder nahe der Grenzfläche zum Substrat befinden, was die Zuordnung des Peaks zu den in der Literatur beschriebenen Oberflächenschwingungsmodi festigt.

Zusammenfassend kann man also festhalten, dass auch polarisations- und winkelabhängige Infrarotspektroskopie keine eindeutigen Belege für Orientierungen in-

nerhalb der HAIO-Schichten liefert. Hierbei ist allerdings zu beachten, dass sich mit der verwendeten Methodik nur großflächige gleichartige Orientierungen nachweisen lassen, so dass die dargestellten Ergebnisse keine Rückschlüsse über das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein unterschiedlich orientierter und/oder miteinander verwachsener Schichtteilbereiche, die den von Andres vorgeschlagenen Schichtstrukturen entsprechen, zulässt.

Neben Aussagen zu Orientierungsphänomenen innerhalb der HAIO-Schichten kann die vorgestellte Herangehensweise auch dazu genutzt werden zu überprüfen, ob sich dünne Schichten, bei denen die Grenzfläche zum Metall einen höheren Einfluss besitzt, in ihrem Verhalten von Schichten größerer Dicke unterscheiden. Zu diesem Zweck wird von HAIO-Schichten, die bei einer Temperatur von 290 °C abgeschieden wurden und Schichtdicken von 83 nm, 353 nm und 690 nm besitzen, die komplexe optische Funktion bestimmt (Abbildung 2.13(a) bis 2.13(c) zeigt die jeweils verwendeten Spektren sowie die angefütteten berechneten Spektren). Aus den erhaltenen optischen Funktionen werden nun Schichten einer einheitlichen Schichtdicke (hier: 500 nm) berechnet; diese sind in 2.13(d) gezeigt.

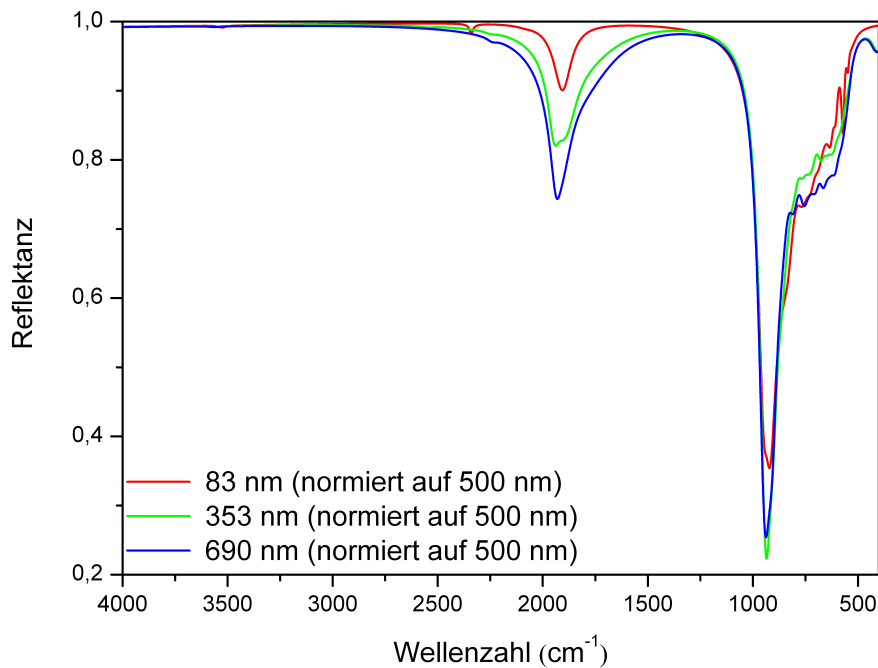
Wie deutlich zu erkennen nimmt die Intensität der - terminalen als auch verbrückenden - H-Al-Schwingungen bei geringeren Schichtdicken ab, man kann also davon ausgehen, dass an der Grenzfläche zum Metall weniger hydridischer Wasserstoff vorzufinden ist, im Gegensatz dazu zeigen alle drei Spektren im Bereich unterhalb 1000 cm⁻¹ (Al-O-Schwingungen) nahezu gleiche Intensitäten; dies gilt vor allem auch für die Schwingungsbande bei 1000 cm⁻¹. Eine Zuordnung dieser Bande zu Schwingungszuständen, die im unmittelbaren Grenzbereich zum Metallsubstrat auftreten, wird durch dieses Verhalten nicht gestützt. Eine endgültige und zweifelsfreie Zuordnung der 1000 cm⁻¹-Schwingungsbande ist daher auch im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich. Die Unterschiede im Spektralbereich unterhalb 850 cm⁻¹ resultieren vermutlich aus Ungenauigkeiten bei der Simulation; weiterhin befinden sich diese Regionen in einem Bereich geringer Sensitivität des bei der



(a) 83 nm

(b) 353 nm

(c) 690 nm



(d) berechnete 500 nm

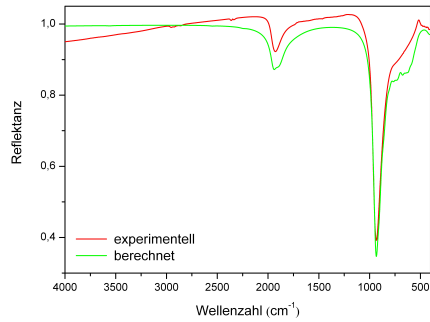
Abbildung 2.13.: Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren von HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=290\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauern= a) 20 min, b) 60 min, c) 120 min, $d_{\text{Schicht}}=$ a) 83 nm, b) 353 nm, c) 690 nm, d) 500 nm (berechnet), Messparameter: Einfallswinkel 50° , p-Polarisation)

Messung verwendeten Detektors, so dass auch die experimentellen Spektren mit Fehlen behaftet sein können.

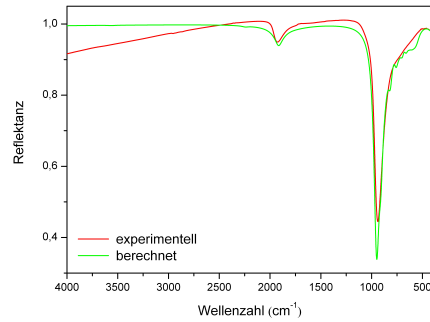
Auch quantitative Aussagen zum Hydridgehalt in Schichten, die bei unterschiedlichen Substrattemperaturen erzeugt wurden, lassen sich gut anhand simulierter Spektren treffen, da damit Einflüsse, die nicht unmittelbar mit der Substrattemperatur zusammenhängen, wie z. B. die Schichtdicke, aus den Spektren eliminiert werden können. Es werden hierzu komplexe optische Funktionen aus experimentellen Spektren von Schichten, die bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschieden wurden, ermittelt. Aus diesen optischen Funktionen werden standardisierte Spektren mit konstanter Schichtdicke, Polarisationszustand und Einfallswinkel berechnet (siehe Abbildung 2.14).

Ein Vergleich dieser, nur noch von der chemischen Zusammensetzung abhängigen Spektren zeigt, wie in Abbildung 2.14(c) zu sehen, dass es, wie bereits von Andres [60] und Wolf [62] untersucht, zu einer deutlichen Abnahme des Wasserstoffgehalts mit zunehmender Substrattemperatur kommt, während die anderen Bereiche des Spektrums von der Temperaturänderung weitgehend unbeeinflusst bleiben. Auf eine quantitative Untersuchung wird hier jedoch verzichtet.

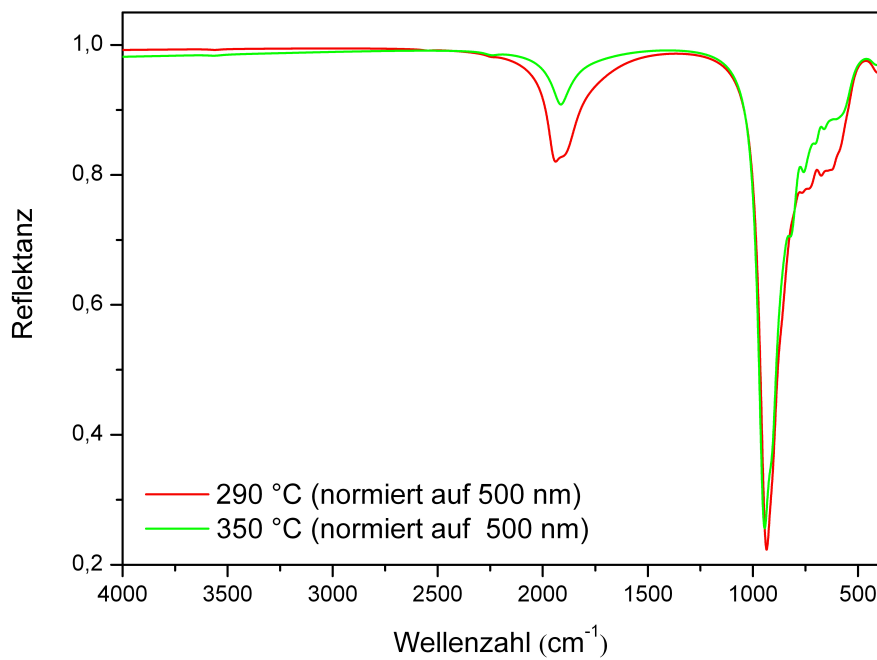
Zusammenfassend kann man festhalten, dass es mittels IR-ERAS und Oszillatormodell-Parameterfit-Berechnungen nicht möglich ist, die von Andres aufgestellten Modelle [60] zu bestätigen oder zu widerlegen. Bei einem Vergleich unterschiedlicher Schichtdicken fällt auf, dass dünne Schichten, mit einem großen Einfluss der Grenzflächen, eine geringere Konzentration an Al-H aufweisen; eine eindeutige Zuordnung der Al-O-Schwingung bei 1000 cm^{-1} als Grenzflächenphänomen ist hingegen nicht möglich. Der normierte Spektrenvergleich von bei verschiedenen Temperaturen hergestellten HAIO-Schichten bestätigt die bereits von Wolf mittels nasschemischen Verfahren quantifizierte Abnahme an Wasserstoff [62] mit steigender Substrattemperatur. Mit weiteren Untersuchungen mittels der hier beschriebenen Methodik könnte die quantitative Bestimmung des Wasserstoffgehalts somit weiter verfeinert werden.



(a) 290°C



(b) 350°C



(c) berechnete 500 nm

Abbildung 2.14.: Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren von HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} =$ a) 290 °C und b) 350 °C, $T_{\text{Precursor}} = 0$ °C, Abscheidedauern = a) 60 min und b) 35 min, $d_{\text{Schicht}} =$ a) 353 nm, b) 301 nm, c) 500 nm (berechnet), Messparameter: Einfallswinkel 50 ° , p-Polarisation)

Nach diesen Untersuchungen des Aufbaus der HAIO-Schicht, wie sie bei der chemischen Gasphasenabscheidung entsteht, wendet sich das folgende Kapitel der Frage zu, wie und mit welchem Erfolg sich eindimensionale Nanostrukturen mittels CVD des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugen lassen.

3. Eindimensionale Nanostrukturen aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

Aufgrund der in der Literatur generell als gut beschriebenen Biokompatibilität von Aluminiumoxidmaterialien stellt diese Materialklasse einen interessanten Kandidaten dar, um den Einfluss von Nanostrukturen, d. h. Strukturen mit Abmessungen im Nanometerbereich, auf das Wachstum und die Differenzierung von Zellen zu untersuchen. Mit den fraktalen Halbkugelstrukturen, wie sie in Abschnitt 2.3 beschrieben sind, bietet die chemische Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ die Möglichkeit, solche nanostrukturierten Oberflächen zu erzeugen. Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass es mit den Methoden der chemischen Gasphasenabscheidung bei Verwendung von Alkoxidprecursoren oftmals möglich ist, Nanostrukturen mit sehr präziser Steuerung der Morphologie und hohen Aspektverhältnissen zu erzeugen, insbesondere sog. eindimensionale Nanostrukturen wie Nanodrähte, soll im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob solche eindimensionalen Nanostrukturen auch ausgehend vom Precursor $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugt werden können, und ob für ihre Entstehung der Einsatz von Katalysatoren wie Gold, wie beim in der Literatur häufig zu Erklärung herangezogen und weiter unten näher erläuterten *Vapor-Liquid-Solid*-Wachstumsmechanismus, notwendig ist. Im Folgenden wird zunächst anhand der Literatur über Grundlagen und Wachstumsmechanismen eindimensionaler Nanostrukturen allgemein und dann über den Stand der Forschung bei Nanostrukturen aus den Elementen Al und O berichtet.

3.1. Grundlagen und Wachstumsmechanismen eindimensionaler anorganischer Nanostrukturen

Seit den ersten Untersuchungen zu *Carbon-Nanotubes* von Iijima im Jahre 1991 [81] entwickelt sich mit zunehmender Geschwindigkeit ein Forschungsgebiet, welches sich mit der Erzeugung und dem Einsatz eindimensionaler Nanostrukturen beschäftigt. Dabei beschränkt sich das Gebiet bei weitem nicht mehr nur auf aus Kohlenstoff aufgebaute Strukturen; auch metallische, oxidische und weitere Materialien kommen zum Einsatz. Als eindimensionale Nanostrukturen versteht man dabei Strukturen, die in zwei Dimensionen Abmessungen im Bereich einiger Nanometer besitzen, wohingegen sie in der dritten Dimension deutlich größer sind, z. B. im Mikrometerbereich liegen. Man bezeichnet Strukturen, die innen hohl, sind als Nanoröhren (*Nanotubes*) und massive als Nanodrähte (*Nanowires*). Das Interesse an eindimensionalen Nanostrukturen beruht einerseits darauf, dass sie ein gutes Modellsystem darstellen, um den Zusammenhang zwischen Eigenschaften (chemischen, elektrischen, optischen, mechanischen etc.) und Dimensionalität und Größeneinschränkungen zu untersuchen [82; 83; 84]; so verhalten sich z. B. Bismut-Nanodrähte unterhalb eines Durchmessers von 52 nm halbleitend und nicht mehr metallisch [85]. Andererseits entstehen im Rahmen der zunehmenden Miniaturisierung zahlreiche Anwendungsfelder für eindimensionale Nanostrukturen. Typische Beispiele hierfür sind elektronische Sensoren [86; 87], Filter und Membranen [88], optoelektronische Systeme [89], Photodetektoren [90], sog. Nanowaagen [91], Elektronen-Feld-Emitter [91] und logische Schaltungen [92].

Typische Techniken zur Herstellung von eindimensionalen Nanostrukturen stellen solvothermale, hydrothermale und carbothermale Verfahren, Precursorersetzung und die in dieser Arbeit verwendete chemische Gasphasenabscheidung (CVD) dar [83].

Einen wichtigen Aspekt bei der Synthese solcher eindimensionaler Strukturen stellt die Kristallisation dar. Bei der Entstehung eines Festkörpers aus der Gasphase, der flüssigen Phase oder einer festen Phase kommt es zu Keimbildung und -wachstum: Wenn die Konzentration der Bausteine (Atome, Ionen oder Moleküle) eine kritische Größe überschreitet, aggregieren sie in kleinen Keimen oder *Clustern* mittels homogener Keimbildung. Diese *Cluster* dienen als Keime für das weitere Wachstum von größeren *Clustern*. Zur Synthese von eindimensionalen Strukturen gibt es in diesem Zusammenhang verschiedene Strategien, darunter:

- Verwendung anisotroper Kristallstrukturen des Festkörpers, um eindimensionales Wachstum zu favorisieren.
- Einbringen von Flüssig-Fest-Phasengrenzen.
- Verwendung von Templaten, die selbst eindimensionale Morphologien besitzen.
- Kontrolle der Übersättigung, um die Wachstumseigenschaften des Keims zu kontrollieren.
- Verwendung von Substanzen, die die Wachstumseigenschaften der verschiedenen Kristallfacetten kinetisch beeinflussen.
- "Self-assembly" von nulldimensionalen Nanostrukturen, sog. *Quantum-Dots*.

Der erste Bericht über eindimensionales Wachstum auf Nanometerebene stammt aus dem Jahre 1921 und beschreibt die Entstehung von Quecksilberfäden [93]; sie wird über die Abscheidung von Material an Schraubenversetzungen aus der übersättigten Gasphase erklärt [94]. Bei den bisher bekannten Wachstumsmechanismen für eindimensionale anorganische Nanostrukturen muß man zwischen Verfahren aus der Gasphase und solchen aus der flüssigen Phase unterscheiden [83; 84]. Es werden zunächst kurz die Verfahren zur Synthese aus der flüssigen Phase dargestellt, um dann die für diese Arbeit vorrangigen Methoden aus der Gasphase vorzustellen.

Das eingängigste unter den Verfahren aus der flüssigen Phase beruht auf hochgradig anisotropem Wachstumsverhalten der entsprechenden Materialien. So wachsen Selen oder Tellur sehr schnell entlang der c-Achse (kovalente Bindungen), wohingegen die Geschwindigkeit des Wachstums in die anderen Richtungen aufgrund der geringeren Treibkraft von van-der-Waals-Kräften sehr viel geringer ist [95; 96].

Vor allem das templatbasierte Wachstum, als zweites Verfahren aus der Lösung, findet eine starke Verbreitung: Als Formvorlage dienen hauptsächlich nanoskalige Kanäle von mesoporösen Materialien, so zum Beispiel nanoporöses Aluminiumoxid [97] und Polycarbonatmembranen [98]. Die Template werden nach der Synthese der Nanodrähte z. B. durch Ätzen entfernt. Im Gegensatz zu den anderen Verfahren sind die mit diesem Verfahren erhaltenen Nanodrähte meist nicht einkristallin. Neben der Verwendung solcher "fester" Poren kommen auch mittels Tensiden stabilisierte Mizellen [99] oder Metall-Glycolat-Ketten [100] zum Einsatz. Als dritte Unterart des templatbasierten Wachstums bietet sich die Verwendung von *Nanowires* und *Nanotubes* als Formvorlage an, diese können beschichtet bzw. gefüllt werden [101]. Ein weiteres, sehr viel bekannteres Beispiel für das Wachstum eindimensionaler, in diesem Falle jedoch makroskopischer, Strukturen aus der flüssigen Phase stellt der sog. "chemische Garten" dar, bei dem Metallsalzen wie z. B. Chromchlorid zu einer Natriumsilikatlösung (Wasserglas) gegeben werden und sich unlösliche Metallsilikatstrukturen bilden.

Ein dem für die Gasphase bekannten, weiter unten beschriebenen VLS-Mechanismus ähnliches Verfahren wurde auch für die flüssige Phase entwickelt. Im sog. *Solution-Liquid-Solid*-Verfahren dient ein Tropfen eines Metalles mit niedrigem Schmelzpunkt als Katalysator, der das anisotrope Wachstum der eindimensionalen Nanostrukturen fördert [102].

Durch Zugabe von Stoffen, die das Kristallwachstum regulieren, können eindimensionale Nanostrukturen weiterhin auf solvothermale Weg erhalten werden. Je nach Material werden dabei z. B. Metallprecursoren und Amine als Regulatoren eingesetzt [103].

Den am weitesten bekannte Mechanismus der Nanodrahtsynthese stellt der sog. *Vapor-Liquid-Solid*- oder kurz VLS-Mechanismus dar, der zum ersten Mal 1964 von Wagner *et al.* für das Wachstum von Silizium-*Whiskers* postuliert wurde [104]. Beim VLS-Wachstum wird das anisotrope Kristallwachstum durch das Vorhandensein einer Phasengrenze zwischen einem Tropfen flüssiger (eutektischer) Legierung und der entstehenden festen Struktur ermöglicht. Die Legierung wird durch Aufbringen eines geeigneten Katalysators, oftmals Gold, Heizen auf hohe Temperaturen und Zuführen des gewünschten Nanodrahtmaterials erreicht. Wird der Legierungstropfen nun übersättigt, so kommt es zur Ausfällung der einen Komponente, und zwar an der Grenzfläche zwischen Nanostruktur und Tropfen. Durch weiteres Zuführen der Komponente bleibt der Legierungstropfen übersättigt, und es kommt zu kontinuierlicher Auskristallisation an der Phasengrenze. Durch geschickte Wahl der Größe des Legierungstropfens kann man bei diesem Mechanismus den Durchmesser der entstehenden Strukturen gut kontrollieren. Zusätzlich ist zu beachten, dass die Schmelztemperatur des eutektischen Tropfens, aufgrund seiner Dimensionen im Nanometerbereich, deutlich unter der Schmelztemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht liegt [105; 106]. Der lange Zeit nur postulierte Mechanismus konnte 2001 von Wu und Yang experimentell, durch transmissionselektronenmikroskopische Beobachtungen während des Wachstums, belegt werden [107]. Im Falle von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Nanostrukturen wird dieser Mechanismus von Valcarcel *et al.* und Peng *et al.* angenommen [108; 109].

Lee und Mitarbeiter entdeckten bei der Erzeugung von Si-*Nanowires* einen Mechanismus, der ohne die Verwendung eines zusätzlichen Katalysators auskommt, das sog. oxidkontrollierte Wachstum, bei dem das Oxid des gewünschten (metallischen) Nanodrahtmaterials eine wichtige Rolle zu spielen scheint. Neben der katalytischen Rolle des Oxids spielt in diesem Fall sowohl die Behinderung des lateralen Wachstums durch eine schützende Oxidschicht als auch das Vorhandensein einer besonders schnell wachsenden Kristallrichtung (im Falle von Si $\langle 112 \rangle$) eine bedeutende Rolle [110; 111].

Der ebenfalls vom *Whisker*-Wachstum bekannte *Vapor-Solid*- oder *Direct-Vapor-Phase*-Mechanismus kann bei der Entstehung von eindimensionalen Nanostrukturen eine Rolle spielen. Hierbei ist die Wachstumsgeschwindigkeit einer kristallographischen Richtung sowie das Vorhandensein von Gitterbaufehlern von entscheidender Bedeutung [94]. Beispiele für keramische Nanodrähte, die nach diesem Prinzip erzeugt werden können, geben z. B. Pan [112] und Zhang [113] an.

Als vierter Bildungsmechanismus aus der Gasphase kommt die sog. carbothermale Synthese von oxidischen, nitridischen und carbidischen *Nanowires* in Betracht. Bei diesem Mechanismus wird ein Metalloxid zunächst von Kohlenstoff zu einem unterstöchiometrischen Oxid reduziert, um anschließend unter Bildung von oxidischen, nitridischen bzw. carbidischen *Nanowires* mit Sauerstoff, Ammoniak, Stickstoff oder weiterem Kohlenstoff zu reagieren [114]. Sie wird z. B. von Gundiah *et al.* für die Erzeugung von Al_2O_3 Nanostrukturen angewendet [115].

Über die vorgestellten Verfahren hinaus gibt es zahlreiche weitere Methoden zur Erzeugung eindimensionaler Nanostrukturen; so berichten z. B. Patolsky und Mitarbeiter von einer biochemischen Syntheseroute für Goldnanodrähte, die auf der Verwendung von Aktin beruht [116].

3.2. Eindimensionale Nanostrukturen aus Aluminium und Aluminiumoxid: Stand des Wissens

Auch im Bereich von eindimensionalen Nanostrukturen des Aluminiumoxid wurden in den vergangenen Jahren zahlreiche Arbeiten publiziert, die im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Ätzen von porösen Aluminiumoxidfilmen auf Aluminium führt zur geordneten *Nanopillar*-Feldern mit kontrollierbaren Durchmessern, Höhen und Säulenzwischenräumen [117]. Hohe Ausbeuten bei der Erzeugung von Aluminiumoxid-

Nanowires können durch Ätzen von porösen Aluminiumoxidmembranen mittels Natronlauge bei Raumtemperatur erhalten werden [118]. Auch Al_2O_3 -Nanodrähte lassen sich durch geschicktes Anodisieren einer Aluminiumschicht auf Silizium erzeugen [119; 120; 121; 122]. (Diese dienen wiederum als Template zur Erzeugung von Kohlenstoffnanoröhren und -drähten [123].) Mit einer ähnlichen Herangehensweise kann man auch Al_2O_3 -Nanodraht-Felder auf porösen Aluminiumoxidmembranen erzeugen [124].

Zur Herstellung von Al_2O_3 -Nanoröhren schlagen Qu und Mitarbeiter die Verwendung des anionischen Tensid Natriumdodecylsulfonat vor. Als Precursor zur Erzeugung von 200 nm langen Nanoröhren mit einem Durchmesser von 6-8 nm kommt als Precursor Aluminiumnitrat zum Einsatz [125]. Auch aus Aluminiumchlorid können unter Verwendung eines Tensids Boehmit-Nanoröhrchen (AlOOH) erzeugt werden, die durch Kalzinierung bei 520 °C in γ -Aluminiumoxid umgewandelt werden können [126]. In Abhängigkeit vom verwendeten Tensid können Lee *et al.* unter Ausschluss von organischen Lösemitteln und den hiermit normalerweise verbundenen Verunreinigungen aus Aluminium-tri-*sek*-butoxid eindimensionale Al_2O_3 -Nanostrukturen unterschiedlicher Morphologien erzeugen [127]. Hou *et al.* schlagen zur Erzeugung von Nanoröhrchen (Durchmesser unter 5 nm, Länge ca. 100 nm) und Nanodrähten ähnlicher Abmessungen ein hydrothermales Verfahren vor, bei dem aus Aluminiumchlorid und Natriumamid bei Temperaturen von 200 °C γ - AlOOH entsteht [128]; ein entsprechendes Verfahren unter Verwendung von Aluminiumnitrat und Ammoniak wird von Tang *et al.* vorgeschlagen, wobei sich das γ - AlOOH durch einen weiteren Tempersschritt bei 700 °C in γ - Al_2O_3 umwandeln lässt [129]. Auch durch Beschichtung von Kohlenstoffnanoröhren mit dem Precursor Aluminiumisopropoxid auf nasschemischem Weg und anschließendes Ausbrennen des Kohlenstoffes lassen sich γ -Aluminiumoxidnanoröhren herstellen [130].

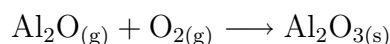
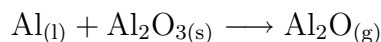
Park *et al.* berichten von der Herstellung von γ - Al_2O_3 -Fasern mit einem Durchmesser von unter 5 nm und Längen über 100 nm durch Hydrolyse und Dehydrata-

tion von sphärischen Aluminiumnanopartikeln und einem anschließenden Tempervorgang bei über $400\text{ }^\circ\text{C}$ [131].

Proost und Van Boxel schlagen zur Produktion von hohen Mengen an hochreinen α -Aluminiumoxidnanodrähten die Elektronenstrahlverdampfung von Al_2O_3 -Pulver und anschließende Rekondensation auf einer Saphiroberfläche vor; sie erklären die Entstehung der eindimensionalen Nanostrukturen dabei mit einem Abbau von mechanischen Spannungen in den zunächst entstehenden zweidimensionalen Al_2O_3 -Schichten [132].

Valcarcel *et al.* erzeugen nach dem VLS-Mechanismus durch Heizen von Aluminium und Siliziumdioxidpulver im Argonfluss bei Temperaturen von 1300 ° und 1500 ° unter Zuhilfenahme von geringen Konzentrationen an Fe_2O_3 α - Al_2O_3 -Fasern [108] und α - Al_2O_3 -Nanoblätter, die wiederum mit Nanodrähten bewachsen sind [133]; bei diesem Verfahren kommt es jedoch zu Verunreinigungen durch Siliziumnanodrähte [134]. Peng *et al.* gelingt 2002 die Synthese bei niedrigeren Temperaturen und ohne die Verwendung von Eisenoxiden [109]. Entsprechende Ergebnisse werden auch von Fang *et al.* bei der Verwendung von Aluminiumpulver und TiO_2 -Pulver berichtet [135].

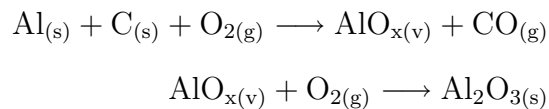
Auch bei Verwendung von reinem Aluminium- und Aluminiumoxidpulver kann man einkristalline Aluminiumoxidnanodrähte, welche z. T. im 90 ° -Winkel abknicken, erzeugen, wobei folgender Reaktionsmechanismus, in Kombination mit besonders schnell wachsenden Kristallorientierungen ($[200]$ und $[020]$), für die Entstehung der eindimensionalen Strukturen sowie der Winkel verantwortlich gemacht werden [136; 137; 138]:



Durch Heizen einer Mischung von Aluminium, Eisen und Siliziumcarbidpulver auf 1700 ° im Argonfluss können Aluminiumoxidnanowires und -nanotrees synthe-

tisiert werden [139]. Verdampft man thermisch metallisches Aluminium und Aluminiumoxid im Argonfluss bei Temperaturen von über $1000\text{ }^\circ\text{C}$, so entstehen dabei verzwilligte *Nanobelts* aus $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$; diese haben Längen von mehreren $10\text{ }\mu\text{m}$, Breiten im Bereich von 40 nm bis 100 nm und Dicken um 10 nm [140]. Verdampft man in einem ähnlichen Temperaturbereich Aluminium und Wasser, so bilden sich *Nanobelts*, die bei Temperaturen von über $1200\text{ }^\circ\text{C}$ in Nanoblätter übergehen, die ebenfalls eine Dicke von ca. 10 nm besitzen [141].

Mittels des carbothermalen Verfahrens könne neben *Nanowires* auch verästelte Nanostrukturen erzeugt werden. Heizen von Aluminium- und Graphitpulver in einem Zirkoniaschiffchen auf 1300 ° unter Argonfluss führt zur Entstehung von einkristallinen *Nanowires*, auf denen wiederum *Nanowires* aufwachsen. Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen können in den folgenden Gleichungen zusammengefasst werden:



Der für die Reaktion notwendige Sauerstoff stammt dabei vermutlich einerseits aus dem Zirkoniaschiffchen, andererseits handelt es sich um Restsauerstoff in der Anlagenatmosphäre [115]. Ebenfalls auf carbothermalem Weg lassen sich einkristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Nanodrähte durch Wärmebehandlungen von mit Aluminiumnitrat imprägnierten, mesoporösen Kohlenstoffaerogelen gewinnen [142]. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Nanoröhren können durch Umsetzung von $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ -Nanodrähte mit Kohlenmonoxid (CO) bei $1200\text{ }^\circ\text{C}$ und anschließende Oxidation erhalten werden [143].

Um Nanoröhren aus Al_2O_3 zu erzeugen, gehen Hwang *et al.* den Umweg über ZnO-Nanodrähte, welche mittels Atomic-Layer-Deposition des Precursors Trimethylaluminium unter Zugabe von Wasser mit Aluminiumoxid umhüllt werden; der ZnO-Kern wird anschließend herausgeätzt [144]. Ein ähnliches Verfahren schlagen

Lee *et al.* vor, wobei hier als Template Kohlenstoffnanoröhren verwendet werden [145].

Neben diesen Abwandlungen der traditionellen Verfahren zur Erzeugung von eindimensionalen Nanostrukturen gibt es vereinzelt auch völlig andere Herangehensweisen zur Erzeugung von Aluminiumoxidnanostrukturen. So berichten Tepper *et al.* von einem Verfahren, bei dem hochreine Aluminiumdrähte durch im Mikrosekundenbereich gepulste hohe elektrische Spannungen und Ströme verdampft werden und sich in der umgebenden Sauerstoffatmosphäre amorphe Al_2O_3 -Nanodrähte niederschlagen [88]. Wu *et al.* geben als Verfahren zur Erzeugung von Cr und Si dotierten α - Al_2O_3 -Nanodrähten das Tempern von equimolaren Ti-Si-Ni-Zr-Cr-Al-Fe-Legierungen bei 1300 °C an; die entstehenden Nanostrukturen sind spiralförmig, was auf eine durchgängige Schraubenversetzung zurückgeführt wird [146].

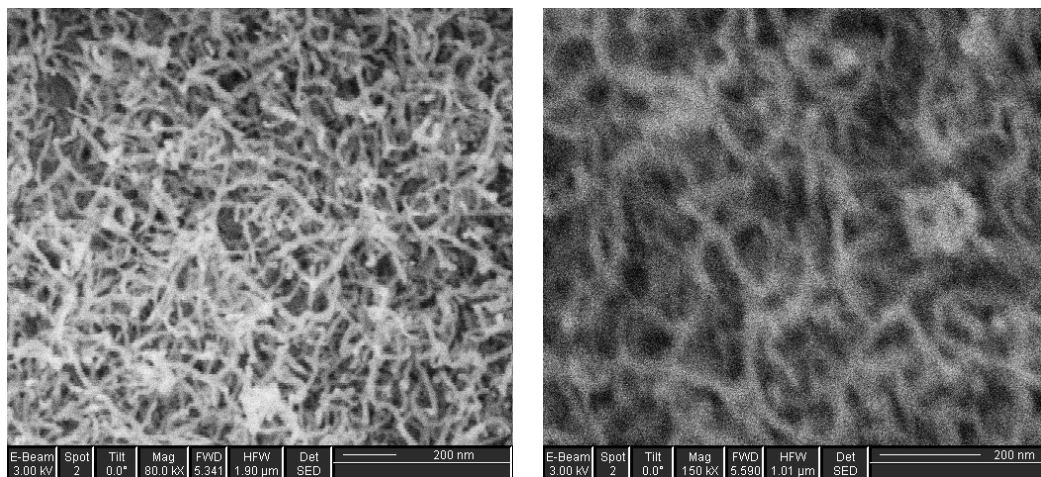
Aufgrund seiner hohen Oxidationsneigung gibt es, im Vergleich zu Berichten über Aluminiumoxidnanostrukturen, sehr viel weniger Quellen über Nanostrukturen des metallischen Aluminiums. Ma *et al.* stellen mit dem Elektronenstrahl eines Rasterelektronenmikroskops *in situ Nanowires* aus AlF_3 -Einkristallen her [147].

Auch auf theoretischer Ebene finden Nanostrukturen aus Aluminium und Sauerstoff zunehmend Beachtung, so z. B. in [148], in [149] und in [150].

3.3. Synthese und Untersuchungen der Oberflächenmorphologie eindimensionaler Nanostrukturen aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

In der CVD-Abteilung des Leibniz-Instituts für Neue Materialien wird in den letzten Jahren vermehrt nach neuen Synthesewegen für keramische eindimensionale Nanostrukturen geforscht. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Erzeugung aus der Gasphase unter Verwendung von Alkoxidprecursoren nach dem oben beschriebenen VLS-Mechanismus. Durch den Einsatz von mit Gold besputterten Aluminiumoxid-

und Siliziumoberflächen lassen sich so z. B. aus dem Precursor Zinn-*tert*-butoxid SnO_2 -Nanodrähte herstellen, die eine größenabhängige Photoleitfähigkeit zeigen [151]. Auch ohne eine vorangehende Abscheidung eines Edelmetallkatalysators lassen sich aus Alkoxidprecursoren eindimensionale Nanostrukturen erzeugen, wie das Beispiel der ebenfalls am Leibniz-Institut für Neue Materialien entwickelten Germaniumnanodrähte zeigt [152]. In diesem Kontext war es ein Ziel der vorliegenden Arbeit, auch im System des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ eindimensionale Nanostrukturen mittels chemischer Gasphasenabscheidung zu erzeugen. Da der Syntheseweg über den VLS-Mechanismus als relativ zuverlässig anzusehen ist, werden zunächst mit Gold beschichtete Aluminiumoxidsubstrate eingesetzt und bei einer Substrattemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ zehn Minuten beschichtet. Zu Kontrollzwecken wird weiterhin ein unbeschichtetes Aluminiumoxidsubstrat unter den gleichen Bedingungen eingesetzt. Abbildung 3.1 zeigt entsprechende rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.



(a) mit Gold beschichtetes Al_2O_3 -Substrat (b) Al_2O_3 -Substrat

Abbildung 3.1.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Al_2O_3 -Substraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=10 min)

Wie zu erwarten bilden sich auf dem mit Gold beschichteten Substrat eindimensionale Nanostrukturen, welche an der Spitze den für den VLS-Mechanismus typi-

schen Tropfen zu besitzen scheinen. Nicht zu erwarten ist jedoch, dass es, wie in Abbildung 3.1(b) zu erahnen ist, auch auf Substraten ohne katalytisch wirkende Edelmetallbeschichtung zur Entstehung von eindimensionalen Nanostrukturen kommt. Ausgehend davon soll nun untersucht werden, ob es bei der chemischen Gasphasenabscheidung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ bei Substrattemperaturen von $600\text{ }^\circ\text{C}$ auch auf metallischen und halbleitenden Substraten wie Edelstahl und Silizium ohne den Einsatz eines Edelmetallkatalysators zur Entstehung von eindimensionalen Nanostrukturen kommt. Im Folgenden sind die entsprechenden Ergebnisse für die beiden Substratmaterialien zusammengefasst, wobei zusätzlich der Einfluss des Precursorflusses (bzw. der Precursortemperatur) und der Abscheidedauer untersucht wird. Die Substrattemperatur, ein weiterer wichtiger Parameter, wird im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht; zum Verhalten des Precursors bei Temperaturen von $550\text{ }^\circ\text{C}$ und darunter sei auf die in 2.3 beschriebenen Vorarbeiten verwiesen, der Temperaturübergangsbereich zwischen der Entstehung von fraktalen, kugelförmigen Strukturen und den im Folgenden beschriebenen eindimensionalen Strukturen wird lediglich gestreift. Sow [153] führt dazu unter Anderem im Rahmen der von ihr am Lehrstuhl von Prof. Dr. M. Veith angefertigten Dissertation systematische Untersuchungen durch. Eine Untersuchung bei höheren Temperaturen kann nicht durchgeführt werden, da der im Rahmen dieser Arbeit verwendete CVD-Reaktor aus verschiedenen technischen und apparativen Gründen nicht bei Temperaturen von über $600\text{ }^\circ\text{C}$ verwendet werden kann.

Im Folgenden sind zunächst die Ergebnisse der morphologischen Untersuchungen mittels Rasterelektronenmikroskopie und Rasterkraftmikroskopie wiedergegeben, wobei ein weiterer Schwerpunkt auf der Untersuchung des Zusammenhangs zwischen der Oberflächenmorphologie und dem Kontaktwinkel gegen Wasser liegt. Die rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Dr. C. Holzapfel (Arbeitskreis Prof. Dr. F. Mücklich, Universität des Saarlandes) durchgeführt, die rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen und die Kontaktwinkelmessungen stammen aus der Zusammenarbeit mit O. Bäumchen (Arbeitskreis

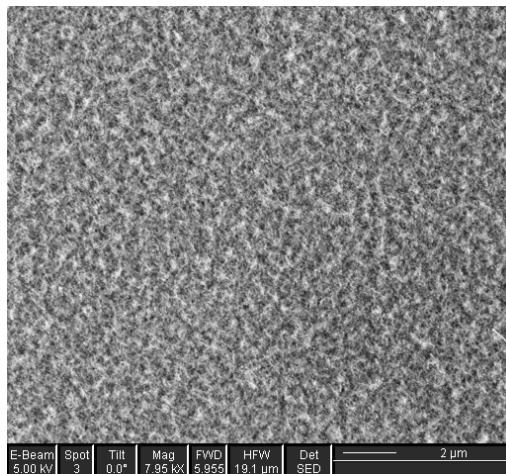
Prof. Dr. K. Jacobs, Universität des Saarlandes), der entsprechende Untersuchungen im Rahmen seiner Diplomarbeit [154] durchgeführt hat. Im Anschluss an die Charakterisierung der Oberflächenmorphologie finden sich Untersuchungen zur Benetzbarkeit (3.4) und zum inneren Aufbau der Nanostrukturen (3.5).

3.3.1. Untersuchungen bei einer Precursortemperatur von 0°C

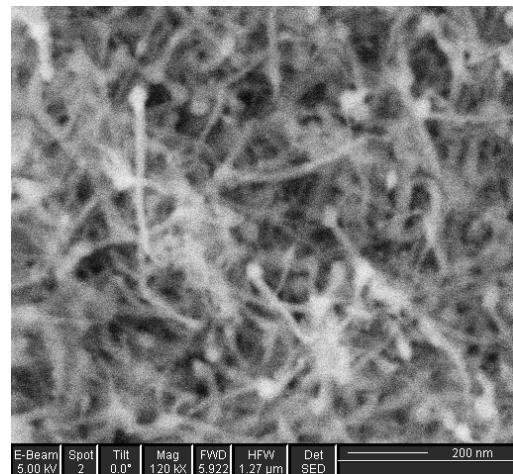
Wie aus den Vorarbeiten von Andres bekannt, kommt es bei Abscheidungen mit hohem Precursorfluss zu stärkeren Kohlenstoffkontaminationen der bei 550°C abgeschiedenen $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten; um diese Kontaminationen zu verhindern, werden zunächst Versuche bei niedrigem Precursorfluss, d. h. einer Precursorvorlagentemperatur von 0°C , durchgeführt.

In Abbildung 3.2 bis 3.6 sind rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der dabei auf Silizium- und Edelstahlsubstraten entstehenden Oberflächenmorphologien in Abhängigkeit von der Abscheidungsdauer dargestellt. Abbildung 3.2 zeigt zunächst das Ergebnis einer fünfminütigen Beschichtung.

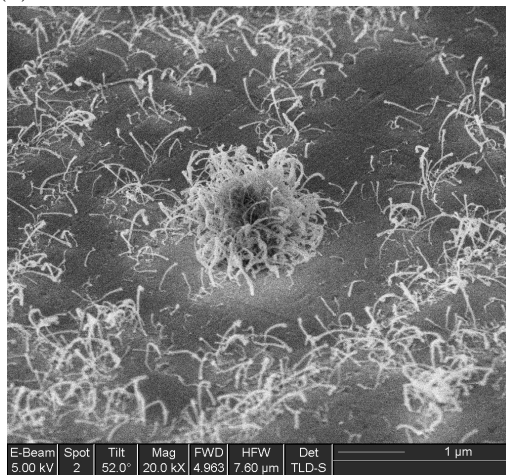
Auf polierten Siliziumeinkristallsubstraten (siehe Abbildungen 3.2(a) und 3.2(b)) entstehen, ähnlich wie in den oben beschriebenen Vorversuchen, Nanodrähte, die einen Durchmesser von ca. 20 nm und eine Länge von mehreren hundert Nanometern haben; das Siliziumsubstrat ist dabei vollständig mit diesen Nanostrukturen bedeckt. Im Gegensatz dazu ist ein poliertes Edelstahlsubstrat, das unter den selben Bedingungen beschichtet wird, wie in den Abbildungen 3.2(c) und 3.2(d) zu sehen, nur unvollständig mit Nanodrähten bedeckt. Auch diese Nanodrähte haben Längen von mehreren hundert Nanometern und einen Durchmesser, der z. T. etwas über dem Durchmesser im Falle der Siliziumsubstrate liegt. Auffallend ist weiterhin, dass es auf dem Edelstahlsubstrat Orte bevorzugten Wachstums gibt (s. Abb. 3.2(c)). Man kann davon ausgehen, dass es sich bei diesen Orten um Stellen mit Inhomogenitäten des Edelstahlsubstrats wie z. B. Ausscheidungen handelt, an denen es zu vermehrter Keimbildung kommt. Insgesamt scheint die Keimbildung



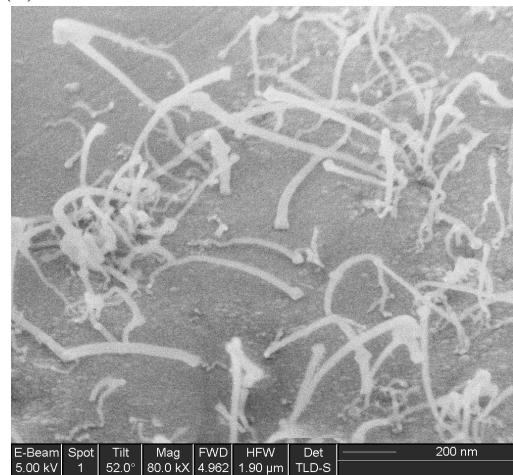
(a) Silizium



(b) Silizium



(c) Edelstahl



(d) Edelstahl

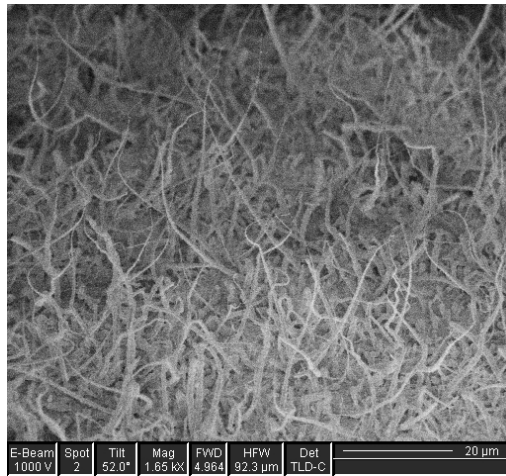
Abbildung 3.2.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Silizium- bzw. Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=5 min)

auf der Edelstahloberfläche im Vergleich zum Silizium behindert, einen möglichen Grund hierfür könnte die das Substrat bedeckende Chromoxidschicht sein, die den Edelstahl vor Korrosion schützt.

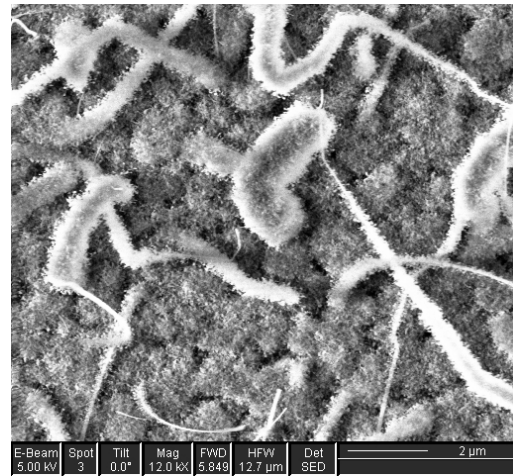
Werden die Substrate bei der gleichen Precursortemperatur von 0°C und der gleichen Substrattemperatur von 600°C , eine halbe Stunde beschichtet, so kommt es zu einer deutlich veränderten Morphologie. Abbildung 3.3 zeigt entsprechende elektronenmikroskopische Aufnahmen.

Wie in Abbildung 3.3(a) zu sehen, kommt es auch in diesem Fall zur Ausbildung von faserartigen Strukturen; diese sind jedoch im Gegensatz zu den Resultaten bei kürzerer Beschichtungsdauer deutlich größer. Es handelt sich um längliche Strukturen, die einen Durchmesser von bis zu mehreren Mikrometern erreichen können und eine Länge von mehr als $10\ \mu\text{m}$ besitzen. Abbildung 3.3(b) lässt erkennen, dass diese Mikrostrukturen ihrerseits wiederum mit kurzen länglichen Strukturen im Nanometerbereich besetzt sind. Zusätzlich erkennt man, dass auch mehrere Mikrometer lange Strukturen mit einem Durchmesser im Bereich einiger zehn Nanometer vorhanden sind. Vergrößert man diese Strukturen weiter, so zeigt sich, wie in 3.3(c) und 3.3(d) zu erkennen, dass es sich um Nanostrukturen ähnlich denen bei Abscheidendauern von 5 min handelt, welche jedoch zusätzlich radial mit etwa $100\ \text{nm}$ langen, fadenartigen Nanostrukturen besetzt sind. Auch bei der Verwendung von Edelstahlsubstraten kommt es zur Ausbildung der beschriebenen, hierarchischen Strukturen, wie die Abbildungen 3.3(e) und 3.3(f) zeigen. Um einen Eindruck von der Höhe der beschriebenen Strukturen zu erhalten, wurden diese mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht; entsprechende Aufnahmen zeigt Abbildung 3.4.

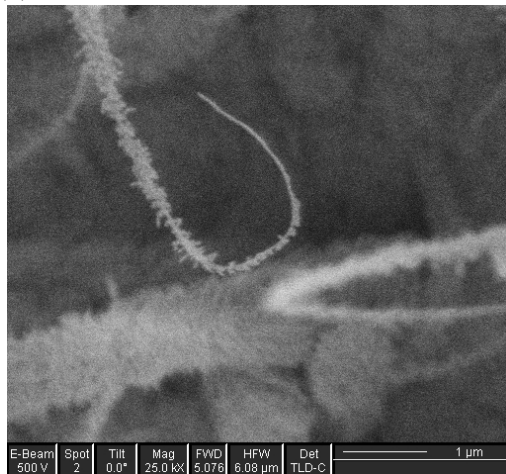
Diese Aufnahmen zeigen erneut die bereits aus den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen bekannten Strukturen im Mikrometerbereich. Aufnahme 3.4(b) lässt weiterhin die Strukturen im Nanometerbereich erkennen, wobei diese nur verzerrt dargestellt werden können; Grund hierfür ist die große Höhe der Strukturen im Bereich bis zu einem Mikrometer, die eine hohe Auflösung senkrecht zur Probenoberfläche erschwert. Die Rasterkraftmikroskopie erhärtet die Vermutung, dass die



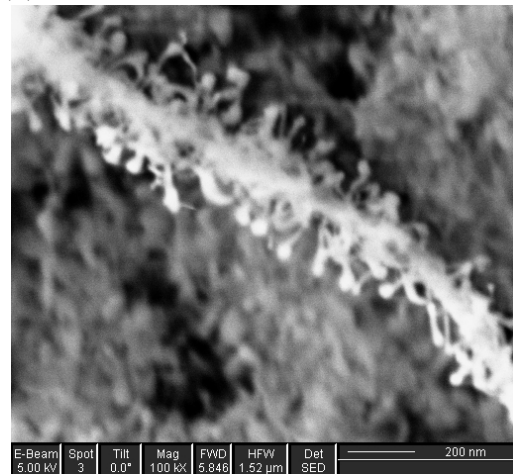
(a) Silizium



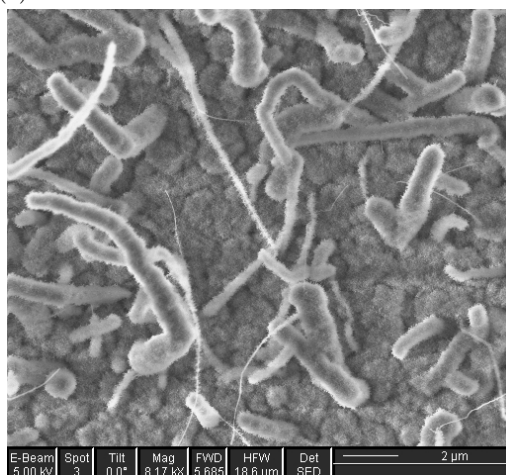
(b) Silizium



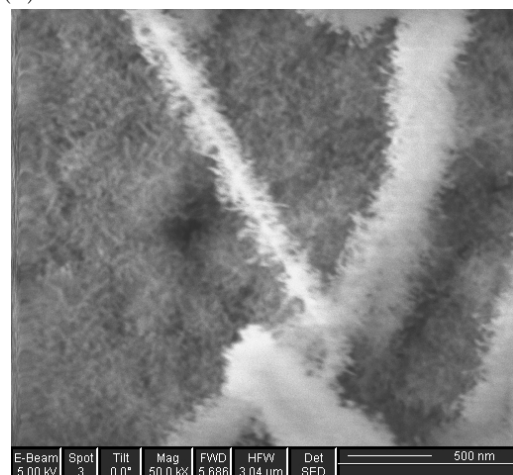
(c) Silizium



(d) Silizium



(e) Edelstahl



(f) Edelstahl

Abbildung 3.3.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Silizium- bzw. Edelstahls substraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min)

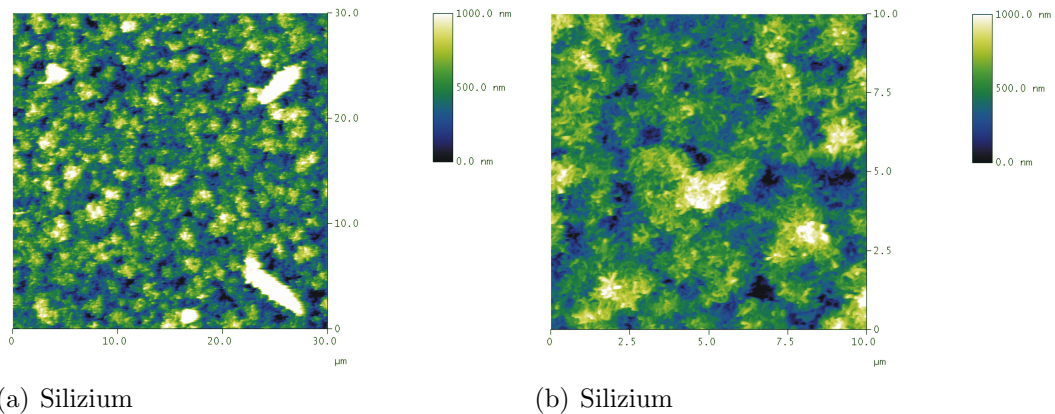
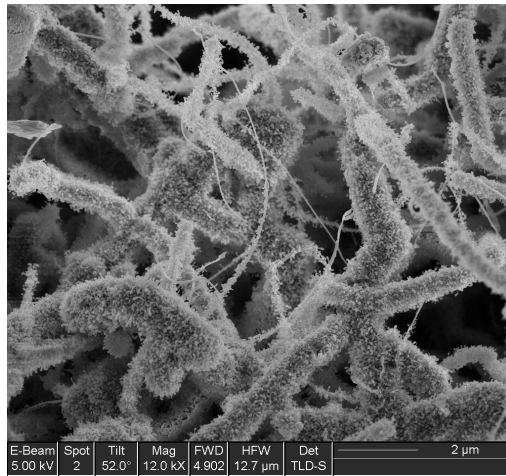


Abbildung 3.4.: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Mikro- und Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min)

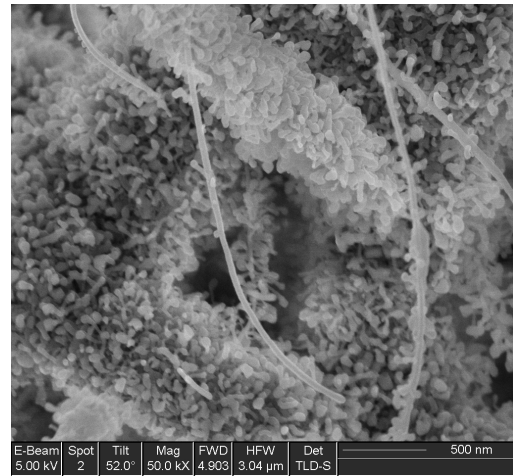
Strukturen nicht nur lateral eine Ausdehnung im Mikrometerbereich haben, sondern dreidimensionale Gebilde entsprechender Größe darstellen.

Um zu überprüfen, ob sich die Morphologie mit weiter zunehmender Beschichtungsdauer erneut verändert, werden weitere Proben untersucht, die zwei Stunden bei einer Precursortemperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Substrattemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ dem $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ -Precursorstrom ausgesetzt waren.

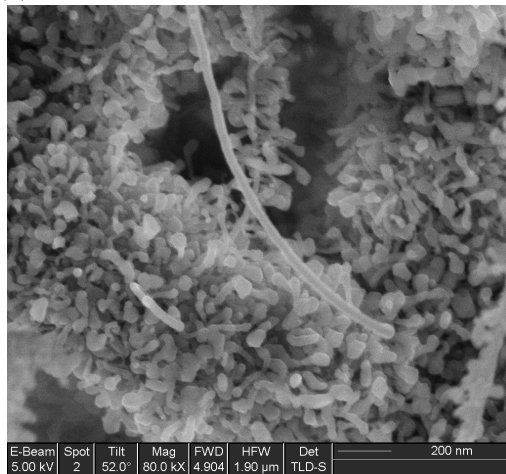
Abbildung 3.5(a) zeigt in der Übersicht erneut die bereits von dreißigminütiger Beschichtungsdauer bekannte Kombination von Mikrofasern und Nanodrähten. In den folgenden Abbildungen sind die Strukturen bei höheren Vergrößerungen nebeneinander gezeigt, wobei auffällt, dass die mehrere Mikrometer langen Nanostrukturen den gleichen Durchmesser wie die radial auf den Mikrostrukturen befindlichen Nanostrukturen besitzen. Abbildung 3.5(d) zeigt weiterhin, dass diese aufgesetzten Nanostrukturen bei zunehmender Dichte nicht mehr nur radial von der Oberfläche der innenliegenden Faser weg wachsen, sondern ihre Wachstumsrichtung verändern und somit abknicken. Teilweise sind die Nanostrukturen untereinander verwachsen. Abbildung 3.5(e) zeigt einen Ausschnitt einer mehrere Mikrometer langen Nanostruktur in hoher Vergrößerung; auf deren Oberfläche ist eine Struktur im Bereich weniger Nanometer zu erkennen, möglicherweise handelt es sich dabei um Keime für



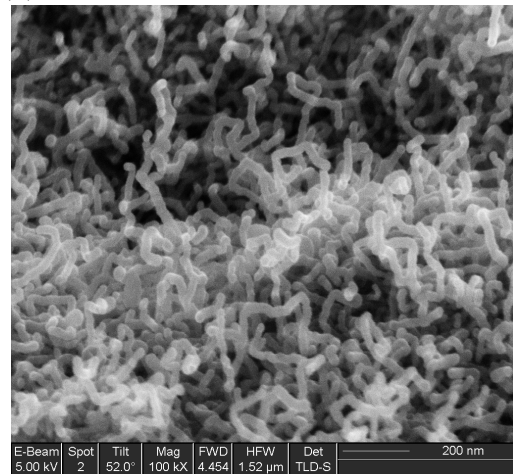
(a) Silizium



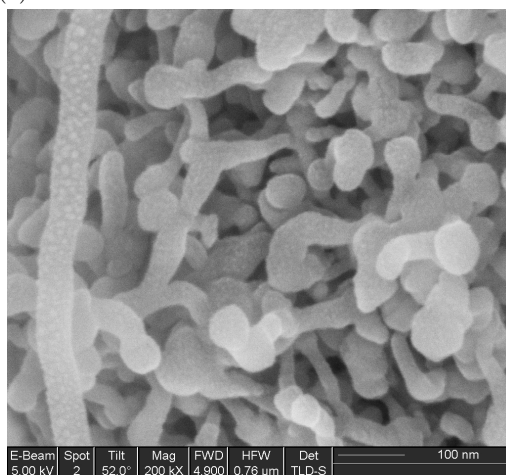
(b) Silizium



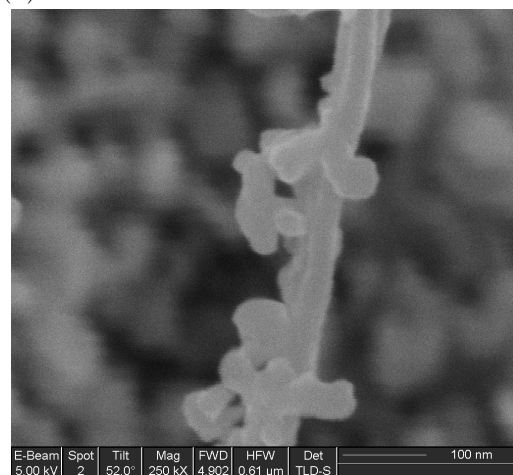
(c) Silizium



(d) Silizium



(e) Silizium



(f) Silizium

Abbildung 3.5.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Mikro- und Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=120 min)

die Entstehung von Verzweigungen, wie sie in Abbildung 3.5(f) vergrößert gezeigt sind.

Um mehr über den inneren Aufbau der verzweigten Mikrostrukturen zu erfahren, wurden an Proben mit einer Beschichtungsdauer von zwei Stunden mittels fokussiertem Gallium-Ionen-Strahl Schnitte vorgenommen und diese anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht; entsprechende Aufnahmen zeigt Abbildung 3.6.

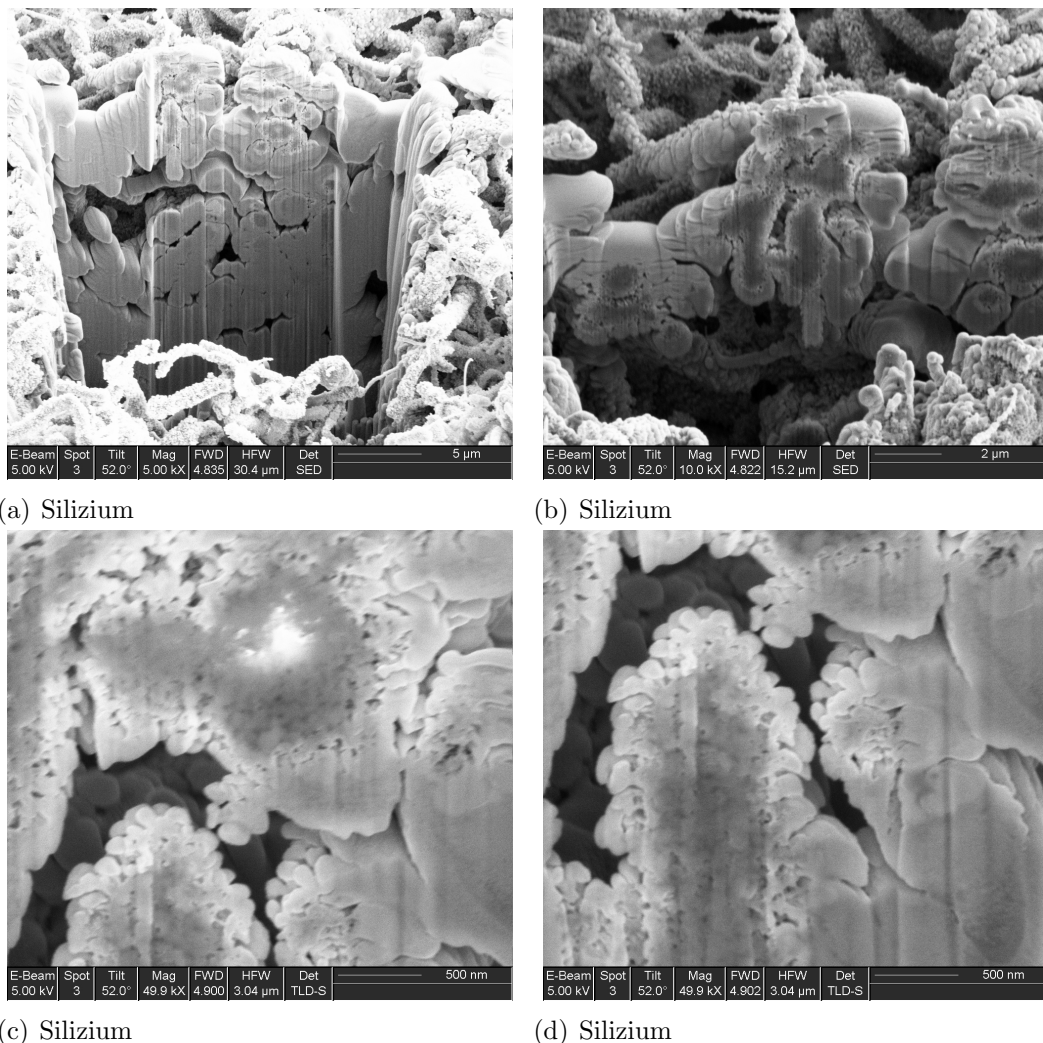


Abbildung 3.6.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präparierten Querschnitts durch Mikro- und Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ °C}$, Abscheidedauer=120 min)

In Abbildung 3.6(a) ist zunächst eine Übersichtsaufnahme des Schnittbereichs gezeigt; die Vergrößerungen in den Abbildungen 3.6(b) bis 3.6(d) zeigen deutlich, dass es sich bei der "Schicht" auch in den inneren Lagen um eine poröse Struktur, aufgebaut aus den bereits beschriebenen Mikrostrukturen, handelt. Die beiden unteren Aufnahmen lassen erkennen, dass diese Mikrostrukturen wiederum insgesamt aus eindimensionalen Nanostrukturen mit einem Durchmesser unter 100 nm aufgebaut sind. Aufgrund des Präparationsverfahrens ist es leider nicht möglich, hochaufgelöste Aufnahmen der inneren Struktur zu erhalten, da es durch den parallel zur Oberfläche einfallenden Ga^+ -Strahl zu einer "Verschmierung" der inneren Struktur kommt; dabei setzen sich insbesondere Poren mit dem vom Ionenstrahl ejektierten Material zu.

Auch in der Literatur sind einige Beispiele solcher verzweigter eindimensionaler Nanostrukturen bekannt; so gelang es Gao *et al.* bei dem Versuch, ZnO-Nanodrähte mittels des VLS-Mechanismus aus ZnO-SnO₂-Pulvergemisch zu erzeugen, bei 1300 °C verzweigte, baumartige ZnO-Nanostrukturen zu erhalten, wobei alle Haupt- und Seitenäste ihren Abschluss in einem Sn-Tropfen finden, der als Katalysator für den VLS-Mechanismus dient [155]. Ähnlich verzweigte Strukturen aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ lassen sich, wie bereits oben erläutert, auf carbothermalem Weg erzeugen [115]. Auch aus AlB₂- und Co-Pulver lassen sich bei Temperaturen oberhalb von 1050 °C verzweigte, von Jin *et al.* als "korallenartig" beschriebene Aluminiumoxidstrukturen erzeugen, wobei für ihre Entstehung wiederum der VLS-Mechanismus verantwortlich gemacht wird. Im Transmissionselektronenmikroskop zeigen sich in den Ästen kristalline Bereiche, die jeweils von einer amorphen Hülle umgeben sind. An den Enden findet man Tropfen, die vor allem Kobalt, aber auch Silizium und Sauerstoff aus den verwendeten Quarzschiffchen enthalten und als eindeutiger Hinweis auf den VLS-Mechanismus gewertet werden [156; 157]. Im Vergleich zu den Ergebnissen aus der Literatur beruhen die hier vorgestellten Strukturen jedoch nicht auf dem klassischen VLS-Mechanismus; dies kann einerseits daraus geschlossen werden, dass die Strukturen unabhängig von der Substratwahl und ohne Verwendung

eines Katalysators erzeugt werden können, und dass andererseits mittels weiter unten beschriebener energiedispersiver Röntgenstrahlanalytik keine Elemente außer Kohlenstoff, Sauerstoff und Aluminium nachgewiesen werden konnten.

Eine erste Erklärung für das stark verzweigte Wachstum bei geringem Precursorfluss und längeren Abscheidedauern mag ein Unterschied in der Keimbildungswahrscheinlichkeit zwischen Substrat (unabhängig vom verwendeten Material) und den erzeugten Nanostrukturen selbst sein. Aufgrund des niedrigen Precursorflusses gelangen nur vergleichsweise wenige Moleküle in den Bereich der Substratoberfläche; aufgrund des geringen Drucks geschieht dies zudem mit einer geringeren Geschwindigkeit. Unter der Annahme, dass der bevorzugte Ort der Keimbildung nicht das Substrat, sondern die bereits entstandenen Strukturen sind, kann man sich vorstellen, dass sich zu Beginn der Abscheidung in begrenztem Umfang Keime auf dem Substrat bilden, aus denen sich durch Keimwachstum eindimensionale Nanostrukturen entwickeln. Im weiteren Verlauf der Abscheidung dringen die Moleküle nicht mehr bis zum Substrat durch, sondern wachsen auf den bereits bestehenden Strukturen auf; dabei steht jedoch keine ausreichende Zahl an Kristallisationsorten am Ende bereits bestehender Nanodrähte zur Verfügung, so dass es auch zum seitlichen Aufwachsen an den Drähten kommt. Dies wird womöglich zusätzlich begünstigt durch den relativ großen Freiraum um den einzelnen Nanodraht, der durch die geringe Dichte an ursprünglichen Keimen bedingt ist.

Davon ausgehend, dass es für verschiedene Anwendungen von Vorteil, ist anstelle von zu Mikrostrukturen verzweigten Nanodrähten einzelne Nanodrähte zu erzeugen, stellt sich die Frage, ob dies durch eine veränderte Synthesestrategie erreicht werden kann. Ausgehend von dem vorstehend beschriebenen Zusammenhang zwischen Precursorfluss, Keimbildung und Keimwachstum liegt es nahe, durch eine Veränderung im Precursorfluss eine vollflächige Bedeckung des Substrates mit einzelnen Nanodrähten zu bekommen. Bei einem erhöhten Precursorfluss, vor allem zu Beginn der Abscheidung, kommt es zu verstärkter Keimbildung. Ausgehend von dieser größeren Anzahl an Keimen in Zusammenhang mit der durch den er-

höhten Druck bedingten erhöhten Kollisionswahrscheinlichkeit kommt es zu einem verstärkten Keimwachstum, so dass das Substrat sehr viel dichter mit eindimensionalen Nanostrukturen bedeckt ist, als dies bei den vorgenannten Experimenten der Fall ist. Zusätzlich mag die dichtere Packung der einzelnen Nanostrukturen ein Aufwachsen von Verzweigungen in radialer Richtung erschweren. Unter diesen Annahmen, wird im weiteren versucht, bei einem höheren Precursorfluss, d. h. einer Precursorvorlagentemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$, vollflächige Beschichtungen mit unverzweigten Nanostrukturen zu erhalten.

3.3.2. Untersuchungen bei einer Precursortemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$

Abbildungen 3.7 bis 3.13 zeigen rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der dabei erzeugten Oberflächenstrukturen. Zunächst sind in Abbildung 3.7 REM-Aufnahmen der Oberflächen nach eine Beschichtungsdauer von einer Minute gezeigt.

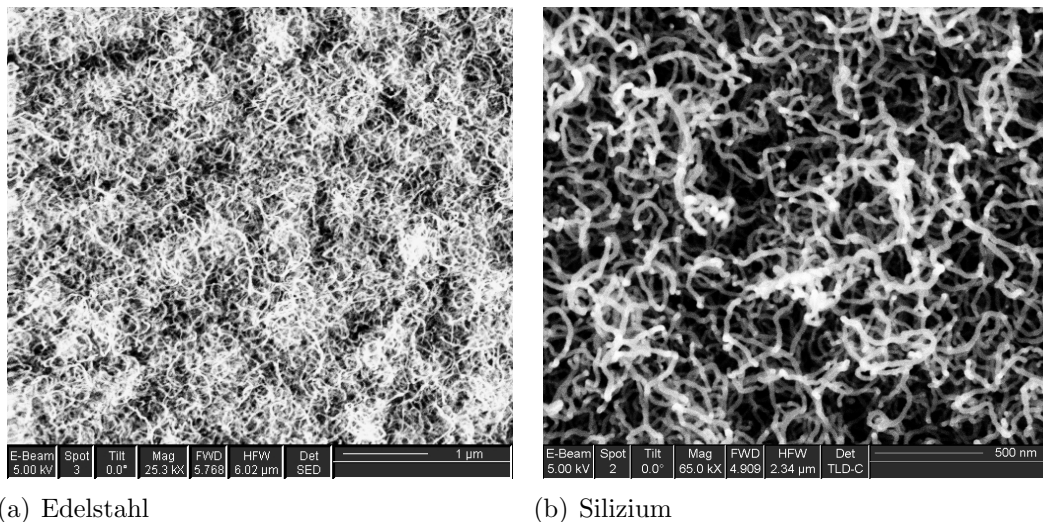


Abbildung 3.7.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eindimensionaler Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf Silizium- bzw. Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=1 min)

Wie bereits bei niedrigerem Precursorfluss, so kommt es auch hier zur Ausbildung von eindimensionalen Nanostrukturen, unabhängig vom gewählten Substratmaterial. Im Gegensatz zu den Experimenten bei niedrigem Precursordruck zeigt sich jedoch bereits nach einminütiger Abscheidungsdauer sowohl auf Edelstahl- als auch auf Siliziumsubstraten eine dichtere Belegung mit unverzweigten Nanodrähten, die wiederum einen Durchmesser im Bereich von 20 nm besitzen. Entsprechende rasterkraftmikroskopische Aufnahmen (s. Abbildung 3.8) bestätigen dies.

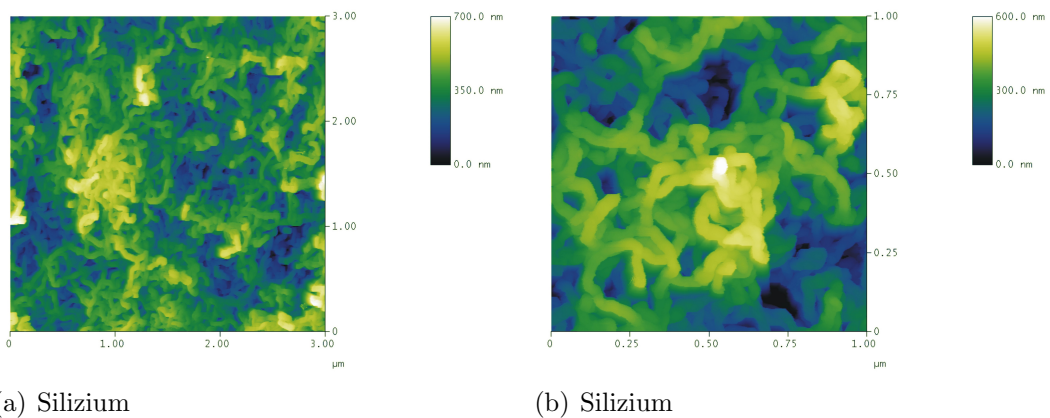


Abbildung 3.8.: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidungs-dauer=1 min)

Im Vergleich zu einer Bestimmung des Durchmessers der Nanodrähte mit dem Rasterelektronenmikroskop muss man bei einer Messung mittels Rasterkraftmikroskop stets beachten, dass sich die Abbildung aus der Faltung der verwendeten AFM-Spitze mit der Proben-topographie ergibt; das bedeutet die Geometrie der Spitze geht als zu beachtender Parameter in die Abbildung mit ein. Dies soll im folgenden kurz am Beispiel eines zylinderförmigen, auf der Oberfläche liegenden Objekts (wie einem Nanodraht) mit Radius R_O , dessen Längsachse sich senkrecht zur Bewegungsachse der AFM-Spitze befindet, diskutiert werden; die AFM-Spitze besitzt dabei den Radius R_S . Wie in Abbildung 3.9 angedeutet, ergibt sich aus der Abbildung für das Objekt ein Durchmesser von w .

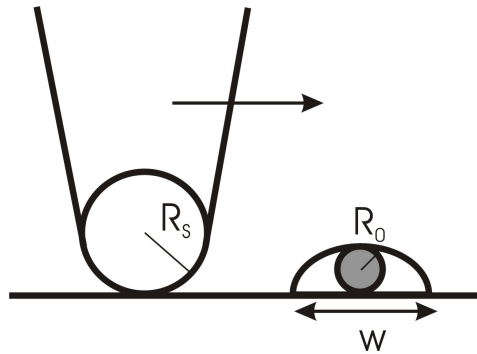


Abbildung 3.9.: Skizze zur Erläuterung der Faltung zwischen AFM-Spitze und kleinen zylinder- oder kugelförmigen Objekten bei rasterkraftmikroskopische Aufnahmen [154]

Im Falle eines kugelförmigen AFM-Spitzenendes und einem geringen Objektdurchmesser ergibt sich durch einfache geometrische Überlegungen folgender Zusammenhang:

$$w = 4\sqrt{R_S \cdot R_O} \quad (3.1)$$

Kleine Löcher oder Senken in einer glatten Oberfläche werden entsprechend zu klein abgebildet. In den im Rahmen der Diplomarbeit von Bäumchen und der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen war es nicht möglich, Nanodrähte gezielt zu positionieren und somit dem vorgestellten Modell anzupassen. Der in Abbildung 3.9 skizzierten Situation am nächsten kommen Nanostrukturen, wie sie in bei niedrigem Precursorfluss und einer Beschichtungszeit von wenigen Minuten auf Edelstahl entstehen (s. hierzu auch Abbildung 3.2(d) auf Seite 62). Untersucht man diese Strukturen rasterkraftmikroskopisch, so erhält man das in Abbildung 3.10 gezeigte Höhenprofil.

Geht man von einem Spitzenradius von 8 nm aus, so ergibt sich daraus für den Durchmesser des *Nanowires* ein, augenscheinlich zu hoher, Wert von 92 nm; REM-Aufnahmen der entsprechenden Strukturen ergeben Werte im Bereich von 20 nm, ein Wert, der durch die mit dem AFM gemessene Dimension in z-Richtung von etwa 30 nm gestützt wird. Neben Messungen an den vereinzelt Nanodrähten auf der Edelstahloberfläche werden daher auch die Durchmesser der Nanodrähte in Abbil-

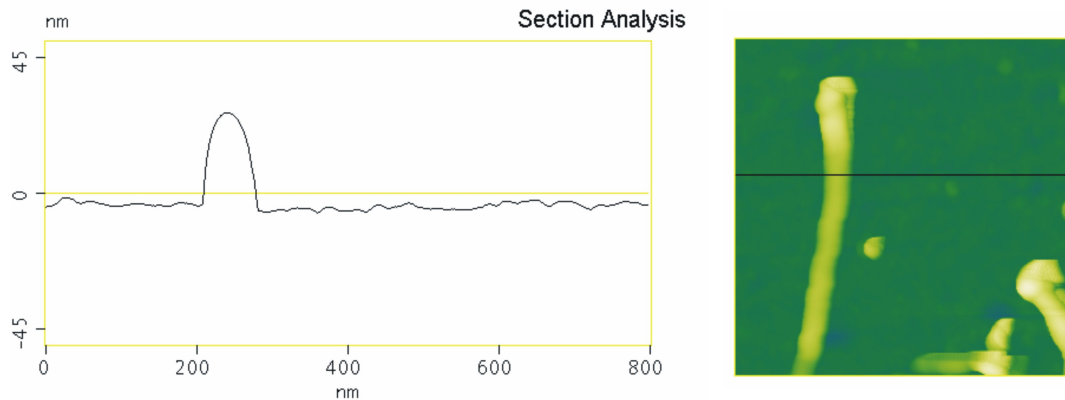


Abbildung 3.10.: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer eindimensionalen Nanostruktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0 \text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=5 min): Bestimmung des Querschnitts

Abbildung 3.8(b) ermittelt. Dabei ergibt sich ein durchschnittlicher Wert von $35 \pm 2 \text{ nm}$, wobei zu berücksichtigen ist, dass tief liegende Strukturen systematisch zu klein abgebildet werden und man somit insgesamt von einem etwas höheren Durchmesser ausgehen kann. In diesem Fall wird der reale Nanodrahtdurchmesser dadurch bestimmt, dass vom gemessenen Wert zweimal der Radius der AFM-Spitze abgezogen wird. Hieraus ergibt sich mit dem Spitzenradius und einem angenommenen Durchmesser von 40 nm ein tatsächlicher Durchmesser von 26-28 nm; dies entspricht den Werten, die mittels Rasterelektronenmikroskopie bestimmt werden.

Im Gegensatz zu den Versuchen mit einer Precursortemperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$, ist es bei Beschichtungen mit höherem Precursorfluss, wie geplant, auch bei längeren Abscheidedauern möglich, unverzweigte eindimensionale Nanostrukturen mit Durchmesser im oben beschriebenen Größenbereich zu erzeugen. Abbildung 3.11 zeigt sowohl eine rasterelektronenmikroskopische als auch eine rasterkraftmikroskopische Aufnahme der entsprechenden Strukturen.

In Abbildung 3.11(a) handelt es sich um die Aufnahme eines Bruchstückes eines beschichteten Siliziumsubstrats, welches für eine Querschnittspräparation mit dem fokussierten Gallium-Ionenstrahl vorbereitet ist. (Im hinteren Bereich der Probe ist die aufbrachte Platinschutzschicht zu erkennen.) Beide Abbildungstechniken

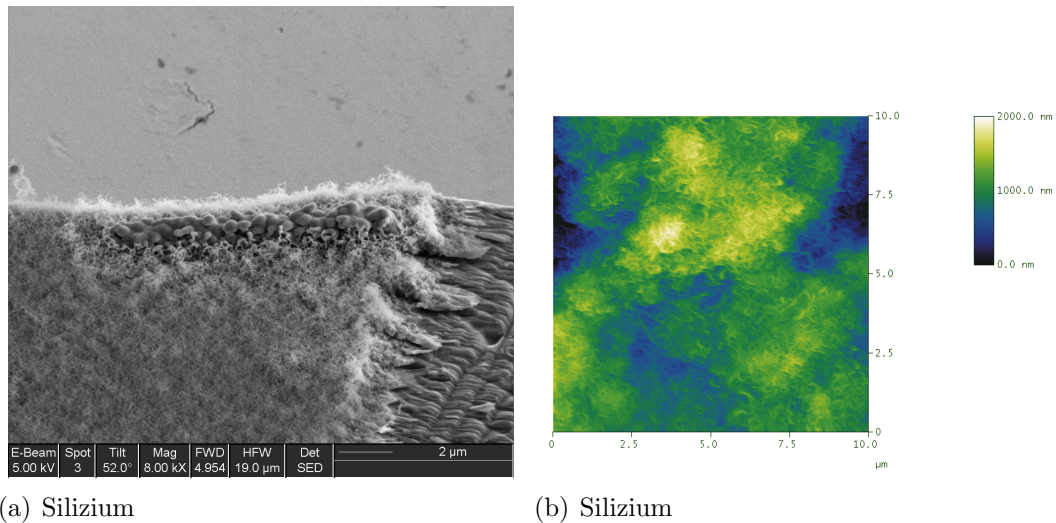


Abbildung 3.11.: Rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min)

lassen das Vorhandensein von unverzweigten eindimensionalen Nanostrukturen an der Oberfläche erkennen. Um zu überprüfen, ob die aufgebrachte "Schicht" insgesamt aus diesen Strukturen besteht wird an der oben abgebildeten Probe eine Querschnittspräparation durchgeführt; der erhaltene Querschnitt wird anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht, wie in Abbildung 3.12 gezeigt.

Die Aufnahme zeigt, dass die gesamte, mehrere Hundert Mikrometer dicke "Schicht" aus einzelnen miteinander verwobenen Nanodrähten besteht. Wie bereits an anderer Stelle dieser Arbeit erläutert, sind die Poren nur teilweise zu erkennen, da sie sich aufgrund der Präparation mittels fokussiertem Ionenstrahl mit ausgeworfenem Material zusetzen. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführten Untersuchungen können keinen Aufschluss darüber geben, in wie weit die fehlende Porosität auch dem Zusammenwachsen von Nanostrukturen oder dem Übergang zu einer kugelförmigen Morphologie zugerechnet werden können. Im oberen Bereich der Aufnahmen ist die zum Schutz vor der Präparation aufgebrachte Platinschicht zu sehen, die im Gegensatz zur untersuchten Probe keine Porosität aufweist.

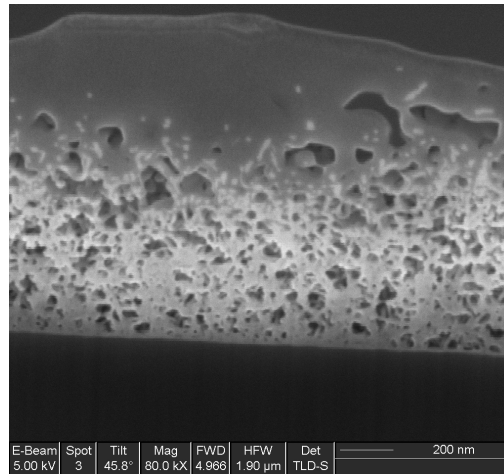


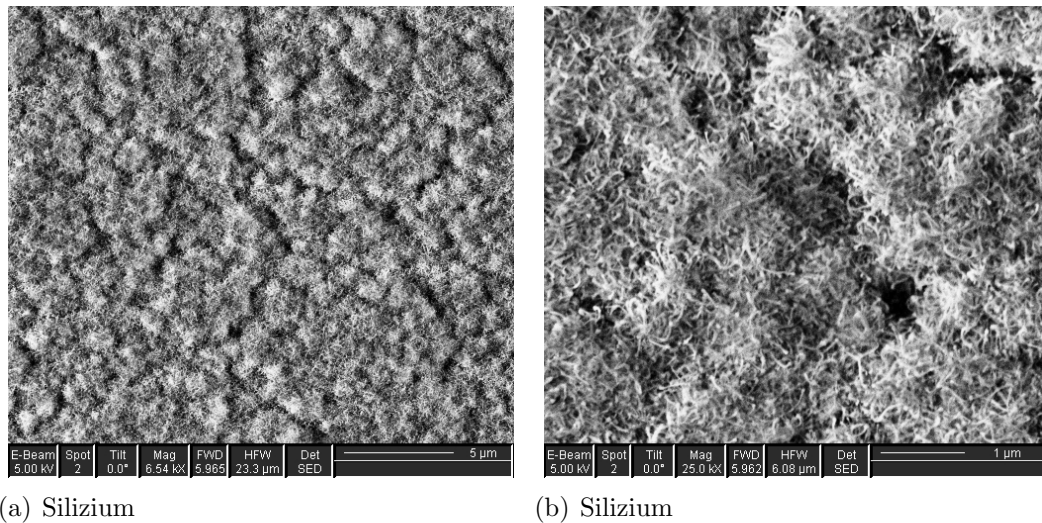
Abbildung 3.12.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präparierten Querschnitts eindimensionale Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ °C}$, Abscheidedauer=30 min)

Auch bei noch weiter gesteigerten Abscheidedauern ist es bei einer Precursorvorlagentemperatur von 25 °C möglich, unverzweigte eindimensionale Nanostrukturen zu erhalten, wie die in Abbildung 3.13 wiedergegebenen REM-Aufnahmen eines 75 Minuten beschichteten Siliziumsubstrats exemplarisch zeigen.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass durch eine Erhöhung des Precursorflusses, d. h. einer Erhöhung der Precursorvorlagentemperatur, die Entstehung von unverzweigten eindimensionalen Nanostrukturen gezielt und reproduzierbar gefördert werden kann. Dies lässt sich auf die verschiedenen Keimbildungs- und Keimwachstumsbedingungen zurückführen.

3.3.3. Untersuchungen bei instabilen Beschichtungsbedingungen

Von den drei regulierbaren Parametern während des CVD-Prozesses lässt sich die Abscheidungsdauer sehr präzise kontrollieren, auch die Temperatur des Precursorvorratsgefäßes lässt sich gut regulieren; so wird eine Temperatur von 0 °C durch Kühlen des Gefäßes in einem Eis-Wasser-Bad erreicht. Im Vergleich zu den beiden

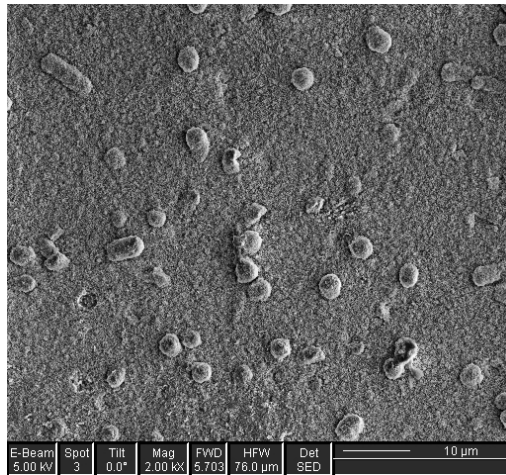


(a) Silizium

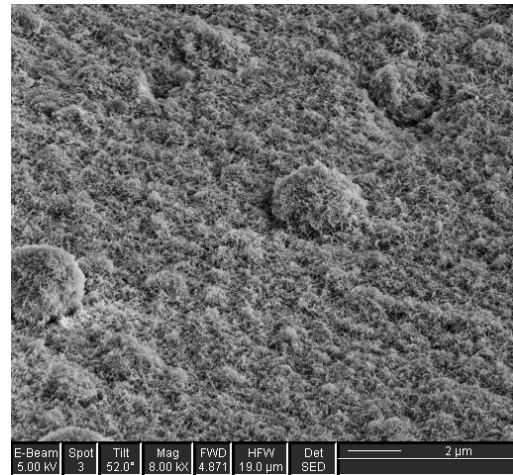
(b) Silizium

Abbildung 3.13.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=75 min)

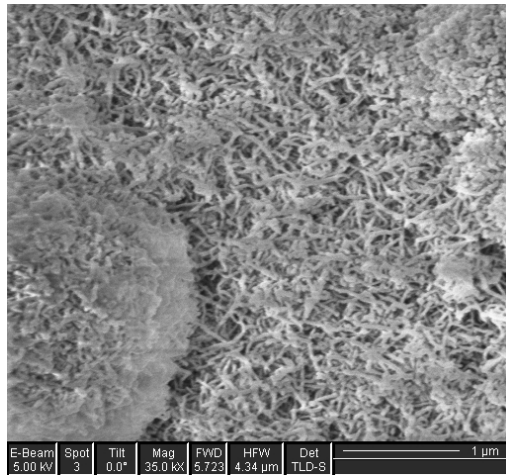
erstgenannten Parametern ist die Temperatur des Substrates deutlich schwieriger zu kontrollieren. Wie im experimentellen Teil näher beschrieben, wird die eingekoppelte Leistung des Hochfrequenzgenerators über ein Thermoelement, welches wiederum die Temperatur des Graphitsubstrathalters bestimmt, geregelt. Bei dieser Regelung kommt es während des Beschichtungsprozesses z. B. durch die Veränderungen des Druckes im Reaktor bei Öffnen des Precursorreservoirs zu Fehlern. Bei einem unzureichenden Kontakt zwischen Thermoelement und Graphitblock oder zwischen Graphitblock und Substrat kann es zu fehlerhaften Temperaturmessungen kommen. Desweiteren können auch störende Einflüsse des Hochfrequenzfeldes auf das (HF-gekapselte) Thermoelement oder eine induktive Erwärmung des Thermoelements als Fehlerquellen nicht ausgeschlossen werden. Ausgelöst von solchen Instabilitäten bei der Substrattemperatur und im geringeren Ausmaß bei der Precursortemperatur kommt es neben den bisher beschriebenen Oberflächenmorphologien zur Ausbildung von interessanten Überstrukturen auf der Substratoberfläche. Abbildung 3.14 zeigt zunächst Rasterelektronenmikroskopieaufnahme dieser Strukturen.



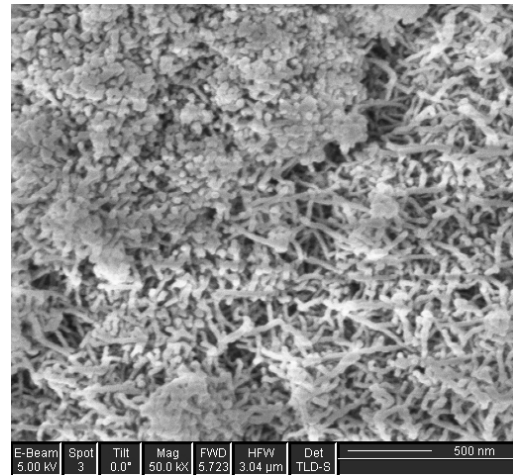
(a) Silizium



(b) Silizium



(c) Silizium



(d) Silizium

Abbildung 3.14.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen und der überlagerten Mikrostruktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} \leq 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min)

Auffallend ist dabei die Entstehung von einigen Mikrometer großen Agglomeraten, die sich im Abstand von rund $10\ \mu\text{m}$ voneinander auf einer sonst ebenen Fläche befinden. Betrachtet man die Oberfläche in höherer Vergrößerung und unter einem Winkel von 52° wie in Abbildung 3.14(b), so erkennt man deutlich, dass sich die "Mikronoppen" über die Oberfläche erheben, bei zunehmender Vergrößerung (Abbildungen 3.14(c) und 3.14(d)) erkennt man, dass sowohl die Mikrostruktur, wie unten rechts in Abbildung 3.14(c) zu sehen, als auch der Untergrund aus eindimensionalen Nanostrukturen bestehen, wobei es in den Agglomeraten (s. z. B. 3.14(d) links oben) zu einer Verwachsung einzelner Nanostrukturen zu kommen scheint. Vor diesem Hintergrund kann man auch von einer binären Mikro-Nano-Struktur sprechen. Auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichtquerschnitten wie sie in Abbildung 3.15 zu sehen sind, bestätigen, dass sowohl der Untergrund als auch die Noppen (siehe Abbildung 3.15(a) Mitte und Vergrößerung in Abbildung 3.15(b)) insgesamt aus eindimensionalen Nanostrukturen aufgebaut sind.

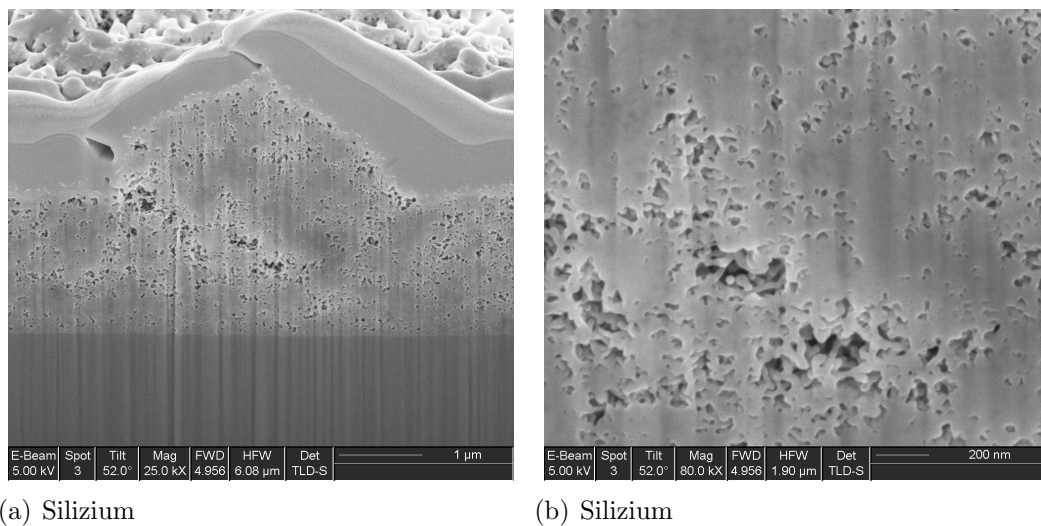


Abbildung 3.15.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präparierten Querschnitts einer binären Mikro-Nano-Struktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}} \leq 600\ ^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0\ ^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min)

Es handelt sich also bei den Mikrostrukturen nicht um die aus [55] bekannten kugelförmigen, selbstähnlichen Strukturen, die bei länger andauernder Beschich-

tung an ihrer Oberfläche mit Nanodrähten bedeckt sind. Vorstellbar ist vielmehr, dass es an den Orten der Noppen zu einer verstärkten Keimbildung und einem anschließenden verstärkten Keimwachstum kommt, wie es auf Edelstahlsubstraten bei kurzen Abscheidedauern und geringen Precursorfluss beobachtet wurde (siehe dazu auch Abbildung 3.2(c) auf Seite 62). Um weitere Informationen über die Höhe der Mikrostrukturen zu erhalten, werden die Proben auch rasterkraftmikroskopisch untersucht. Abbildung 3.16 zeigt entsprechende Aufnahmen.

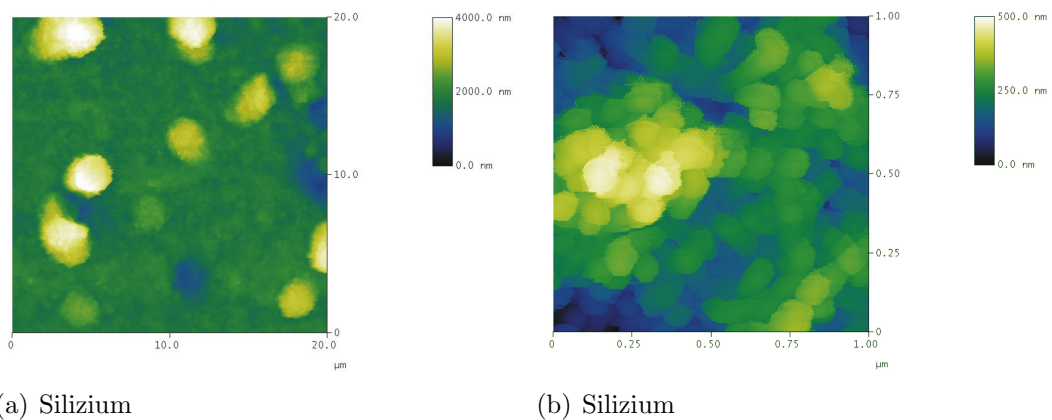


Abbildung 3.16.: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der binären Mikro-Nano-Struktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0 \text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min)

Wie schon auf der REM-Aufnahme im gekippten Zustand (Abb. 3.14(b)) zu erkennen, bestätigen die AFM-Aufnahmen, dass sich die Mikrostrukturen ähnlich Noppen aus dem sonst ebenen "Nanodrahtteppich" erheben, und zwar um bis zu etwa $3 \mu\text{m}$ bei einem Durchmesser von $2 \mu\text{m}$ bis $6 \mu\text{m}$. Zusätzlich enthüllt die Rasterkraftmikroskopie das Vorhandensein von regelmäßig verteilten Vertiefungen auf der Oberfläche, die jeweils eine Tiefe im Bereich von 500 nm bis 900 nm besitzen. Bei höherer Vergrößerung, wie in Abbildung 3.16(b), lässt auch das Rasterkraftmikroskop die Nanodrähte auf der Oberfläche der Noppen erkennen; dabei ergibt sich wiederum ein (systematisch zu großer) Durchmesser von etwa 40 nm . Um die Mikrostrukturen deutlicher hervorzuheben, zeigt Abbildung 3.17 die Darstellung einer AFM-Aufnahme mit einer stark nichtlinearen Farbskala.

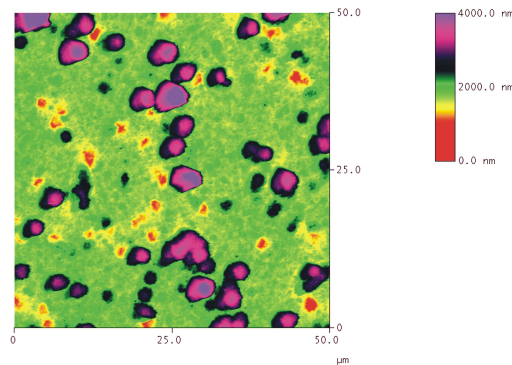


Abbildung 3.17.: Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der binären Mikro-Nanostruktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0 \text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min): Nichtlineare Höhengskala

In Violett sind auf der Aufnahmen die erhabenen Noppen zu erkennen, in Rot hingegen die Vertiefungen. Zwischen diesen Strukturen im Mikrometerbereich erstreckt sich eine weitgehend ebene Fläche, hier in grün dargestellt, die, wie aus den anderen Mikroskopaufnahmen bekannt, aus einem Teppich einzelner Nanostrukturen besteht.

Um die Unterschiede zwischen den einzelnen Oberflächenmorphologien, wie sie vor allem im Rasterkraftmikroskop beobachtet werden, semiquantitativ zu vergleichen, bietet sich die sog. Minkowski-Analyse an.

3.3.4. Minkowski-Analyse der Oberflächenmorphologie

Bei der Minkowski-Analyse bedient man sich sog. Minkowski-Maße, bei denen es sich um Größen aus der Integralgeometrie handelt, die für ein weites Anwendungsfeld eine Möglichkeit zur Analyse komplexer Strukturen darstellen [158; 159; 160]. Eine der Varianten der Minkowski-Analyse besteht in der Bestimmung schwellenwertabhängiger Minkowski-Funktionale. Hierzu werden dreidimensionale Bilddaten, z. B. die Höheninformationen des Rasterkraftmikroskops, in zweidimensionale Binärbilder umgewandelt; so entstehen z. B. bei einer Höhengskala mit 256 Stufen 256 Binärbilder, auf denen alle Flächen, die eine Höhe über der entsprechenden

Höhenstufe besitzen, weiß dargestellt sind, während alle Flächen mit einer Höhe der entsprechenden Höhenstufe oder darunter schwarz dargestellt werden. Zur Beurteilung der jeweiligen Oberflächenmorphologie wird nun der Anteil der weißen Fläche in Abhängigkeit von der jeweiligen Schnitthöhe aufgetragen. Abbildung 3.19 skizziert die Vorgehensweise bei der Minkowski-Analyse an einer einfachen Modelloberfläche.

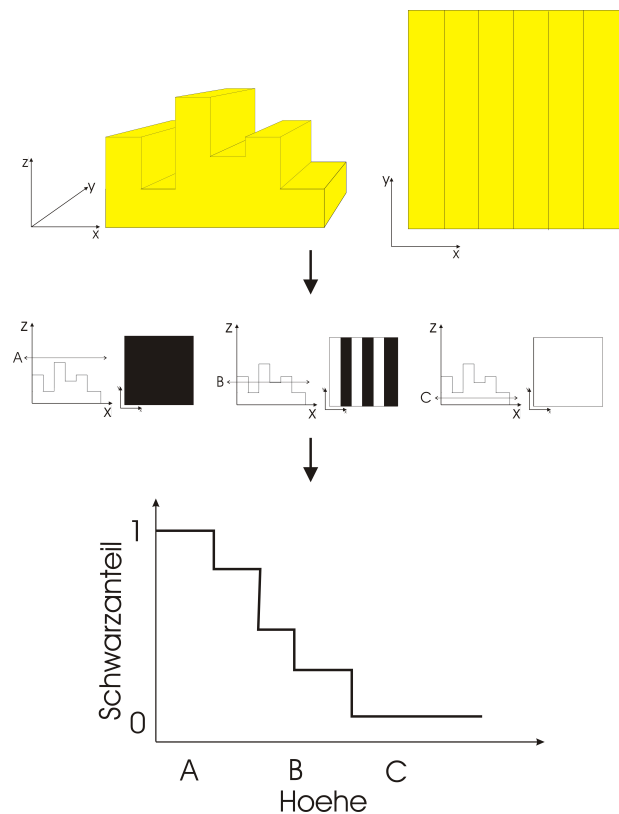
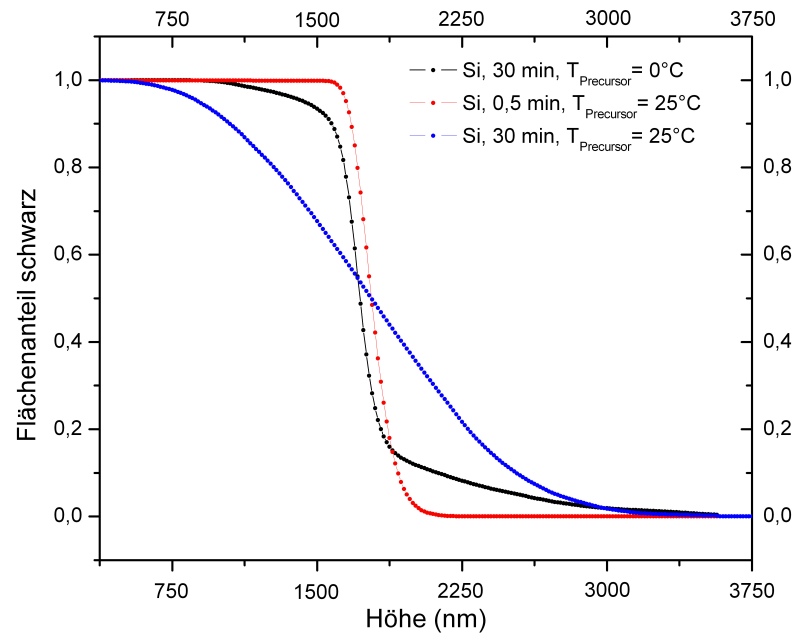


Abbildung 3.18.: Skizze zur Verdeutlichung der Vorgehensweise bei Minkowski-Analysen

Um vergleichbare Aussagen zu erhalten, wurden für die Minkowski-Analysen der $Al \cdot Al_2O_3$ -Nanostrukturen jeweils Rasterkraftmikroskopieaufnahmen gleicher Größe ($30 \mu m \times 30 \mu m$) und gleicher Höhenskala ($4 \mu m$) in einer einheitlichen Grauskala dargestellt, um das jeweilige Flächenfunktional zu bestimmen. In Abbildung 3.19 sind die entsprechenden Flächenanteile gegen die Schnitthöhe aufgetragen. Die Höhe von $4 \mu m$ wird in 256 Höhenstufen aufgeteilt.



(a) Silizium

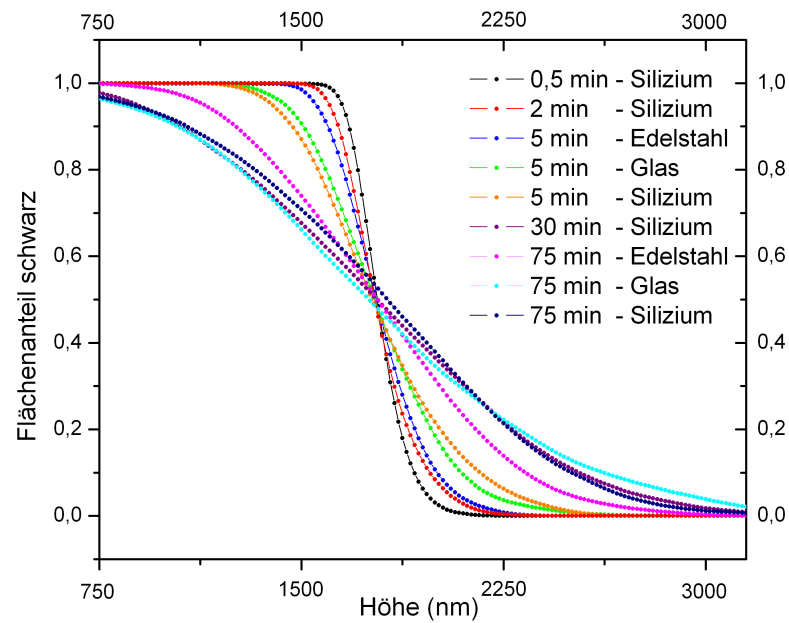
(b) $T_{\text{Precursor}} = 0^\circ\text{C}$

Abbildung 3.19.: Flächenfunktionale der Minkowski-Analyse der binären Mikro-Nano-Struktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ erzeugt wurden: Abhängigkeiten von Precursorfluss und Substrat

Abbildung 3.19(a) zeigt den Vergleich zwischen unterschiedlichen Morphologien auf Siliziumsubstraten. Sowohl die bei einer Precursortemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ und kurzer Beschichtungsdauer als auch die bei instabilen Beschichtungsbedingungen und einer Beschichtungsdauer von 30 min erzeugte Oberflächenstrukturen weisen einen sehr abrupten Übergang von komplett schwarzen zu komplett weißen Binärbildern auf mit ähnlicher Steigung auf. Dies ist durch die relativ flache Topographie zu erklären: ein Teppich von einzelnen Nanodrähten im ersten Fall und ein Teppich von Nanodrähten, auf dem sich, wie oben beschrieben Noppen und Vertiefungen befinden, im zweiten Fall. Auch den Unterschied zwischen beiden Topographien lässt die Minkowski-Analyse deutlich erkennen: Im Falle der Noppen und Vertiefungen kommt es früher als im Falle des ebenen Nanodrahtteppichs zum Abfallen der Kurve, da die einzelnen Vertiefungen bereits vor Erreichen des "Teppichuntergrunds" unterhalb der Schnittebene liegen, ebenso befinden sich die einzelnen Noppen länger oberhalb der Schnittebene, was zu einem langsameren Absinken der Kurve im hinteren Bereich im Vergleich zum ebenen Nanodrahtteppich führt. Die dritte Kurve in Abbildung 3.19(a) gehört zu einer Oberfläche, die bei einer Precursortemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ und einer Beschichtungsdauer von einer halben Stunde erzeugt wurde. Der Übergang von Schwarz zu Weiß findet bei dieser Probe in einem sehr viel größeren Bereich statt, wie leicht an der geringeren Steigung zu erkennen. Dies deutet auf eine Topographie mit einer stark variierenden Höhen hin, wie es für den hochporösen, dichten Nanodrahtteppich (s. Abbildungen 3.11 und 3.12) zu erwarten ist. Abbildung 3.19(b) zeigt die Flächenfunktionale der Minkowski-Analyse für verschiedene Abscheidedauern auf Edelstahl und Silizium bei gleicher Precursortemperatur. Mit zunehmender Abscheidedauer kommt es auch hier zu einer Verminderung der Steigung in den Graphen, was mit einer zunehmenden Rauigkeit der Oberflächen korreliert. Bei gleichen Abscheidedauern fällt auf, dass die Steigung bei Edelstahlsubstraten steiler ist als bei den korrespondierenden Siliziumsubstraten; geht man weiterhin davon aus, dass eine höhere Rauigkeit durch ein insgesamt schnelleres Schichtwachstum bzw. eine entsprechend dickere "Nanodrahtschicht"

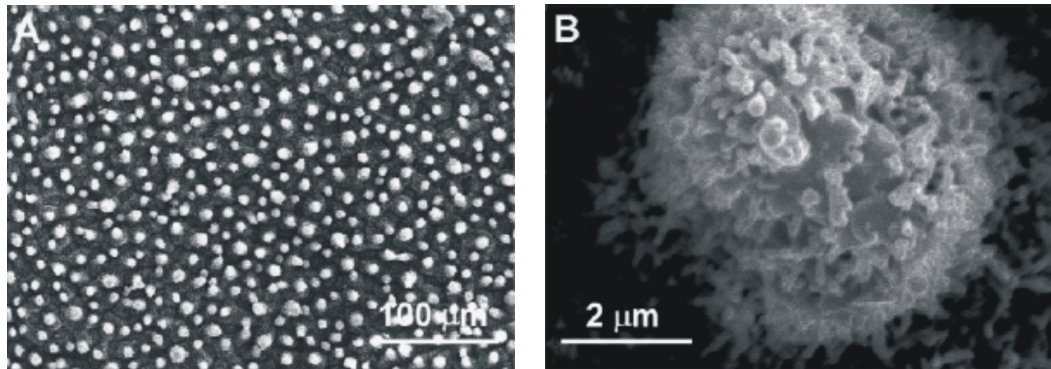
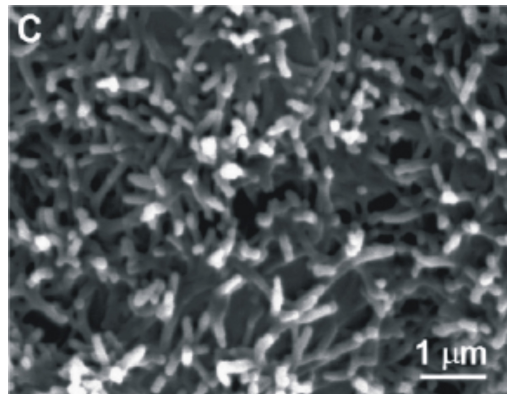
bedingt wird, so könnte dies ein Hinweis auf ein geringeres Schichtwachstum auf Edelstahlsubstraten sein. Dies steht im Einklang mit den bereits beschriebenen rasterelektronenmikroskopischen Analysen, die eine verminderte Keimbildung und ein geringeres Keimwachstum auf Edelstahlsubstraten im Vergleich zu Silizium zeigen. Außerdem ist festzustellen, dass es ab einer Beschichtungsdauer von 30 min zu keiner weiteren Veränderung mehr kommt; die Oberflächentopographie scheint sich bei längeren Beschichtungsdauern nicht weiter zu verändern.

Die REM- und AFM-Aufnahmen der binären Mikro-Nano-Strukturen erinnern stark an Aufnahmen, wie sie von superhydrophoben Blatt- und Blütenoberflächen aus der Natur bekannt sind; das berühmteste Beispiel sind dabei sicherlich die von Barthlott und Neinhuis untersuchten Lotus-Blätter (*Nelumbo nucifera*) und der nach ihr benannte "Lotus-Effekt" [161]. In Abbildung 3.20 sind beispielhafte REM-Aufnahmen der Blattoberfläche gezeigt.

Im nächsten Abschnitt wird daher, nach einer kurzen Einführung in die Thematik der Benetzbarkeit mit einem Schwerpunkt auf dem superhydrophoben Verhalten von Pflanzenoberflächen und entsprechender künstlicher, biomimetischer Oberflächen, das Benetzungsverhalten der bei der chemischen Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ entstehenden Oberflächen untersucht; auch diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit O. Bäumchen (Arbeitskreis Prof. Dr. K. Jacobs, Universität des Saarlandes) durchgeführt [154].

3.4. Benetzungseigenschaften

Im Bereich funktioneller Beschichtungen haben in den letzten Jahren neben Beschichtungen für optische und elektrische Anwendungen und zum mechanischen Schutz von Oberflächen auch superhydrophobe oder ultrahydrophobe Beschichtungen, d. h. Beschichtungen, die einen Kontaktwinkel zu Wasser von über 150°C besitzen und bei denen Wassertropfen bereits bei einem Kippwinkel von wenigen Grad von der Oberfläche abperlen [163], an Bedeutung gewonnen. Ähn-

(a) *Papillae* auf der Oberfläche(b) *Papilla* mit Nanostruktur

(c) Nanostrukturierter Untergrund des Blattes

Abbildung 3.20.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Blattoberfläche der Lotus-Pflanzen (*Nelumbo nucifera* nach [162]).

lich wie der Oberfläche von Lotus-Blättern und anderen Pflanzenoberflächen wird entsprechenden Beschichtungen eine selbstreinigende Fähigkeit zugesprochen. Aufgrund dieses technologischen Interesses liegt es nahe, vor allem die binären Mikro-Nano-Strukturen, die durch chemische Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugt werden können, auf ihre Benetzungseigenschaften hin zu untersuchen. Nach einem Überblick über die Grundlagen der Oberflächen-Benetzbarkeit und über Benetzungseigenschaften einiger natürlicher und künstlicher, z. T. biomimetischer Oberflächen werden im Anschluss die experimentellen Ergebnisse bei den im Rahmen der vorliegenden Arbeit erzeugten Strukturen wiedergegeben.

3.4.1. Benetzbarkeit von Oberflächen

Young'sche Kontaktwinkel-Gleichung - Benetzung glatter homogener Substrate

Das häufigste Maß, um die Benetzbarkeit einer glatten Oberfläche mit einer bestimmten Flüssigkeit zu charakterisieren, bildet der sog. Young'sche Kontaktwinkel. Es handelt sich dabei um den Winkel, den die Flüssigkeitsoberfläche an einem Punkt der Dreiphasenkontaktlinie, d. h. der Linie an der feste, flüssige und gasförmige Phase aufeinandertreffen, mit der Festkörperoberfläche einschließt. Nach Young [164] ergibt sich dieser Winkel aus folgender Beziehung:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{sg}} - \sigma_{\text{sl}}}{\sigma_{\text{lg}}} \quad (3.2)$$

Dabei bezeichnen σ_{sg} , σ_{sl} und σ_{lg} die Grenzflächenspannungen zwischen fester und gasförmiger, fester und flüssiger sowie flüssiger und gasförmiger Phase, d. h. die freien Energien pro Flächenzuwachs, die das System benötigt, um eine Grenzfläche auszubilden. Die Grenzflächenspannungen variieren dabei vor allem in Funktion der Oberflächenchemie. In Abhängigkeit von den Grenzflächenspannungen kann es demnach zu den drei Fällen der Benetzung kommen:

- Vollständig benetzend, d. h. ein Kontaktwinkel von 0°
- teilweise benetzend, d. h. ein Kontaktwinkel zwischen 0° und 180°
- nicht benetzend, d. h. ein Kontaktwinkel von 180°

Im Falle teilweiser Benetzung unterscheidet man noch zwischen Winkeln kleiner 90° , bei denen man von guter Benetzung, und Winkeln größer 90° , bei denen man von schlechter Benetzung spricht. Bei teilweiser Benetzung nimmt der Tropfen die Form einer Kugelkappe an, sofern das Tropfenvolumen klein genug ist und man Gravitationskräfte damit vernachlässigen kann. Bei den nichtbenetzenden Oberflächen ist die Grenzflächenspannung der Grenzfläche fest-gasförmig sehr klein, in

diesem Fall spricht man von Niedrig-Energie-Oberflächen. Neben der Beschreibung des Benetzungsverhaltens über die Grenzflächenspannungen findet sich häufig auch eine Beschreibung über das effektive Grenzflächenpotential, auf die aber hier nicht weiter eingegangen wird.

Im Vergleich mit dieser idealisierten Form der Oberflächen besitzen reale Oberflächen eine Rauigkeit, die einen nicht zu unterschätzenden Einfluss auf das Benetzungsverhalten hat; eine verbreitetes Modell zur Beschreibung der entsprechenden Zusammenhänge stellt die Wenzel-Gleichung dar.

Wenzel-Gleichung - Benetzung rauher, chemisch homogener Substrate

Zur Herleitung der Wenzel-Gleichung nach [165] geht man davon aus, dass man die Dreiphasenkontaktlinie um ein infinitesimales Wegstück dx verschiebt, wobei es zu einer Veränderung der Grenzflächenenergie G um dG kommt. Diese Veränderung lässt sich wie folgt berechnen:

$$dG = r(\sigma_{sl} - \sigma_{sg})dx + \sigma_{lg}dx \cos \theta^* \quad (3.3)$$

Wobei θ^* für den Kontaktwinkel auf dem rauhen Substrat steht und r ein Maß für die Rauigkeit darstellt, nämlich den Quotienten aus tatsächlicher Fläche und auf eine horizontale Fläche projizierten Fläche ($r = A_{\text{gesamt}}/A_{\text{projiziert}} \geq 1$). Da das System nun ein Minimum der Grenzflächenenergie anstrebt, d. h. $dG = 0$, erhält man durch Einsetzen der Young'schen Kontaktwinkelgleichung 3.2 in Gleichung 3.3 die Wenzel-Gleichung für den Kontaktwinkel auf einer rauhen Oberfläche:

$$\cos \theta^* = \begin{cases} 1 & \text{wenn } r \cos \theta > 1 \\ r \cos \theta & \text{wenn } |r \cos \theta| \leq 1 \\ -1 & \text{wenn } r \cos \theta < -1 \end{cases} \quad (3.4)$$

Da grundsätzlich $r \geq 1$ ist, führt eine raue Oberfläche bei einem Kontaktwinkel θ von weniger als 90° zu einer weiteren Verminderung des tatsächlichen Kontaktwinkels, bei einem Kontaktwinkel θ von mehr als 90° zu einer Erhöhung des tatsäch-

lichen Kontaktwinkels; es kommt also durch Rauigkeit gegenüber einem glatten Substrat zu einer noch stärkeren bzw. einer noch schwächeren Benetzung. Neben diesem unmittelbaren Einfluss auf den Gleichgewichts-Kontaktwinkel bedingt eine raue Oberfläche auch den sog. Pinning-Effekt, bei dem es während des Verschiebens, Verkleinerns oder Vergrößerns eines Tropfen oder ganz allgemein beim Verändern der Kontaktfläche zwischen Tropfen und Substrat dazu kommt, dass die Kontaklinie hängen bleibt und es zu einer Deformation des Tropfens kommt. Daher gibt man meist sowohl den Vorschreite-Kontaktwinkel θ_{adv} (*advancing contact angle*) bei der Vergrößerung der Kontaktfläche als auch den Rückzugskontaktwinkel θ_{rec} (*receding contact angle*) bei der Verminderung der Kontaktfläche an. Meist stimmen beide Winkel nicht überein, man spricht in diesem Fall von einer Kontaktwinkel-Hysterese $\Delta\theta$ mit:

$$\Delta\theta = \theta_{\text{adv}} - \theta_{\text{rec}} \quad (3.5)$$

Aufgrund der Oberflächentopographie kann es bei der Benetzung einer Festkörperoberfläche zu Lufteinschlüssen unterhalb des Flüssigkeitstropfens kommen; mit diesem Fall haben sich Cassie und Baxter beschäftigt [166].

Cassie-Baxter-Gleichung - Auswirkung von Lufteinschlüssen auf das Benetzungsverhalten rauher, chemisch homogener Substrate

In ihrer Arbeit gehen Cassie und Baxter von einer Oberfläche aus, die sich aus zwei unterschiedlichen, jeweils chemisch homogenen Materialien zusammensetzt [166]. Material 1 hat dabei einen Flächenanteil von f_1 und einen Kontaktwinkel von θ_1 , das Material 2 einen Flächenanteil von f_2 und einen Kontaktwinkel von θ_2 , wobei $f_1 + f_2 = 1$. Der Kontaktwinkel der Gesamtoberfläche lässt sich dann wie folgt angeben:

$$\cos \theta^{**} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3.6)$$

Handelt es sich nun bei dem Material 2 um Luft, welche zwischen Substrat und Flüssigkeit eingeschlossen wird, so gilt $\theta_2 = 180^\circ$ und die Gleichung 3.6 kann wie folgt umgeschrieben werden:

$$\cos \theta^{**} = -1 + f_1(\cos \theta_1 + 1) \quad (3.7)$$

f_1 stellt dabei den Quotienten aus der projizierten Materialoberfläche in Kontakt mit der Flüssigkeit und der projizierten Gesamtoberfläche dar. Neben dieser einfachen Herleitung über eine Art Mischungsregel, lässt sich die Cassie-Baxter-Gleichung ähnlich der Wenzel-Gleichung (3.4) auch thermodynamisch ableiten, die entsprechende Herleitung findet sich in [165].

Betrachtet man Gleichung 3.7, so ergibt sich, dass bei einem großen Flächenanteil f_1 (f_1 nicht viel kleiner als 1) der resultierende Kontaktwinkel nur dann dicht bei 180° liegt, wenn das näherungsweise auch für θ_1 gilt. Ist aber f_1 sehr klein, dann resultiert ein Kontaktwinkel dicht bei 180° , unabhängig von θ_1 und damit auch unabhängig von der Rauigkeit des Materials 1. Das gilt zum Beispiel für eine Oberfläche, die aus feinen Nadelspitzen mit Abstand voneinander besteht. Ausgehend von dieser idealisierten Vorstellung wird die beschriebene Situation oftmals als Fakir-Zustand bezeichnet, da der Tropfen auf der Oberfläche sitzt, wie ein Fakir auf seinem Nagelbrett [167]. Bico *et al.* haben für diesen Zustand auch experimentelle Nachweise erbracht, so konnten sie nachweisen, dass eine Fluorosilanoberfläche mit einem Flächenanteil von $f_1 = 0,05$ und einer gleichzeitigen Rauigkeit von $r = 1,3$ einen Vorschreitkontaktwinkel von $170 \pm 1^\circ$ und einen Rückschreitkontaktwinkel von $155 \pm 1^\circ$ gegen Wasser besitzt. Der mit Gleichung 3.7 berechnete Kontaktwinkel beträgt 167° . Neben dem direkten Einfluss auf den effektiven Kontaktwinkel reduzieren Lufteinschlüsse die Kontaktfläche des Tropfens mit der eigentlichen Oberfläche und reduzieren damit den Pinning-Effekt und damit die Kontaktwinkelhysterese [168]. Arbeiten von Miwa *et al.* kombinieren den Effekt von rauen Oberflächen nach Wenzel mit dem von Lufteinschlüssen nach Cassie-Baxter [169], sollen hier aber nicht weiter verfolgt werden. Anzumerken bleibt weiterhin, dass

die durch Lufteinschlüsse hervorgerufene Erhöhung des Kontaktwinkels nur solange gültig ist, wie man ein Verdrängen der Luft durch die Flüssigkeit und somit einen Übergang vom Fakir-Verhalten zum Wenzel-Verhalten gezielt verhindern kann; in dieser Tatsache liegt einer der großen Schwachpunkte superhydrophober Materialien, die auf Cassie-Baxter-Verhalten beruhen [168]. Besonders Oberflächen mit hohen r -Werten, die zusätzlich aus Materialien mit großen Wasserkontaktwinkeln bestehen, stellen eine Lösung für dieses Problem dar.

Neben der allgemeinen Beschreibung einer Veränderung des Benetzungsverhaltens durch Rauigkeit bzw. Lufteinschlüsse beschäftigt sich die Literatur auch intensiv mit dem Benetzungsverhalten selbstähnlicher oder fraktaler Oberflächen. Da es im System des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ zur Ausbildung von fraktalen Strukturen kommen kann und auch im Falle der oben beschriebenen binären Mikro-Nano-Strukturen eine selbstähnliche Oberfläche vorliegt, sollen auch die theoretischen Modelle für solche Oberflächen kurz diskutiert werden.

Benetzungsverhalten bei selbstähnlichen oder fraktalen Oberflächen

Herminghaus betrachtet Oberflächen mit halbzylinderförmigen Mulden aus einem Material mit einem Gleichgewichtskontaktwinkel von θ_0 [170]. Nach dem Aufbringen einer Flüssigkeit auf die Oberfläche überspannt je nach Steigung der Muldenwände eine freie Flüssigkeitsoberfläche die Mulde; für $\theta_0 < 90^\circ$ sind dafür Überhänge notwendig. Die Wände der Mulden besitzen wiederum entsprechende kleinere Mulden und so weiter. Durch eine Rekursionsformel ergibt sich dann der Kontaktwinkel bei n Hierarchiestufen aus folgender Gleichung:

$$\cos \theta_{n+1} = (1 - w_n) \cos \theta_n - w_n \quad (3.8)$$

Dabei stellt w_n ein Maß für die freien Flüssigkeitsoberflächen dar, es errechnet sich als der Quotient aus projizierter freier Flüssigkeitsfläche und projizierter Gesamtfläche und ist somit immer kleiner 1. Für $n \rightarrow \infty$ konvergiert $\cos \theta_{Grenz} \rightarrow -1$ und somit $\theta_{Grenz} \rightarrow 180^\circ$. Beachtenswert ist, dass sich bei diesem Modell der Grenz-

wert mit zunehmender Hierarchiestufe n stets vergrößert und zwar für alle Kontaktwinkel θ_0 , für die gilt $0^\circ < \theta_0 \leq 180^\circ$; im Gegensatz zum Modell nach Wenzel können also auch Materialien mit einem $\theta_0 < 90^\circ$ zu Kontaktwinkeln über 90° führen. Weitere Ableitungen durch Herminghaus [170] und Otten [171] zeigen, dass mit dem Modell auch andere selbstähnliche Oberflächen beschrieben werden können, und dass es einen sog. Rauigkeitsexponenten ρ gibt, der mindestens erfüllt sein muß, damit es auf einer hierarchischen Oberfläche zu einem Verhalten nach der oben beschriebenen Gleichung 3.8 kommt. Einen weiteren interessanten Aspekt der Theorie von Herminghaus stellt die Tatsache dar, dass es bei Kontaktwinkeln von $\theta_0 > 90^\circ$ und dem Fehlen von Überhängen zu einer Inversion der Situation kommt, d. h. Flüssigkeit am Boden der Mulden und Luft darüber; dies führt zu $\theta \rightarrow 0$.

Auch für fraktale Oberflächen, d. h. Oberflächen bei denen vertikales und laterales Skalierungsverhalten voneinander unabhängig einer Skalierungsgesetzmäßigkeit zugeordnet werden, gibt es Theorien über die Benetzungseigenschaften. Hazlett [172], Onda *et al.* [173] und Shibuichi *et al.* [174] entwickeln mit thermodynamischen Argumenten einen der Wenzel-Gleichung 3.4 entsprechenden Zusammenhang, mit $r = (L/l)^{(D-2)}$, wobei L und l die obere und untere Grenze der Längenskala bezeichnen, auf der fraktales Verhalten beobachtet wird, und D die fraktale Dimension bezeichnet. Da es sich bei diesem Verhalten um eine Abwandlung des Wenzel-Verhaltens handelt, gilt auch hier, dass Materialien mit einem Young'schen Kontaktwinkel von weniger als 90° durch eine fraktale Oberfläche einen tatsächlich kleineren Kontaktwinkel bekommen, während es bei Materialien mit einem Young'schen Kontaktwinkel von über 90° zu einer weiteren Erhöhung des Kontaktwinkels kommt. Ausgehend von den beschriebenen theoretischen Grundlagen der Benetzung von glatten und rauen Oberflächen werden im Folgenden einige Beispiele für das Benetzungsverhalten von künstlichen Modelloberflächen und ausgewählten Pflanzenblättern und den Zusammenhang mit der entsprechenden Oberflächenmorphologie beschrieben.

3.4.2. Beispiele für Benetzungsverhalten

Wie bereits diskutiert, hat das Benetzungsverhalten von Oberflächen im Zusammenhang mit superhydrophoben Oberflächen in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Aus diesem Grund finden sich in der Literatur der letzten Jahre zahlreiche Berichte, die sich entweder mit Modelloberflächen, mit der Untersuchung von natürlichen, superhydrophoben Oberflächen oder mit der Erzeugung der Natur nachempfunderer Oberflächen beschäftigen; die folgenden Abschnitte sollen einen knappen Überblick über dieses Gebiet geben.

Modelloberflächen

Als typisches Beispiel einer Modelloberfläche für den "Fakir-Zustand" lässt sich die bereits oben erwähnte, mit Nadeln, Säulen und ähnlichen Texturen versehene Fluorosilanoberfläche, die von Bico, Marzolin und Quéré erzeugt wird, nennen [165]. Auch Yoshimitsu *et al.* untersuchten entsprechende Oberflächen [175]. Extrand beschäftigt sich, neben seinen Arbeiten zur Kontaktwinkeln und Kontaktwinkelhysteresen auf chemisch heterogenen Oberflächen [176], mit rauen, ultrahydrophoben Oberflächen [177; 178]. Dabei entwickelt er insbesondere Kriterien für das Design ultralyphober, d. h. lösungsmittelabweisender, Oberflächen; im Experiment lässt sich die Lyophobität entsprechend strukturierter Oberflächen nachweisen. Marmor entwickelte auf Grundlage von Untersuchungen am Lotus-Blatt ein Modell zur Erzeugung superhydrophober Oberflächen [179] und orientiert sich damit am wohl bekanntesten Vorbild für superhydrophobes Verhalten in der Natur.

Superhydrophobe Pflanzenoberflächen

Das superhydrophobe Verhalten von Pflanzenoberflächen wird zum ersten Mal 1997 von Barthlott und Neinhuis umfassend untersucht und mit deren Mikro- und Nanostruktur in Verbindung gebracht [161]. Für *Mutisia decurrens*, *Colocasia esculenta*, *Brassica oleracea* und *Nelumbo nucifera* finden sie Wasserkontaktwinkel zwischen $128,4 \pm 3,6^\circ$ und $160,4 \pm 0,7^\circ$. Auch die Kapuzinerkresse (*Tropaeolum majus*)

und der Frauenmantel (*Alchemilla vulgaris*) zeigen entsprechendes Verhalten [171]. Studien mittels Rasterelektronenmikroskopie (siehe dazu auch Abbildung 3.20 auf Seite 85) zeigen bei allen vorgenannten Blattoberflächen eine binäre Mikro-Nano-Struktur. So besitzen Lotus-Blätter noppenartige Erhebungen, sog. *papillae*, die einen Durchmesser von 3 bis 10 μm aufweisen [180]. Die *papillae* zeichnen sich wiederum durch eine Nanostrukturierung in Form feiner Härchen aus [181] (zitiert in [180]), deren mittlerer Durchmesser $124,3 \pm 3,2 \text{ nm}$ beträgt [182]. Auch der Untergrund des Lotus-Blattes zwischen den *papillae* ist mit solchen Nanostrukturen besetzt. Zhao *et al.* sprechen in diesem Zusammenhang von einer binären Mikro-Nano-Struktur (*Micro-Nano-Binary Structure*, MNBS) [180]. Feng *et al.* beobachteten bei Lotus-Blättern ähnliche Kontaktwinkel wie Barthlott und Neinhuis und geben an, dass ein Wassertropfen ab einem Kippwinkel von 2° von der Blattoberfläche abrollt [182]. Besonders interessant an der Superhydrophobie von Lotus-Blättern ist die Tatsache, dass der Oberflächenbestandteil mit der größten Hydrophobie, das Cuticularwachs, einen Young'schen Kontaktwinkel zu Wasser von bestenfalls knapp über 90° besitzt [170]. Da die Oberflächenstruktur des Lotus-Blattes also auch bei einem Young'schen Kontaktwinkel im Bereich von 90° oder sogar darunter ein superhydrophobes Verhalten zu ermöglichen scheint, stellt sie einen in der Literatur weitverbreiteten Ausgangspunkt zur Erzeugung von künstlichen, biomimetischen hydrophoben Strukturen dar.

Superhydrophobe künstliche Oberflächen

Das Interesse an superhydrophoben Oberflächen beruht dabei vor allem auf der Tatsache, dass sich auf solchen Oberflächen fast sphärische Wassertropfen ausbilden, die dann beim Herabrollen Verschmutzungen aufnehmen und somit zu einer Reinigung der Oberfläche beitragen; dass die Tropfen tatsächlich rollen und nicht rutschen, beweisen Richard und Quéré [183]. Aufgrund des großen wirtschaftlichen Interesses an solchen Oberflächen ist die Literatur zu diesem Themenbereich so umfangreich, dass hier nur einige Beispiele angegeben werden können; für einen

Überblick sei auf die Übersichtsartikel von Nakajima *et al.* [184] und Blossey [185] verwiesen.

Ein an den Aufbau von Lotus-Blättern angelehntes Verfahren, bei dem aus einer Alkyl-Eten-Dimer-Schmelze eine fraktale Oberfläche entsteht, schlagen Onda *et al.* und Shibuichi *et al.* vor. Die erhaltenen Oberflächen besitzen einen Kontaktwinkel gegen Wasser von 174° ; dieser Winkel stimmt gut mit theoretischen Aussagen für den Kontaktwinkel auf fraktalen Oberflächen überein [173; 174]. Neben einem bestimmten Benetzungsverhalten stellen sich oftmals andere Anforderungen an Beschichtungen, so spielt bei der Suche nach einer superhydrophoben Beschichtung von Glasoberflächen natürlich die Transparenz der verwendeten Beschichtung eine entscheidende Rolle. (In diesem Zusammenhang ist zu beachten, dass Rauigkeiten im Bereich der Wellenlänge des sichtbaren Lichts zu Streuphänomenen führen, die bei einer Beschichtung unerwünscht sind.) Tadanaga *et al.* gelingt es 1997, entsprechende Beschichtungen zu realisieren. Zunächst wird die Glasoberfläche dabei im Sol-Gel-Verfahren mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht überzogen, die eine Rauigkeit im Bereich von 20 - 50 nm zeigt und an der Oberfläche aus "blumenartigen" Boehmit-Kristallen besteht. Da es sich bei AlOOH um eine stark hydrophile Oberfläche handelt, zeigen diese Oberflächen, aufgrund ihrer selbstähnlichen Struktur, Kontaktwinkel von weniger als 10° ; verändert man jedoch zusätzlich durch eine Beschichtung mit hydrophobem Fluoroalkylsilan die Oberflächenchemie, so ergibt sich mit der aufgetragenen Struktur ein Vorschreite-Kontaktwinkel von 168° und ein Rückschreite-Kontaktwinkel von 150° , wobei die optische Transparenz bestehen bleibt [186; 187].

Auch bei der chemischen Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ entstehen zum Teil, wie ab Seite 75 beschrieben, Oberflächen, die der Blattoberfläche des Lotus-Blattes ähneln und daher das Potential für superhydrophobe Eigenschaften besitzen; dies soll im Folgenden näher untersucht werden.

3.4.3. Benetzbarkeit der

Al·Al₂O₃-Mikro-Nano-Strukturen: Ergebnisse und Diskussion

Bevor die Benetzbarkeit der Oberflächen mit einer binären Mikro-Nano-Struktur untersucht wird, werden zunächst die Benetzungseigenschaften der bei einer Precursortemperatur 0 °C und 25 °C erhaltenen Oberflächen untersucht. Unabhängig vom während der Beschichtung verwendeten Precursorfluss zeigen diese Oberflächen ein stark hydrophiles Verhalten. Ein Wassertropfen spreitet bei Kontakt mit der Oberfläche sofort großflächig, so dass kein Kontaktwinkel bestimmt werden kann. Messungen im Randbereich des entstehenden Flüssigkeitsfilms deuten einen Kontaktwinkel von unter 10 ° an. Bei Oberflächen mit hoher Porosität, wie sie durch lange Abscheidedauern erreicht werden, kommt es zu einem Einsickern der Flüssigkeit in die Schicht, so dass kein vermessbarer Flüssigkeitsfilm entsteht. Da es sich bei diesen Oberflächen nicht um selbstähnliche oder fraktale Oberflächen handelt und weiterhin wenig Anhaltspunkte für das Entstehen von Lufteinschlüssen vorliegen, sollten sie der Wenzelgleichung (3.4) entsprechen, und es sollte somit lediglich die Rauigkeit r einen Einfluss auf den effektiven Kontaktwinkel haben. Die Bestimmung des r -Wertes aus den AFM-Aufnahmen hängt leider von vielen Parametern wie z. B. der Abbildungsgröße ab, so dass aus den vorliegenden Aufnahmen keine eindeutigen Werte bestimmt werden können; r variiert zwischen 3 und 5. Aufgrund dieses messtechnischen Hindernisses und der Schwierigkeit, einen exakten Kontaktwinkel ($<10^\circ$) zu bestimmen, ist es nicht möglich, einen Young'schen Kontaktwinkel für die erzeugten Oberflächen zu berechnen. Davon ausgehend, dass im Wenzel-Fall hydrophiler Oberflächen Rauigkeit zu noch verkleinerten Kontaktwinkeln führt, kann man jedoch festhalten, dass der Young'sche Kontaktwinkel in jedem Fall unter 90 ° und somit im hydrophilen Bereich liegen muß. Ausgehend von dieser Tatsache ist es nun von Interesse zu untersuchen, ob die Oberflächen

mit binärer Mikro-Nano-Struktur trotz der gleichen Oberflächenchemie und damit trotz eines Kontaktwinkels von unter 90° ein anderes Benetzungsverhalten zeigen.

In Abhängigkeit vom Ort der Messung auf der Probenoberfläche kommt es dabei zu unterschiedlichen Ergebnissen. An einigen Stellen kommt es zu einem Verhalten wie dem in Abbildung 3.21 gezeigten.



Abbildung 3.21.: Kontaktwinkelmessung an einer Oberfläche, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}} \leq 600^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min: Wassertropfen nach dem Aufbringen auf die Oberfläche mittels einer Kanüle

Man misst in einem solchen Fall einen Vorschreite-Kontaktwinkel zwischen 166° und 168° und einen Rückschreite-Kontaktwinkel zwischen 163° und 165° ; damit ergibt sich eine Hysterese von weniger als 5° und somit superhydrophobes Verhalten. Dieses Verhalten in Kombination mit der oben beschriebenen Annahme, dass der Young'sche Kontaktwinkel des Materials unter 90° liegt, und mit der beobachteten Morphologie deuten auf ein Cassie-Baxter- oder Fakir-Verhalten hin, bei dem der Kontaktwinkel durch Lufteinschlüsse unter dem Flüssigkeitstropfen bedingt wird. Zusätzlich kann man die Mikro-Nanostruktur mit der von Herminghaus beschriebenen Theorie (Gleichung 3.8) assoziieren, die ebenfalls effektive Kontaktwinkel von über 90° bei Young'schen Kontaktwinkeln von unter 90° erklärt. Andere Stellen der gleichen Oberflächen zeigen deutlich höhere Kontaktwinkelhysteresen, in diesen Fällen werden bei Vorschreite-Kontaktwinkeln zwischen 152° und 162° Rückschreite-Kontaktwinkel von 83° bis 87° ermittelt. Dabei wurden z. T. an unterschiedlichen Stellen des gleichen Tropfens unterschiedliche Kontaktwinkel be-

stimmt. Eine mögliche Erklärung für die hohe Hysterese im Bereich von 70° bis 75° stellt das Auftreten sehr hoher Pinning-Kräfte dar; bei der Volumenverkleinerung läßt sich manchmal beobachten, dass der Tropfen abreißt und Flüssigkeit in Form eines kleineren Tropfens auf der Oberfläche zurückbleibt. Dieser Unterschied zum oben beschriebenen eindeutig superhydrophoben Verhalten lassen sich durch die ungleichmäßige Verteilung der Noppenstrukturen auf der Oberfläche erklären; vermutlich handelt es sich dabei um Bereiche mit einer geringeren Dichte an Noppenstrukturen, was zu einer geringeren Anzahl von Lufteinschlüssen führen würde, so dass man hier von einem Übergang vom Fakir- in den Wenzel-Zustand ausgehen kann. Dies wäre auch eine Erklärung für die unterschiedlichen an einem Tropfen gemessenen Kontaktwinkel.

Nachdem bis jetzt lediglich die Oberflächenmorphologie und damit zusammenhängende Eigenschaften der Mikro- und Nanostrukturen der chemischen Gasphasenabscheidung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ beschrieben wurden, sollen im Folgenden Untersuchungen zur chemischen Zusammensetzung, zur Phase und zum Aufbau der Strukturen beschrieben werden, da neben der Topographie auch die chemischen Eigenschaften der Oberflächen einen Einfluss auf Anwendungen im biologischen Umfeld haben.

3.5. Chemische Zusammensetzung, Phase und Aufbau der eindimensionalen Nanostrukturen aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

Bevor einzelne Strukturelemente auf ihre chemische Zusammensetzung und Phase hin untersucht werden, werden die Oberflächen zunächst mittels konventioneller, über größere Oberflächenbereiche integrierender Methoden analysiert.

Um zunächst Informationen über die Elementarzusammensetzung der Mikro- und Nanostrukturen zu erhalten, werden die Oberflächen mittels energiedispersi-

ver Röntgenstrahlanalytik untersucht. Wie zu erwarten finden sich in der Schicht Sauerstoff und Aluminium sowie Verunreinigungen mit Kohlenstoff, die auf Kontaminationen der Oberfläche während der Lagerung hindeuten. Eine Kontamination durch unvollständige Entfernung der organischen Precursorfragmente während des Beschichtungsprozesses kann bei Temperaturen von 550-600 °C nahezu ausgeschlossen werden (siehe dazu auch [60]). In den Strukturen möglicherweise vorhandener Wasserstoff kann mittels EDX-Analysen nicht bestimmt werden; da Infrarotspektren jedoch keine Al-H und O-H-Schwingungen aufweisen, ist davon auszugehen, dass die Mikro- und Nanostrukturen wenig oder gar keinen Wasserstoff enthalten. Die EDX-Spektren konnten für Sauerstoff nicht kalibriert werden, so dass nur Aussagen über die qualitative Zusammensetzung des untersuchten Oberflächenbereichs möglich sind. Ausgehend vom Elementverhältnis zwischen Aluminium und Sauerstoff im Single-Source-Precursor ist jedoch davon auszugehen, dass auch in den erzeugten Strukturen ein Verhältnis von 1:1 vorliegt. Um nun zu überprüfen, ob in den hergestellten Mikro- und Nanostrukturen, entsprechend zu den in Kapitel 2 beschriebenen Kompositstrukturen, kristalline Phasen entstehen, werden Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) durchgeführt. Abbildung 3.22 zeigt ein entsprechendes Röntgendiffraktogramm einer Schicht, die durch Zersetzung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ an einer 600 °C heißen Kupferoberfläche erzeugt wurde.

Neben den Reflexen des Kupfersubstrates sind im Diffraktogramm deutlich Reflexe von kristallinem Aluminium zu erkennen; es finden sich jedoch keine Hinweise auf das Vorhandensein einer kristallinen Aluminiumoxidphase. Ergänzende Röntgen-Photoelektronenspektroskopie-Messungen, die im Arbeitskreis von Prof. Dr. S. Hüfner (Universität des Saarlandes) durchgeführt wurden, geben Aufschluss über den Oxidationszustand der Aluminiumatome an der Oberfläche der Mikro- bzw. Nanostrukturen. Aus der Lage des Peaks im Al-2p-Spektrum kann man unter Berücksichtigung der Peaklage für Al_2O_3 bei 74,7 eV [189] schließen, dass sich an der Oberfläche Aluminium im Oxidationszustand +3 befindet, wie es typischerweise in Al_2O_3 vorliegt.

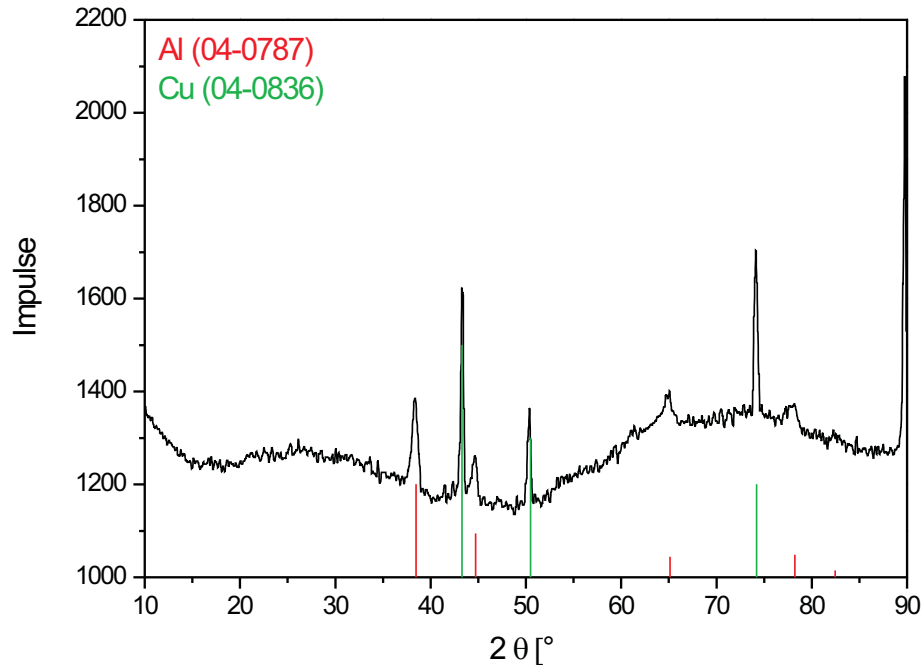


Abbildung 3.22.: Raumtemperatur-Röntgendiffraktogramm einer Al·Al₂O₃ Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Kupfersubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ °C}$, Abscheidedauer=20 min). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File (04-0787): Aluminium (rot), (04-0836): Kupfer (grün) [188]

Zusammenfassend kann man aus den Ergebnissen dieser drei Messmethoden also folgern, dass die aus Aluminium und Sauerstoff aufgebauten Strukturen einen Anteil metallischen Aluminiums im Inneren besitzen; die Strukturen besitzen weiterhin an ihrer Oberfläche eine Aluminiumoxid-Schicht. Ausgehend hiervon liegt es nahe, sich einen Aufbau der Nanostrukturen aus einem metallischen Aluminium Kern und einer umgebenden Aluminiumoxid-Hülle vorzustellen. Um diese Vermutung zu untermauern, werden die Produkte der chemischen Gasphasenabscheidung im folgenden transmissionselektronenmikroskopisch untersucht, wobei auch mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präparierte Querschnitte von einzelnen Nanodrähten und von verzweigten Mikrostrukturen untersucht werden.

Abbildung 3.23 zeigt zunächst eine Übersichtsaufnahme eines bei einer Precursor-Temperatur von 25 °C und einer Abscheidedauer von 30 s erzeugten Nanodrahts.

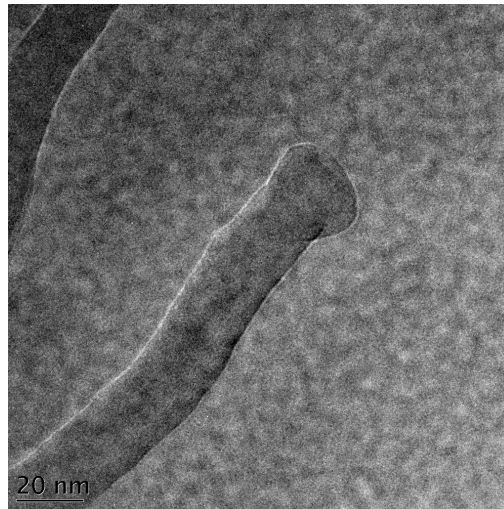
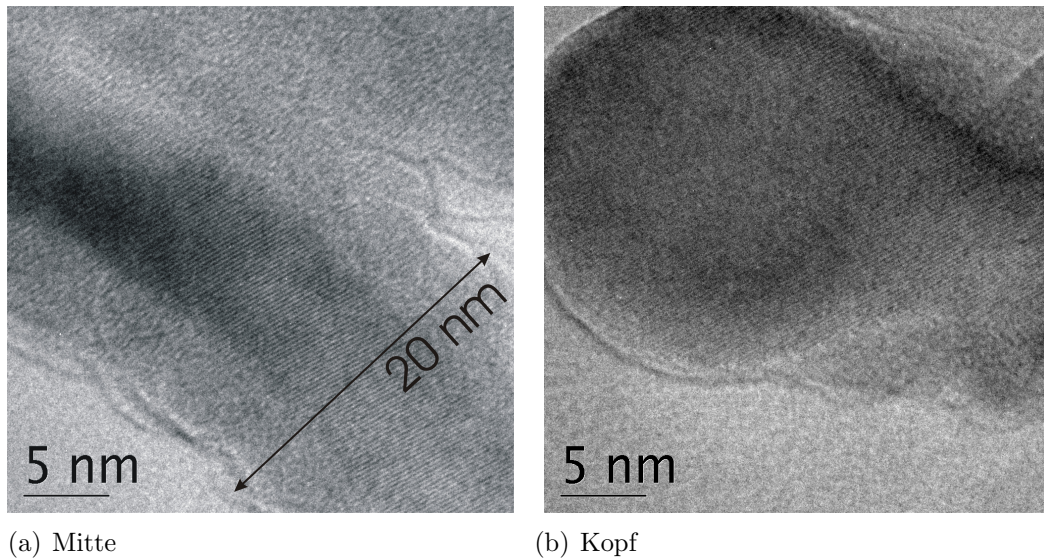


Abbildung 3.23.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600$ °C, $T_{\text{Precursor}}=25$ °C, Abscheidedauer=30 s)

In Abbildung 3.24 sind hochaufgelöste TEM-Aufnahmen der gleichen Probe gezeigt, wobei in 3.24(a) ein mittlerer Abschnitt eines Nanodrahts gezeigt ist, wohingegen 3.24(b) den Kopf zeigt.

Beide Aufnahmen zeigen deutlich, dass der Nanodraht aus einem kristallinen Kern aufgebaut ist, der von einer Hülle, in der auf diesen Aufnahmen keine kristalline Anteile zu erkennen sind, umgeben ist. Aufnahme 3.24(b), lässt erkennen, dass der Kristall im Kopf des Nanodrahts ohne Störung in den Draht übergeht, wobei anzumerken ist, dass der Kopf von einer wesentlich dünneren Hülle umgeben ist als der restliche Nanodraht. Noch nicht abgeschlossene TEM-Untersuchungen von Werner und Sow [190] deuten darauf hin, dass auch in der Hülle kristalline Bestandteile zu finden sind, die eine epitaktische Beziehung zum Kristallgitter im Inneren der Drähte aufweisen. Weiterhin zeigen diese Untersuchungen, dass in einigen Strukturen der kristalline Kern von amorphen Bereichen unterbrochen ist. Weitere Untersuchungen, die auch zusätzliche Informationen über einen möglichen



(a) Mitte

(b) Kopf

Abbildung 3.24.: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s)

Entstehungsmechanismus der Nanostrukturen liefern sollen, werden von Sow im Rahmen ihrer Dissertation durchgeführt [153].

Um nähere Informationen über die chemische Zusammensetzung sowie die in den Nanodrähten vorhandenen kristallinen Phasen zu erhalten, werden mittels fokussiertem Ionenstrahl Querschnitte der Strukturen angefertigt. Dies hat gegenüber der Verwendung von Nanodrähten ohne aufwendige Querschnittspräparation den Vorteil, dass einerseits bei der Bildgebung und Elementaranalytik sich die Informationen von Kern und Hülle nicht überlagern und andererseits, aufgrund der besseren Einstellbarkeit der Probendicke, einfacher Elektronenbeugungsexperimente durchgeführt werden können. Zunächst wird ein Querschnitt einer Probe verwendet, die in kurzer Zeit (5 min) bei hohem Precursorfluss erzeugt wurde, wobei der Schnitt senkrecht zur Substratoberfläche durchgeführt wird. Abbildung 3.25 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme der so hergestellten Folie.

Auf der oberen linken Seite ist das Edelstahlsubstrat zu erkennen, auf dem (nach rechts unten) die Nanodrähte aufgewachsen sind. Mittels Elektronenbeugung soll

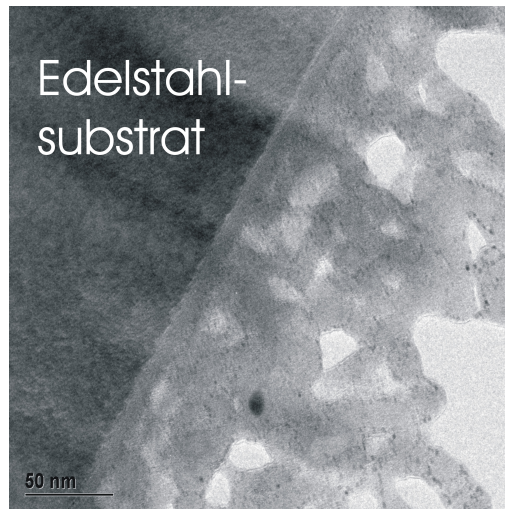


Abbildung 3.25.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat (oben links zu erkennen) erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidendauer=30 s)

nun an diesen Querschnitten die Phasenzusammensetzung der Nanodrähte ermittelt werden. Abbildung 3.26 zeigt zunächst das erhaltenen Beugungsbild.

Da aus den röntgendiffraktometrischen Untersuchungen bekannt ist, dass in den bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Nanostrukturen metallisches Aluminium vorhanden ist, werden zunächst die entsprechenden Reflexe der Beugungsaufnahme indiziert (Abb. 3.27).

Wie zu erkennen ist, können jedoch einige Reflexe nicht dem metallischen Aluminium zugeordnet werden. In Anlehnung an erste Ergebnisse der intensiven Untersuchungen von Werner und Sow [190] werden diese Reflexe auf ihre Zugehörigkeit zur $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase hin überprüft. Wie Abbildung 3.28 zeigt, können die Reflexe dieser Phase zugeordnet werden, womit auch das bereits mittels EDX im Rasterelektronenmikroskop nachgewiesene Vorhandensein von Sauerstoff erklärt werden kann. Auch eine Zuordnung zu einer verzerrten $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Phase scheint nach Werner und Sow [190] möglich, wird aber im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter untersucht. Eine Zuordnung zu anderen Aluminium-Sauerstoffphasen führt zu einer schlechteren Übereinstimmung der Reflexlagen.

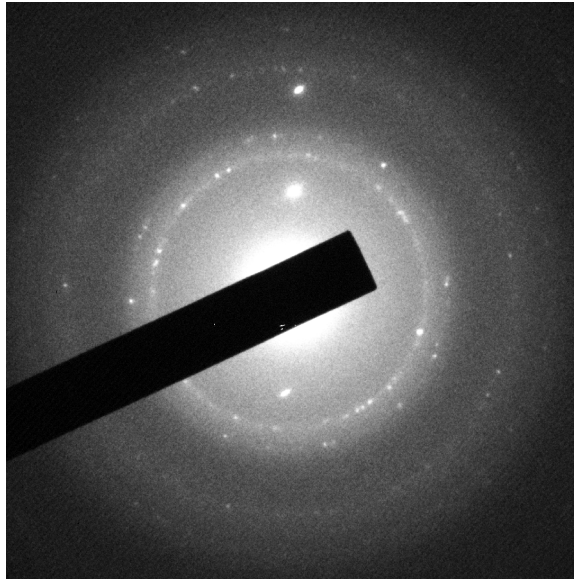


Abbildung 3.26.: Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s)

Um eine zusätzliche Bestätigung für das Vorhandensein der δ -Aluminiumoxidphase zu erhalten, wurden auch von Proben mit stark verzweigten Strukturen Querschnitte präpariert. Abbildung 3.29(a) zeigt eine TEM-Übersichtsaufnahme eines entsprechenden Querschnitts, wobei in diesem Falle die Strukturen von ihrem ursprünglichen Substrat entfernt wurden und zur Präparation auf einen Siliziumwafer aufgebracht wurden.

Mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie können auch in diesen Proben Netzebenen nachgewiesen werden (siehe Abbildung 3.29(b)), wobei keine eindeutige Zuordnung zu Kern oder Hülle vorgenommen werden kann. Auch von diesen Proben werden Elektronenbeugungsaufnahmen aufgenommen. Abbildung 3.30 zeigt solch eine Aufnahme, wobei die Reflexe für metallisches Aluminium und $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ indiziert wurden.

Da auch diese Aufnahmen die Präsenz einer metallischen und einer oxidischen Phase belegen, soll mittels EDX-Analysen an Querschnitten von einzelnen Nanostrukturen untersucht werden, in welchem Bereich sich der Sauerstoff und somit die

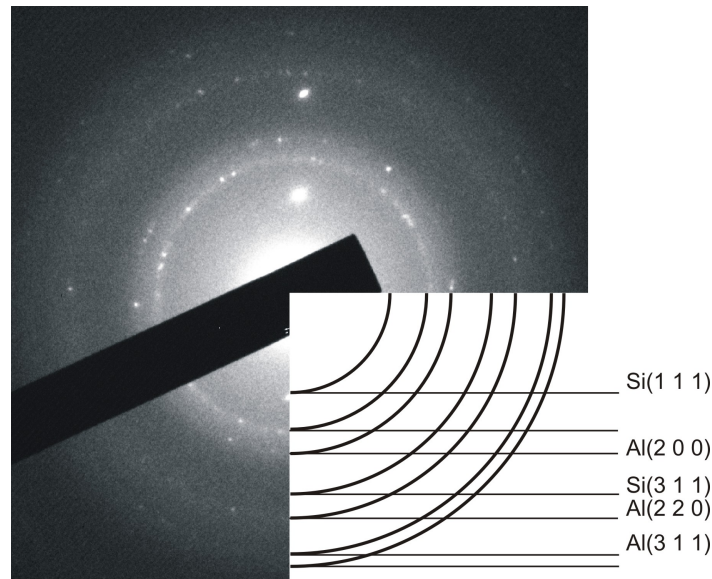


Abbildung 3.27.: Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File [188]: Aluminium (04-0790).

oxidische Phase befindet. Aus präparativen Gründen kommen hierbei die bei einer langen Beschichtungsdauer erzeugten, stark verzweigten Strukturen zum Einsatz, wobei zur Untersuchung Querschnitte von Bereichen verwendet werden, in denen einzelnen Kern-Hülle-Nanostrukturen mit einem Durchmesser von 20 nm bis 30 nm vorhanden sind. Auch hier lassen sich mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie wiederum kristalline Bereiche im Kern abbilden (nicht dargestellt). In Abbildung 3.31 ist eine Übersichtsaufnahme gezeigt, auf der Querschnitte von zwei einzelnen Nanodrähten zu erkennen sind.

Der untere der beiden Drähte wurde dabei exakt senkrecht zu seiner Wachstumsrichtung geschnitten, so dass ein zirkulärer Querschnitt entsteht, beim oberen Nanodraht ist die Schnittebene gegenüber der Wachstumsrichtung verkippt, so dass es zu einem ovalen Querschnitt kommt, in dem deutlich Kern und Hülle voneinander zu unterscheiden sind. An diesem schräg geschnittenen Nanodraht werden in

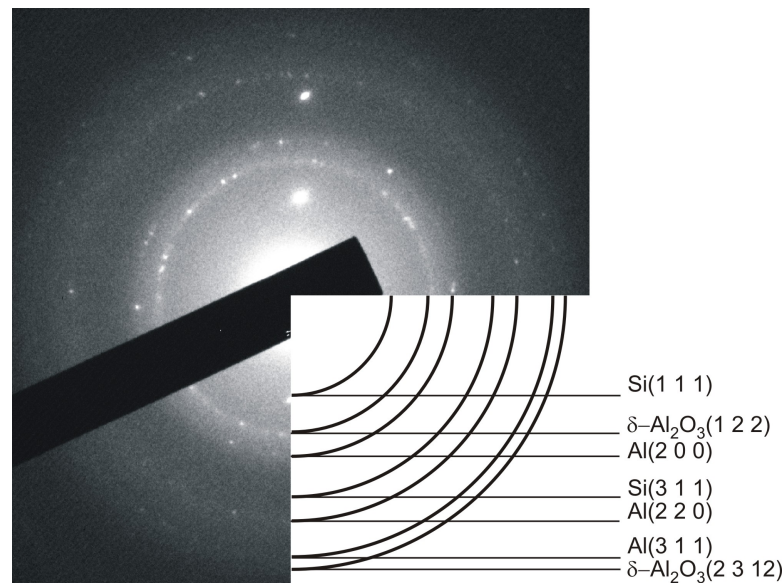
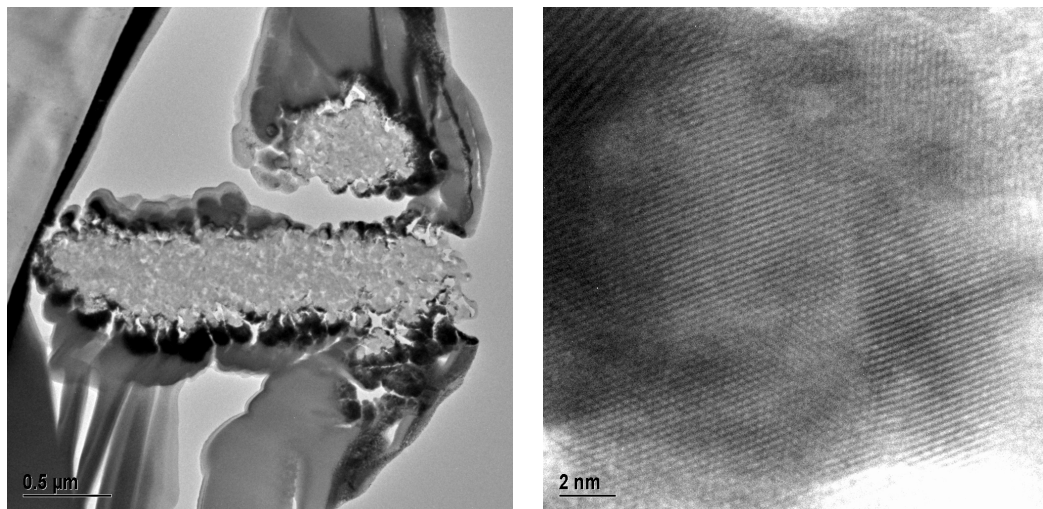


Abbildung 3.28.: Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File [188]: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (46-1131).



(a) Übersicht

(b) Hochofösaufnahme

Abbildung 3.29.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h)

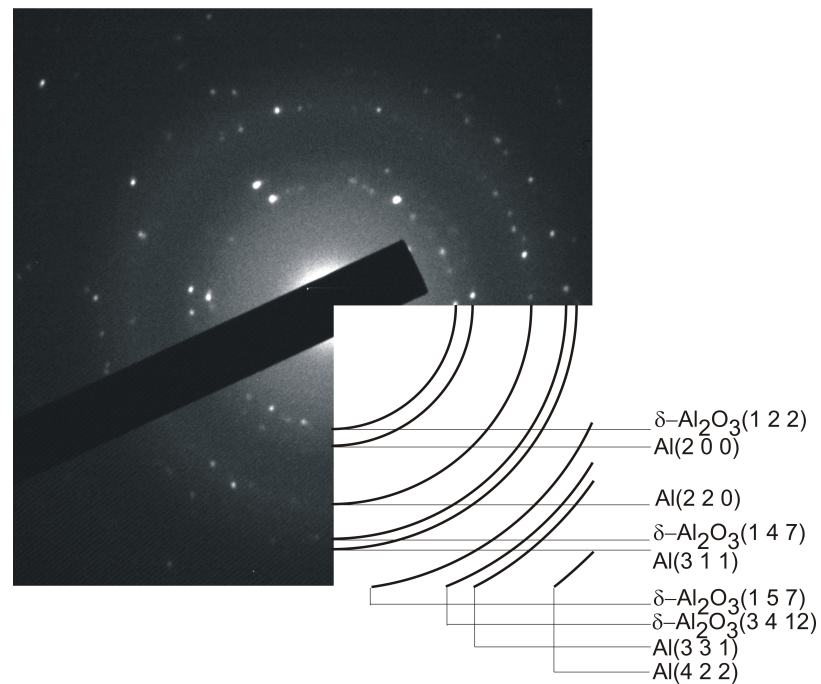


Abbildung 3.30.: Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File [188]

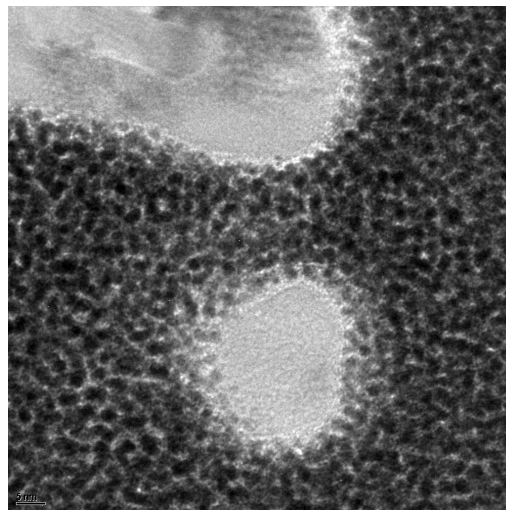
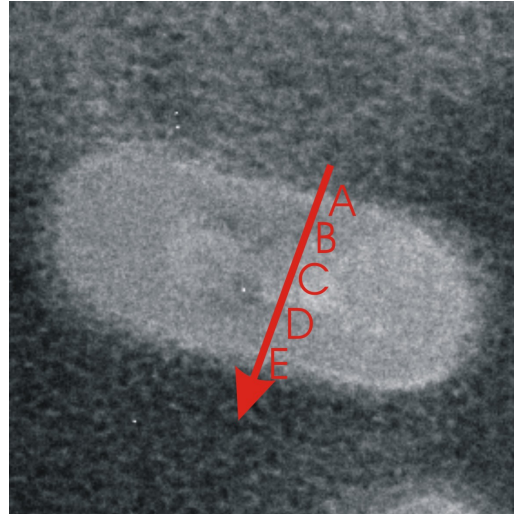
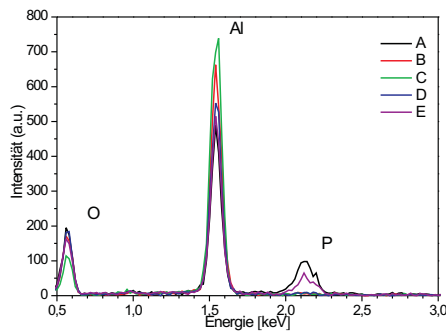


Abbildung 3.31.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h)

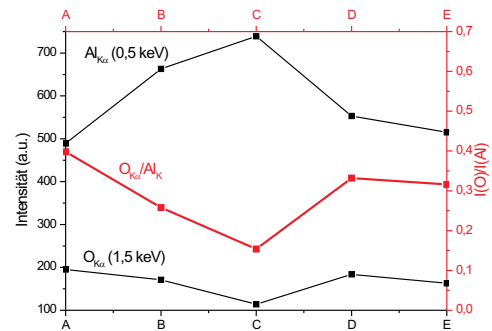
der Folge EDX-Messungen an den auf Abbildung 3.32(a) gekennzeichneten Stellen durchgeführt.



(a) Positionen der EDX-Messungen



(b) EDX-Spektren



(c) relative Al- und O-Konzentrationen

Abbildung 3.32.: Energiedispersiver Röntgenstrahlanalytik im Transmissionselektronenmikroskop von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h)

Diese Messungen besitzen dabei im Vergleich zu EDX-Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop den Vorteil, dass sie aufgrund der geringen Dicke der TEM-Folie und dem damit senkrecht zur Probenoberfläche stark reduzierten Wechselwirkungsvolumen eine laterale Auflösung in der Größenordnung von 10 nm zulassen. Da quantitative Aussagen im EDX generell und im Falle von Sauerstoff

ganz besonders nur nach Kalibrierung zulässig sind und eine solche im verwendeten Transmissionselektronenmikroskop nicht zur Verfügung stand, sind die im Folgenden angegebenen Werte nicht als absolute Elementkonzentrationen anzusehen. Abbildung 3.32(b) zeigt die entsprechenden Intensitäten in Abhängigkeit vom Messpunkt (entsprechend Abb 3.32(a)). Wie zu erkennen kann an allen Messpunkten sowohl Aluminium als auch Sauerstoff detektiert werden. (Platinverunreinigungen rühren von der Querschnittspräparation im FIB her.) Die relativen Konzentrationen variieren jedoch in Abhängigkeit von der Entfernung vom Zentrum des Nanodrahts. In Abbildung 3.32(c) sind die entsprechenden Peakhöhen in Abhängigkeit von der Lage aufgetragen. Dabei zeigt sich eindeutig eine Zunahme an Sauerstoff zu den Rändern des Nanodrahts hin.

Ausgehend von diesem Ergebnis und unter Einbeziehung der Resultate der Elektronenbeugung kann man darauf schließen, dass es sich bei den Nanodrähten um sog. *Core-Shell-Nanowires* handelt, die einen Kern haben, der zumeist aus metallischem, kristallinem Aluminium besteht und von einer Hülle aus teilkristallinem Aluminiumoxid, möglicherweise der δ - oder einer veränderten γ -Phase umgeben ist.

Nachdem in diesem Kapitel die Möglichkeiten zur Erzeugung von eindimensionalen $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -*Core-Shell-Nanowires* mittels katalysatorfreier chemischer Gasphasenabscheidung von *Tert*-butoxyalan sowie deren Benetzungseigenschaften erläutert wurden, wird im nächsten Kapitel auf die Möglichkeit metastabile HAIO-Schichten mittels Lasertechniken mikrozustrukturieren eingegangen.

4. Laserinterferenzstrukturierung von HAIO-Schichten

Seit der Entdeckung des Laserprinzips 1917 durch Einstein [191] und der experimentellen Realisierung des ersten Lasers 1960 durch Maiman [192] haben sich in Wissenschaft und Technik zahlreiche Einsatzgebiete für Laser entwickelt [193; 194]. Die Bestrahlung von Materie mit einem Laserstrahl führt, vor allem an der Oberfläche, zu Veränderungen, die sowohl chemischer Natur (Elementarzusammensetzung, Bindungsart,...) als auch physikalischer Natur (Rauigkeit, Kristallinität,...) sein können. Im Bereich der Materialwissenschaften finden Laserbehandlungen daher in den unterschiedlichsten Gebieten Einsatz, da sie berührungslos, mit hoher Prozessgeschwindigkeit und hoher Präzision eingesetzt werden können; so z. B. zum oberflächlichen Legieren [195], zum Härten von Oberflächen [196], zum Verbessern der Korrosionsbeständigkeit [197] oder zum Funktionalisieren von Oberflächen (besonders bei Polymeren) [198]. Außerdem sind die Verfahren zur Laserstrukturierung von Oberflächen, insbesondere die Laserinterferenzstrukturierung, bei der Teilstrahlen eines Lasers zur Interferenz gebracht werden, zu nennen.

4.1. Laserstrukturierung

4.1.1. Wechselwirkungsprozesse

Unter einem Laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) versteht man eine Lichtquelle, deren hohe Intensität durch gezielte Stimulation der

Emission, das sog. Pumpen, erreicht wird. Laser zeichnen sich durch die folgenden Eigenschaften aus:

- Hohe zeitliche und räumliche Kohärenz: $\mathbf{E}(\mathbf{x}, t_1) - \mathbf{E}(\mathbf{x}, t_2) = \mathbf{const.}$ und $\mathbf{E}(\mathbf{x}_1, t) - \mathbf{E}(\mathbf{x}_2, t) = \mathbf{const.}$ mit \mathbf{E} dem elektrischen Feldvektor, \mathbf{x} der jeweiligen Ortskoordinate und t der jeweiligen Zeitkoordinate.
- Hohe Richtungstreue: Laserstrahlen zeichnen sich durch eine geringe Divergenz aus.
- Einfarbigkeit: Bei Laserlicht handelt es sich um Strahlung genau einer Wellenlänge, d. h. um monochromatisches Licht.
- Lineare Polarisation des Lichts.
- Hohe Leistung: Vor allem gepulste Laser mit kurzen Pulsdauern haben Leistungen von bis zu mehreren GW.

Beim Einsatz in den Materialwissenschaften unterscheidet man grundsätzlich zwei Arten der Wechselwirkung zwischen Laserstrahlung und Materie:

- Photothermische Wechselwirkungen, bei denen die vom Laser ins Material eingebrachte Energie in Wärme umgewandelt wird, die wiederum zu Veränderungen des Materials führt.
- Photochemische Wechselwirkungen, bei denen die Energie eines Photons (in manchen Fällen auch mehrerer Photonen) in der Größenordnung einzelner Bindungsenergien im Material liegt und diese somit zerstören kann.

Beide Prozesse hängen dabei von den Parametern der Bestrahlung wie Wellenlänge, Energie, Pulsdauer sowie den Materialeigenschaften wie Absorptionskoeffizient, thermische Leitfähigkeit u. a. ab. Bei beiden Prozessen kann es zusätzlich zu den Veränderungen im Material während der Bestrahlung zur Entstehung eines Plasmas über der Materialoberfläche kommen. Dies wird im Folgenden im Blick auf

gepulste Hochleistungslaser wie den in dieser Arbeit verwendeten Nd:YAG-Laser mit einer Pulsdauer im Bereich von einigen Nanosekunden erläutert.

Im Fall von metallischen Materialien, die eine hohe Anzahl von freien Elektronen besitzen, wird die Energie der elektromagnetischen Welle sofort auf diese freien Elektronen übertragen und führt somit zu einer Erwärmung des Materials; es handelt sich hier um einen photothermischen Prozess. Die Veränderungen des Materials wie Ablation, Kristallisation oder chemische Reaktionen beruhen hierbei auf nachgeordneten thermischen Vorgängen. Unter den physikalischen Veränderungen stellt die Ablation den verbreitetsten Bereich dar. Hier wird, bei Werten der Fluenz oberhalb eines Schwellenwerts, der sog. Schwellenfluenz, Material von der Oberfläche verdampft. Unter Fluenz F versteht man, im Falle eines gepulsten Lasers, die Energie E pro Laserpuls je bestrahlter Flächeneinheit A , sie wird üblicherweise in mJ cm^{-2} bzw. J cm^{-2} angegeben. Das verdampfte Material kann dabei, ebenso wie die umgebende Atmosphäre, sofern nicht im Vakuum gearbeitet wird, ein Plasma bilden. In einem weiteren Schritt expandiert dieses Plasma.

Im Fall der meisten organischen Polymere sind im Material so gut wie keine freien Elektronen vorhanden, die direkt mit der elektromagnetischen Welle wechselwirken können; in diesem Fall werden durch Absorption von einzelnen Photonen auf direktem Wege chemische Bindungen gespalten, was in der Folge zur Ablation des Materials führen kann. Es lassen sich drei unterschiedliche Arten dieses photochemischen Prozesses unterscheiden:

- Die Energie des Photons ist größer oder gleich der Bindungsenergie: Die Energie des Photons führt in diesem Falle zu einer direkten Dissoziation der Bindung.
- Die Energie des Photons ist kleiner als die Bindungsenergie: Die Photonen werden von den Molekülen des Materials absorbiert und führen zu einer Anregung derselben; wenn die angeregten Zustände lange genug stabil sind kann ein zweites, drittes, Photon die zur Dissoziation notwendige Energie liefern, in diesem Falle spricht man von einem Mehrphotonen-Prozess.

- Die Energie des Photons ist sehr viel kleiner als die Bindungsenergie: Die Energie führt zur Anregung von Schwingungszuständen im Material, was insgesamt zu einer deutlichen Erwärmung führt. Die dabei entstehenden Temperaturen können, ähnlich wie in einem photothermischen Prozess zur Zersetzung, zum Schmelzen und zur Materialablation führen.

Durch die Gesamtheit dieser Phänomene kommt es insgesamt zu einem starken lokalen Druckanstieg, der schließlich ebenfalls zu Ablation von Material führt. Das ablatierte Material kann, ebenso wie die umgebende Atmosphäre, in einem weiteren Schritt durch die Energie des Laserstrahls zur Bildung eines Plasmas angeregt werden.

Modelle des photothermischen und des photochemischen Prozesses, wie sie von Garrison und Srinivasan aufgestellt werden, zeigen weiterhin, dass die Form des Materialabtrags im Falle des photochemischen Prozesses wesentlich kontrollierter verläuft [199]. Halbleiter und Keramiken zeigen indes Anteile beider Prozesse, so dass es sowohl zu Erwärmung des Materials, mit nachfolgenden Effekten wie Schmelzen, Sublimation, Verdampfen, Rekristallisation und Phasenübergängen, als auch zu photochemischen Veränderungen kommt [193].

Wie schon erwähnt ist die in das Material eingebrachte Energiemenge einer der Hauptparameter für die Veränderungen im Festkörper; als ein Maß für diese Energie wird häufig von die Fluenz verwendet. Neben dieser Größe dient auch die sog. Eindringtiefe oder Absorptionslänge als einer der Parameter, um die Einwirkung auf das Material zu charakterisieren, diese stellt den Kehrwert des Absorptionskoeffizientens α des verwendeten Materials dar. Es sollte jedoch stets berücksichtigt werden, dass das von der Laserstrahlung beeinflusste Volumen aufgrund von thermischer Leitung oft deutlich größer ist, als durch bestrahlte Fläche und Eindringtiefe angegeben.

Für α -Al₂O₃ hängt die Schwellenfluenz, ab der es zu einer Ablation von Material kommt, wie in Tabelle 4.1 gezeigt von der Wellenlänge der verwendeten Laserstrah-

lung ab. In dieser Tabelle sind auch die entsprechenden Absorptionslängen ($1/\alpha$) gegeben [200].

Eigenschaft	CO ₂ -Laser ($\lambda = 10,6 \mu\text{m}$)	Nd:YAG-Laser ($\lambda = 1064 \text{ nm}$)	GaAlAs-Dioden- Laser (HPDL) ($\lambda = 940 \text{ nm}$)
Schwellenfluenz [J/cm^{-2}]	12,36	73,89	83,43
Absorptionslänge [μm]	303 ± 23	106 ± 7	88 ± 4

Tabelle 4.1.: Schwellenfluenz für Materialablation und Absorptionslänge für verschiedene Laser in $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach [200]

Für Polymere sind Eindringtiefen von einigen Nanometern bis zu einigen $10 \mu\text{m}$ bekannt, wobei letzterer Wert für Polymere mit niedrigem Absorptionskoeffizienten gilt. Für metallisches Aluminium gilt bei einer Wellenlänge von 250 nm eine Eindringtiefe von 8 nm [61].

Dabei ist zu beachten, dass die angegebenen Eindringtiefen unabhängig von der Materialklasse zusätzlich von der Beschaffenheit der Grenzfläche und des Einfallswinkels abhängen, so kommt es vor allem bei metallischen Oberflächen je nach Winkel zu einer starken Reflektion des Lichts und somit einer geringen Einkopplung der Energie ins Material.

Bei kurzen Bestrahlungszeiten - in der Größenordnung einiger Nanosekunden - kehrt das Material, unabhängig vom Mechanismus, innerhalb eines ähnlich kurzen Zeitraums auf die Umgebungstemperatur zurück; man kann in diesem Zusammenhang von einem Abschrecken der bestrahlten Regionen sprechen. Durch dieses Abschrecken werden z. T. thermodynamisch ungünstige Zustände eingefroren, die mit anderen thermischen Behandlungsverfahren nicht erhalten werden können.

4.1.2. Laserinterferenzstrukturierung

Bei der Laserinterferenzstrukturierung handelt sich um eine modifizierte Form der Laserholographie, bei der mehrere Teilstrahlen eines Lasers auf einer Oberfläche zur Interferenz gebracht werden. Damit lassen sich, aufgrund der hohen Kohärenz des Laserlichts, periodische Intensitätsunterschiede auf der Materialoberfläche

erzeugen, die wiederum zu periodischen Veränderungen im bestrahlten Material führen. Erste Versuche, die sich der Interferenz mehrerer kohärenter Laserstrahlen zur direkten Strukturierung von Material bedienen, wurden 1994 von Heintze und Mitarbeitern durchgeführt [201]. Mittels eines Farbstoff-Lasers mit einer Wellenlänge von 590 nm ist es bei Fluenzen in der Größenordnung von 100 mJ cm^{-2} möglich, amorphes Silizium lokal und periodisch zu kristallisieren [201]. In den folgenden Jahren wurden diese Techniken weiterentwickelt [202; 203] und auf andere Halbleitermaterialien wie AlGaAs/GaAs und GaN ausgeweitet [204; 205], um z. B. die quantenoptischen [206] oder elektronischen und magnetischen [207] Eigenschaften zu beeinflussen.

Bei diesem Verfahren wird der ursprüngliche Laserstrahl durch Strahlteiler in mehrere Strahlen aufgeteilt, die, umgelenkt durch mehrere Spiegel, unter einem Winkel von ϑ auf der Probenoberfläche wieder zusammengeführt werden und dort interferieren. In Abbildung 4.1 ist der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Aufbau nach [208] skizziert. Dies führt zur Entstehung einer stehenden Welle mit konstantem Intensitätsmuster.

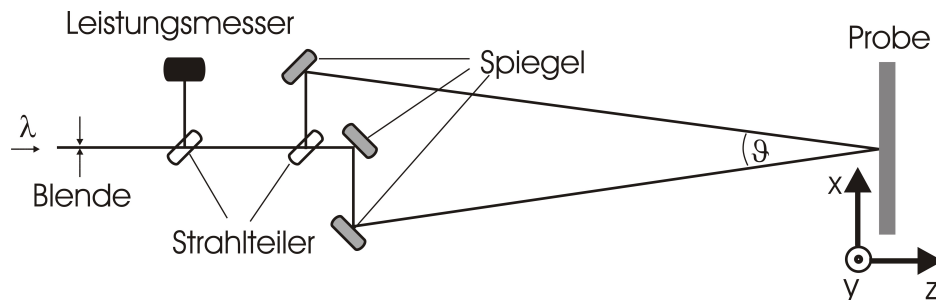


Abbildung 4.1.: Apparativer Aufbau des Lasersystems nach [208]

Das elektrische Feld \mathbf{E} einer ebenen Lichtwelle der Wellenzahl k_0 und der Kreisfrequenz ω in z -Richtung (vgl. Abbildung 4.1) lässt sich wie in Gleichung 4.1 gegeben beschreiben:

$$\mathbf{E}(x, z, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i(k_0 z - \omega t)) \quad (4.1)$$

Breitet sich diese Welle nun unter einem Winkel von $\vartheta/2$ zur x-Richtung aus, so lässt sich ihre Ausbreitung wie in 4.2 formulieren:

$$\mathbf{E}(x, z, t) = \mathbf{E}_0 \exp(i(k_0(x \sin(\vartheta/2) + z \cos(\vartheta/2)) - \omega t)) \quad (4.2)$$

Interferieren nun zwei solche kohärente, amplitudengleiche Wellen, zwischen deren Ausbreitungsrichtungen ein Winkel von ϑ liegt, erhält man durch Addition eine stehende Welle mit der in 4.3 gegebenen Intensitätsverteilung, wobei sich die Intensität I als Betragsquadrat des elektrischen Feldvektors \mathbf{E} ergibt mit $I_0 = E_0^2$:

$$I = 2I_0 \cos(2xk_0 \sin(\vartheta/2) + 1) \quad (4.3)$$

Die Intensität variiert dabei sinusförmig mit einer Periode von $d = \frac{\lambda}{2 \sin(\vartheta/2)}$ mit $\lambda = 2\pi/k_0$. (Entsprechende andere Intensitätsverteilungen lassen sich auch durch die Interferenz von mehr als 2 Teilstrahlen erzeugen.) Periodisch, jeweils in den Bereichen hoher Intensität, lassen sich so lokale Materialveränderungen auf photothermischem und/oder photochemischem Weg erreichen.

Dieses Strukturierungsverfahren mittels Interferenz von kohärenten Laserstrahlen ermöglicht daher neben der topographischen Strukturierung, wie sie aus den Arbeiten von Kelly und Mitarbeitern bekannt ist [204; 209], auch eine periodische Gefügemanipulation mit den typischen Prozessen der Metallurgie, wie z. B. Schmelzen und Rekristallisation. Daher wird diese Technik auch Laserinterferenzmetallurgie genannt [210]. Je nach Eigenschaften der verwendeten Substrate laufen die verschiedenen photochemischen sowie photothermischen Prozesse oder Kombinationen derselben am intensivsten an den Orten konstruktiver Interferenz, den sog. Interferenzmaxima, ab. Wegen der begrenzten Eindringtiefe der Strahlen [193; 194] stellt dieses Verfahren eine gute Möglichkeit dar, Dünnschichtsysteme, wie die mittels CVD hergestellten HAIO-Filme, in ihren Oberflächeneigenschaften periodisch zu verändern. Da Beschichtungen genutzt werden, um spezielle Oberflächeneigen-

schaften an ausgewählten Bauteilen zu erhalten, stellt ein solches Verfahren eine wünschenswerte Ergänzung des Herstellungsprozesses dar.

4.2. Stand der Technik bei der Laserstrukturierung von HAIO-Schichten

Schon in den 1990er Jahren entstand unter der Federführung von Prof. Dr. M. Veith (Universität des Saarlandes) die Idee, die bereits früher beschriebene thermische Umwandlung der HAIO-Schichten in $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ lokal durch die Bestrahlung mit Laserlicht auszulösen. E. Fritscher hat hierzu erste Versuche in seiner Dissertation [58] durchgeführt, in denen es darum geht, mittels Laser Markierungen und Beschriftungen auf mit HAIO beschichteten Werkstücken zu erzeugen. Das entwickelte Verfahren wurde zum Patent angemeldet [211]. Verwendet wird hierbei ein CO_2 -Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda=10,6\ \mu\text{m}$ und einer Leistung von bis zu 700 W. Bei Einwirkzeiten von 3 - 30 s und Leistungen von weniger als 300 W lassen sich gut sichtbare schwarze Markierungen auf der transparenten HAIO-Schicht mit einer Linienbreite im Bereich einiger zehn Mikrometer bis in den Millimeterbereich erzeugen, ohne dass es zur deutlichen Ablation von Material kommt. Die Schwarzfärbung wird auf entstehende Al_x -Cluster zurückgeführt [58]. Die Wechselwirkung eines CO_2 -Lasers mit dünnen HAIO-Schichten wurden in der Folge von Andres [60] und Wolf [62] weiter untersucht.

4.2.1. Wechselwirkung zwischen der Strahlung eines CO_2 -Lasers und den HAIO-Schichten

Andres und Wolf setzen bei ihren Versuchen einen CO_2 -Laser mit einer Wellenlänge von $10,6\ \mu\text{m}$, einer Leistung von maximal 25 W und einem Ausgangsstrahldurchmesser von $1,8\ \text{mm}$ ein. Um zweidimensionale Strukturen auf den HAIO-Schichten erzeugen zu können, werden diese auf einem x-y-Kreuztisch befestigt, der mit einer

Genauigkeit von $1\ \mu\text{m}$ verfahren werden kann. Zur Erzeugung eines konzentrierten Strahls wird außerdem eine Linse mit einer Brennweite von $2,5\ \text{mm}$ zwischen Probe und Laser eingesetzt. Nach der Beobachtung von Andres wandelt sich HAIO bei einer Leistung von $12,5\ \text{W}$ und einer Bestrahlungszeit von $32\ \text{s}$ (gepulster CO_2 -Laser) im Bereich einer Fläche von ca. $0,3\ \text{mm}$ Durchmesser in $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ um, wobei dieser Wert stark schichtdickenabhängig ist und die angegebenen Werte für eine $4\ \mu\text{m}$ dicke HAIO-Schicht angegeben werden. Aufgrund der verwendeten Wellenlänge beträgt die minimale theoretische Auflösung ca. $5\ \mu\text{m}$, in den Versuchen von Andres wird eine minimale Linienbreite von $50\ \mu\text{m}$ erreicht. Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die Laserbehandlung trotz makroskopischer Topographieänderung zu nahezu keinen Veränderungen im Nanometerbereich führt. Infrarotspektroskopische Untersuchungen belegen das Verschwinden des hydridischen Wasserstoffs aus der HAIO-Schicht: In Spektren, die mit einem IR-Mikroskop in laserbehandelten Bereichen aufgenommen wurden, sind die Al-H-Schwingungen bei $1920\ \text{cm}^{-1}$ verschwunden. Durch Röntgendiffraktometrie lässt sich das Vorhandensein von kristallinem Aluminium und kristallinem γ -Aluminiumoxid nachweisen.

Wolf beschreibt in [62] ähnliche Beobachtungen, weist jedoch zusätzlich darauf hin, dass dünne HAIO-Schichten aufgrund des während der Laserstrukturierung vorhandenen Luftsauerstoffs zu reinem Aluminiumoxid oxidiert werden. Er untersucht hauptsächlich die Veränderungen durch Laserlicht in sog. Doppelschichten, die aus einer unterliegenden schwarzen $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositschicht und einer darüber befindlichen HAIO-Schicht bestehen. Vorteil dieses Schichtaufbaus ist eine höhere Rauigkeit der Oberfläche und hierdurch eine geringere Reflektivität, die zu einer höheren Absorption des Laserlichts und somit zu einer verbesserten Energieeinkopplung führen.

Neben seinen Untersuchungen zur Laserstrukturierung von HAIO-Schichten beschäftigt sich Wolf auch mit dem Einfluss der Laserstrahlung einer Wellenlänge von $10,6\ \mu\text{m}$ auf die $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositoberflächen. Wang und Mitarbeiter berichten

2001 davon, dass in Al·Al₂O₃-Cermet-Schichten mittels eines gepulsten Nd:YAG-Hochleistungslasers bei einer Wellenlänge von 1064 nm Aluminium zu Aluminiumoxid umgewandelt wird [212]. Entsprechende Ergebnisse zeigen auch die Untersuchungen von Wolf, in denen sich Al·Al₂O₃ Schichten mittels des CO₂-Lasers zu reinem α -Al₂O₃ umwandeln lassen; dies lässt sich mittels Röntgendiffraktometrie nachweisen. Die Strukturgröße ist dabei durch den Strahldurchmesser des Lasers sowie die Ausbreitung der bei der Reaktion entstehenden Wärme bestimmt und beträgt mit dem von Wolf verwendeten Aufbau mindestens einige 10 μ m.

4.2.2. Wechselwirkung zwischen der Strahlung eines gepulsten Nd:YAG-Hochleistungslasers und den HAIO-Schichten

Schon die Dissertation von Fritscher [58] enthält die Idee, einen gepulsten Nd:YAG-Hochleistungslaser für die Strukturierung von HAIO einzusetzen; erste entsprechende Untersuchungen wurden von J. Blin im Rahmen seiner im Jahr 1999 vorgelegten Dissertation unternommen [59]: Beim Einsatz der dritten Harmonischen des gepulsten Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 355 nm zeigt sich bei einer Laserintensität von etwa 2 Jcm⁻² eine Verfärbung der laserbehandelten Bereiche. Zusätzlich zeigt sich in den Infrarotspektren eine Abnahme der Al-H-Schwingungen in der HAIO-Schicht, nachdem diese mit dem Nd:YAG-Laser behandelt wurden. Im Zusammenhang hiermit kann Blin über ein mit einem Laser gekoppeltes Massenspektrometer nachweisen, dass der Gehalt an Al-O in den HAIO-Schichten zwischen dem Gehalt von LiAlH₄ und dem von Al₂O₃ liegt.

Ausgehend von Blins Untersuchungen hat sich Chéty-Gimondo in ihrer an der Universität Metz und der Universität des Saarlandes angefertigten Dissertation [61] u. a. genauer den Wechselwirkungen zwischen der Strahlung eines Nd:YAG-Hochleistungslasers und HAIO-Schichten zugewendet. Durchführung und Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Es handelt sich um Untersuchungen mit Laserstrahlung sowohl im Vakuum als auch unter Atmosphärenbedingungen an HAIO-Schichten einer Schichtdicke von ca. 4 μm . Bei Verwendung eines mittels eines Nd:YAG-Lasers gepumpten Farbstofflasers mit einer Wellenlänge von 355 nm im Vakuum von 10^{-10} Pa findet man eine Schwellenfluenz von ca. 500 mJ cm^{-2} bis 1000 mJ cm^{-2} , ab der eine Veränderung der Schicht optisch zu erkennen ist. Im Gegensatz zum typischen Ablationsverhalten kommt es jedoch nicht zur Ausbildung eines Ablationskraters, sondern zur Entstehung einer sehr rauen Oberfläche, die auf Auswurf von Material und anschließende Rekondensation auf der Oberfläche zurückgeführt wird, wie sie auch in [199] beschrieben wird. Mittels infrarotspektroskopischer Mikroskopie ist dabei eine partielle Abnahme der Al-H-Schwingungen in den Spektren, die in laserbeschienenen Bereichen aufgenommen werden, zu erkennen. Anscheinend bleibt jedoch nicht umgewandelter hydridisch gebundener Wasserstoff in der Schicht vorhanden, womöglich in tieferen Lagen der Schicht. Bei der Verwendung der vierten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 266 nm und einer Pulsdauer von 4,3 ns findet man ähnliche Schwellenwerte für die Fluenz und ein Verhalten, das dem bei dem Farbstofflaser mit 355 nm gleicht.

Neben den Untersuchungen im Vakuum wurden mit dem Nd:YAG-Laser auch Untersuchungen unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt. Auch hier lässt sich wieder eine Veränderung der Oberfläche sowie die Abnahme der Al-H-Schwingungen im IR-Spektrum feststellen, die jedoch geringer ausfällt als bei Bestrahlung im Vakuum. Im Unterschied zu den Ergebnissen bei der Laserbestrahlung unter Vakuum findet Chéty-Gimondo jedoch auch außerhalb der bestrahlten Region Partikel, die einem Materialauswurf zugeordnet werden. Da es bei Wellenlängen sowohl von 266 nm als auch von 355 nm zu den gleichen Reaktionen innerhalb der HAIO-Schicht kommt, kann man davon ausgehen, dass es sich eher um einen photothermischen Prozess handelt als um einen photochemischen, da es bei diesem auf die Energie jedes einzelnen Photons ankäme, die je nach Wellenlänge unterschiedlich groß ist. Verwendet man anstatt der Strahlung im Ultraviolettbereich

Laserstrahlung im sichtbaren Wellenlängenbereich, wie z. B. die 2. Harmonische des Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 532 nm, ist ein gänzlich anderes Verhalten zu beobachten. Nach Chéty-Gimondo absorbiert das in diesem Bereich transparente HAIO sehr viel weniger Energie, so dass es erst ab einer Fluenz in der Größenordnung von 100 J cm^{-2} zu einer Veränderung der Schicht kommt, die aber vermutlich durch die Energieabsorption des verwendeten Kupfersubstrates zu erklären ist und somit nicht als Hinweis auf einen photochemischen Prozess gedeutet werden kann, obwohl in diesem Fall ein Abhängigkeit des Materialverhaltens von der gewählten Wellenlänge zu erkennen ist.

Neben der Untersuchung des Einflusses verschiedener Wellenlängen beschäftigt sich Chéty-Gimondo auch mit dem Einfluss der Anzahl an Laserpulsen auf die Veränderungen in HAIO. Die entsprechenden Ergebnisse entstanden teilweise in Zusammenarbeit mit Andres [60], und neben dem Nd:YAG-Laser kam auch ein Hochleistungs-Excimer-Laser zum Einsatz: Bei Verwendung dieses Ar-F-Excimer-Lasers mit einer Wellenlänge von 193 nm und einer Pulsdauer von 23 ns kann man in einem Fluenzbereich von 2 J cm^{-2} bis $18,4 \text{ J cm}^{-2}$ eindeutig feststellen, dass es mit zunehmender Pulsanzahl (Variation von 1 Puls bis zu 100 Pulsen) zu einem deutlich verstärkten Abbau von Aluminium-Wasserstoff-Bindungen kommt. Dies lässt sich einerseits aus der Schwarzfärbung der Schichten in lichtmikroskopischen Aufnahmen und andererseits aus mit einem IR-Mikroskop aufgenommenen Infrarotspektren schließen. Bei Verwendung der vierten Harmonischen eines Nd:YAG-Lasers mit einer Wellenlänge von 266 nm (bei einer Pulsdauer von 4,3 ns und einer Wiederholfrequenz von 1 Hz) und einer Fluenz von ca. 20 J cm^{-2} stellt sich ab drei Laserpulsen eine gleichbleibende Oberflächenbeschaffenheit ein, mit weiteren Pulsen wird lediglich Material ablatiert, es kommt aber zu keiner weiteren Veränderung der Oberflächenstruktur. Dieses Verhalten wird auch durch während des Laserbeschuss von HAIO-Oberflächen in einem Massenspektrometer und dabei aufgenommene Massenspektren gestützt. Ein Vergleich mit Massenspektren, die bei der Laserablation von Al_2O_3 aufgenommen werden, zeigt, dass diese den Spektren bei

der Lasertransformation von HAIO ab dem zweiten Laserpuls entsprechen. Chéty-Gimondo führt dies darauf zurück, dass bei jedem Laserpuls HAIO unter Freigabe von Wasserstoff und unter Beteiligung von in der Atmosphäre vorhandenem Sauerstoff in Al_2O_3 umgewandelt wird. Mit dem jeweils nächsten Laserpuls werden Teile oder die gesamte entstandene Al_2O_3 -Schicht ablatiert, daher auch die zu reinen Al_2O_3 -Schichten vergleichbaren Massenspektren. Ab dem dritten Laserpuls führt dies zu einem stationären Verhalten, bei dem es bis zur vollständigen Ablation der gesamten Schicht jeweils zur Ablation der gerade *in situ* erzeugten Al_2O_3 -Schicht kommt.

Neben der bisher betrachteten Strukturierung mit einem CO_2 -Laser und einem Nd:YAG-Laser wurden HAIO-Schichten auch mit Laserinterferenz strukturiert. Bevor darauf eingegangen wird, sollen kurz die Voraussetzungen dafür betrachtet werden.

4.2.3. Laserinterferenzstrukturierung im Umfeld dieser Arbeit

Vor einigen Jahren wurde im Arbeitskreis von Prof. Dr. F. Mücklich (Universität des Saarlandes) ein Aufbau zur Laserinterferenzstrukturierung entsprechend Abbildung 4.1 geschaffen, und zwar mit einem Nd:YAG-Laser. Untersucht werden Schichten und Schichtsysteme aus Metallen und intermetallischen Phasen, und es wird deren thermisches Verhalten simuliert [213; 214]. Neben topographischen Veränderungen konnten dabei sowohl Phasentransformationen, wie die Bildung von FeAl_3 und Fe_2Al_5 auf Eisen und Aluminium [215], von Ni_3Al aus Nickel und Aluminium [216] und die Umwandlung von Cu_6Sn_5 in Cu_3Sn [217], als auch Veränderungen der Mikrostruktur in Al-Ni-Multifilmen [218] nachgewiesen werden. Hieraus ergibt sich die Möglichkeit, mechanische Eigenschaften wie die Härte lokal und periodisch zu verändern [216; 217; 219] und damit in Anlehnung an Vorbilder aus der Natur, wie z. B. dem Knochen, solche Eigenschaften kontrolliert zu skalieren [208]. Ebenso besteht die Möglichkeit tribologische Eigenschaften zu beeinflussen [220] und kom-

binatorisch Legierungen zu untersuchen [221]. Neben den Arbeiten an metallischen Substraten beschäftigt sich die Arbeitsgruppe auch mit der Strukturierung von organischen Polymeroberflächen, wie z. B. Polyethylenterephthalat (PET) [222] und Polycarbonat (PC) [223]. Die strukturierten PET- und PC-Oberflächen sind als Träger in der Zellkultur vorgesehen [224]. Nähere Informationen zum Einfluss von periodischen Topographien auf Zellen finden sich in 5.2.2 ab Seite 152. Ebenso können unkalzinierte Si-Ti-Oxid-Sol-Gel-Schichten mittels der Laserinterferenztechnik strukturiert und teilweise kristallisiert werden [225].

Auch in Kooperationen mit dem Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Veith und der CVD-Abteilung des Leibniz-Instituts für Neue Materialien wurde der Aufbau zur Laserinterferenzstrukturierung eingesetzt, und zwar zu Untersuchungen an mittels chemischer Gasphasenabscheidung erzeugten oxidischen Schichtsystemen. Zu nennen sind dabei die Materialien $\text{NdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ [226; 227], in denen kristallines NdAlO_3 in einer amorphen Al_2O_3 -Matrix erzeugt werden kann [228], verschiedene Eisenoxide [229] [230], in denen durch lokale und periodische Reduktion magnetische und unmagnetische Mikrostrukturen eingestellt werden können [231], und das metastabile HAIO.

4.2.4. Stand der Technik bezüglich der Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierung der HAIO-Schichten

Erste Untersuchungen zur Laserinterferenzstrukturierung von HAIO-Schichten finden sich in der Dissertation von Blin [59]. Mit dieser Technik lassen sich auf den HAIO-Schichten periodische Linienstrukturen erzeugen, die im Falle der von Blin durchgeführten Experimente eine Periode von ca. $7\ \mu\text{m}$ aufweisen. Bei der mit der dritten Harmonischen des Nd:YAG-Lasers durchgeführten Strukturierung von HAIO-Schichten ergibt sich ein Höhenunterschied von ca. $12,5\ \text{nm}$ zwischen den abgetragenen Linien und der nichtumgewandelten Schicht. Da sich die Untersuchun-

gen von Blin auf lichtmikroskopische und weißlichtinterferometrische Beobachtungen der bestrahlten Oberflächen beschränken, führen sie zu keinem abschließenden Ergebnis; weitere Untersuchungen wurden von Liu und Andres - gemeinschaftlich im Rahmen des transdisziplinären Arbeitskreises Biologisch komponierte Materialien und Systeme (BKMS) - durchgeführt.

Dabei konnten bei Verwendung der dritten [60] bzw. der vierten Harmonischen [228] des Nd:YAG Lasers ($\lambda=355$ nm bzw. $\lambda=266$ nm) sowohl periodische Linienstrukturen (Zwei-Strahl-Interferenz) als auch periodische Punktstrukturen (Drei-Strahl-Interferenz) erzeugt werden. Abhängig von der verwendeten Fluenz und der Anzahl der Laserpulse kann dabei ein transparentes Linienmuster bis hin zu einer vollkommenen Schwarzfärbung der erhaltenen Linien erreicht werden, die einer vollständigen Umwandlung von HAIO zu $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ zugeordnet wird. Dies kann experimentell belegt werden: An Stellen maximaler Laserintensität kann, ähnlich wie in den Untersuchungen von R. Chéty-Gimondo, mittels IR-Spektroskopie ein Verschwinden der Al-H-Schwingungen ($\tilde{\nu} = 1920 \text{ cm}^{-1}$) nachgewiesen werden. Werden Fluenzen verwendet, die lediglich zum Auftreten einer transparenten Linienstruktur führen, so zeigt das Infrarotspektrum lediglich eine Abnahme der Al-H-Schwingungsbande. Die entstandenen Strukturen lassen sich durch Nachtempern bei 580°C vollständig umwandeln, was wiederum infrarotspektroskopisch nachgewiesen werden kann. Hierbei bleibt in den Bereichen, die während der Laserinterferenzstrukturierung minimaler Energie ausgesetzt waren, trotz des anschließenden Temperns hydridischer Wasserstoff vorhanden; man erzeugt also ein periodisches Linienmuster, in dem sich Bereiche des metastabilen HAIO mit Bereichen von bereits in $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ umgewandeltem Material abwechseln. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen zeigen bei einer Periodizität von $5 \mu\text{m}$ 900 nm breite Umwandlungsbereiche, die sich bis zu 350 nm über die ursprüngliche Schicht erheben. Aufgrund komplementärer Topographieuntersuchungen an unbeschichteten, laserinterferenzstrukturierten Kupfersubstraten vermutet Andres, dass diese Erhebungen nicht auf die Entstehung des $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komposits, sondern auf Aufwölbungen des unterlie-

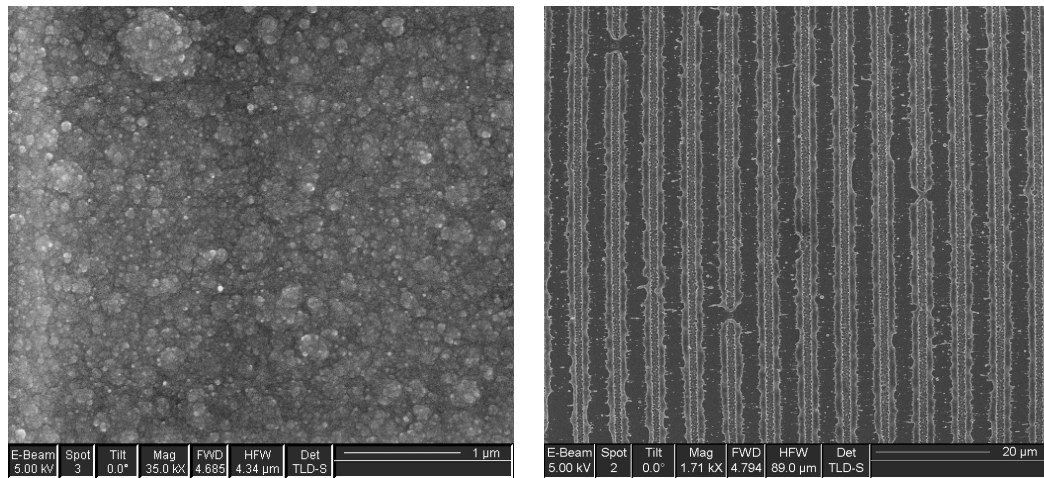
genden Substrats zurückzuführen sind. Um diese Erhebungen, sowie insgesamt die Vorgänge bei der Laserinterferenzuntersuchung genauer zu verstehen, werden in der vorliegenden Arbeit laserstrukturierte HAIO-Schichten mittels Röntgendiffraktometrie, Raster- und Transmissionselektronenmikroskopie sowie unter teilweiseem Einsatz eines fokussierten Ionenstrahls zur Probenpräparation untersucht.

4.3. Ergebnisse und Diskussion der Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierungsexperimente

Auch die Experimente an HAIO-Schichten, über die hier berichtet wird, wurden an der in 4.2.3 genannten Anlage mit einem Nd:YAG-Laser durchgeführt. Teile der nachfolgend beschriebenen Ergebnisse wurden in [232] und [233] veröffentlicht. Sie entstanden in Zusammenarbeit mit Dr. C. Daniel, A. Lasagni und Dr. C. Holzapfel (Arbeitskreis Prof. Dr. F. Mücklich, Universität des Saarlandes).

Um zunächst Andres Vermutung bezüglich Erhebung der Umwandlungsbereiche aufgrund einer Aufwölbung des unterliegenden Substrats zu prüfen und darüber hinaus einen genaueren Zusammenhang zwischen der Morphologie nach der Laserstrukturierung und der verwendeten Fluenz zu erhalten, wurden HAIO-Schichten, die bei einer Substrattemperatur von 300 °C und mit einer Beschichtungsdauer von jeweils 2 h hergestellt und anschließend mittels interferierender Laserstrahlen strukturiert wurden, rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Gegenstand dieser Untersuchung sind dabei Oberflächen, die mit je einem Laserpuls strukturiert wurden. Abbildung 4.2 zeigt zunächst eine Übersichtsaufnahme einer HAIO-Schicht vor (s. 4.2(a)) und nach (s. 4.2(b)) der Laserinterferenzstrukturierung bei einer Wellenlänge von $\lambda=266$ nm und einer Fluenz von 250 mJ cm⁻².

Abbildung 4.2(a) zeigt die bereits in 2.3 erläuterte, typische glatte Morphologie der HAIO-CVD-Schichten auf metallischen Substraten. Durch Laserinterferenzstrukturierung unter den angegebenen Bedingungen lässt sich auf diesen Oberflächen, wie aus den Vorarbeiten bekannt, ein periodisches Linienmuster einstellen,



(a) vor Laser-Interferenz-Strukturierung

(b) nach Laser-Interferenz-Strukturierung

Abbildung 4.2.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer HAIO-Schicht auf Edelstahl vor und nach Laserinterferenzstrukturierung (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266$ nm, 1 Laserpuls, Fluenz= 250 mJ cm^{-2} , Periode $6,3 \mu\text{m}$)

wie es beispielhaft in Abbildung 4.2(b) gezeigt ist. Die Strukturierung erstreckt sich dabei homogen über weite Teile des bestrahlten Gebietes und führt zu einer deutlichen Veränderung der Oberflächenmorphologie in der Umgebung der Laserinterferenzmaxima (Maxima positiver Interferenz), d. h. in Bereichen, welche hoher Laserenergie ausgesetzt waren. Die Bereiche, welche niedriger Laserenergie ausgesetzt waren, erscheinen in Abbildung 4.2(b) dunkel. Um den Einfluss der Fluenz auf die ausgebildete Oberflächenmorphologie zu untersuchen, wurden HAIO-Schichten auf Edelstahl mit Werten im Bereich von ca. 250 mJ cm^{-2} bis ca. 600 mJ cm^{-2} strukturiert und anschließend rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Entsprechende Aufnahmen mit verschiedenen Vergrößerungen sind in Abbildung 4.3 wiedergegeben, und zwar in der linken Spalte Abbildungen wie in 4.2(b), jedoch stärker vergrößert und auf zwei Perioden beschränkt, wobei vor allem in den Abbildungen 4.3(a), 4.3(d) und 4.3(j) die dunkel erscheinenden Bereiche niedrigen Energieeintrags gut zu erkennen sind. Die Abbildungen in der mittleren und der rechten Spalte zeigen in noch stärkerer (nicht einheitlicher) Vergrößerung vorwiegend Ausschnitte aus Bereichen hohen Energieeintrags, die im Folgenden jeweils genauer erläutert werden.

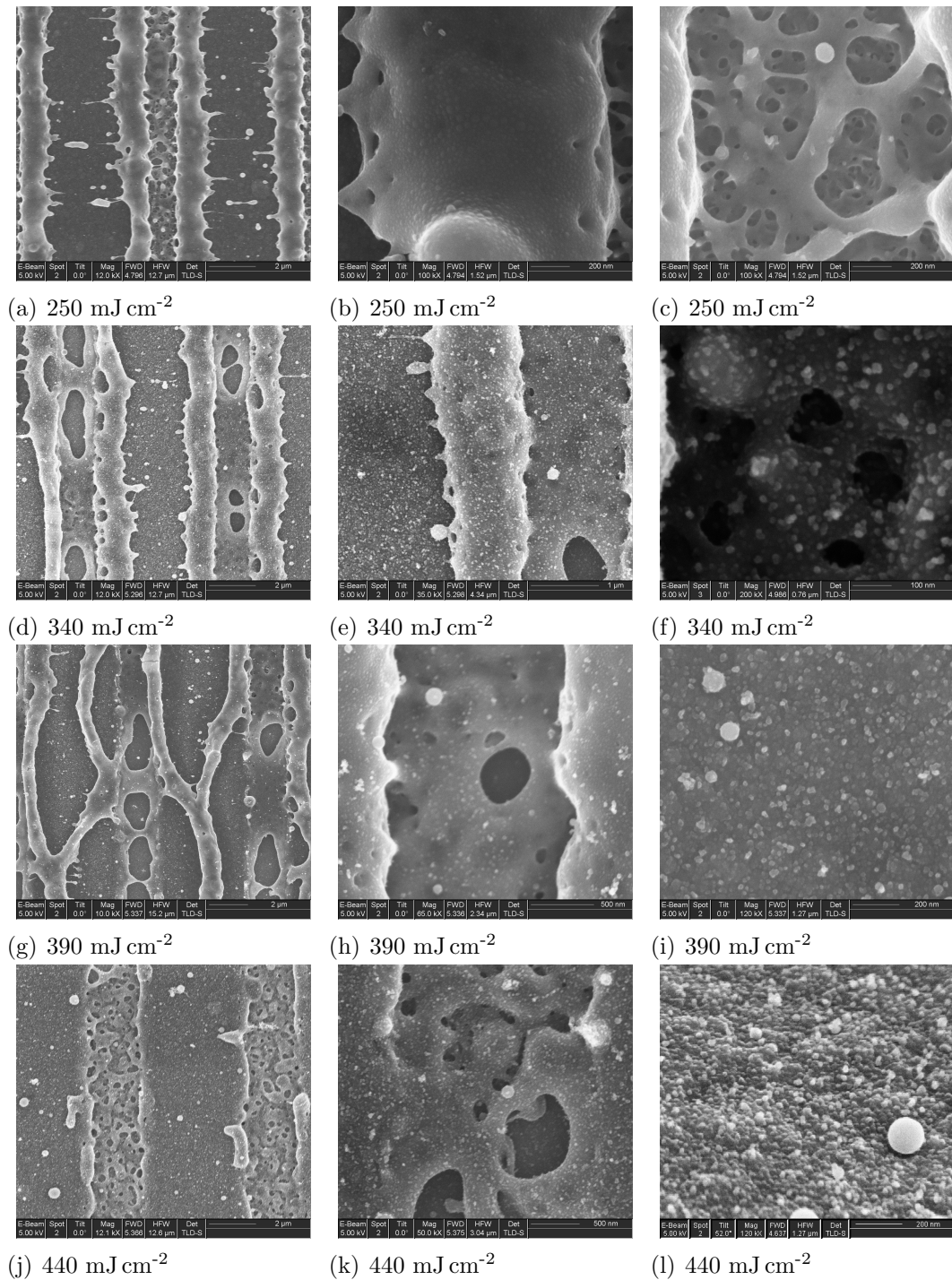


Abbildung 4.3.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer HAIO-Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung: Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von der Fluenz (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266 \text{ nm}$, 1 Laserpuls, Periode $6,3 \mu\text{m}$)

Bereits bei einer Fluenz von 250 mJ cm^{-2} kommt es zur Ausbildung einer komplexen Struktur, die aus einem Graben besteht, der auf beiden Seiten von Wülsten begrenzt wird, die sich über das ursprünglich Niveau der Oberfläche erheben. Abbildung 4.3(b) zeigt eine Aufnahme höherer Vergrößerung eines solchen Wulstes, wobei die an eine erstarrte Schmelze erinnernde, geringe Oberflächenrauigkeit auffällt. Im Inneren des Grabens befindet sich (s. Abb. 4.3(c)) eine netzartige Struktur, die Poren und Stege in der Größenordnung von einigen zehn Nanometern bis zu mehreren hundert Nanometern aufweist. Die Entstehung dieser netzartigen Struktur lässt sich vermutlich mit dem Entweichen des Wasserstoffes aus der HAIO-Schicht während des Laserbeschusses erklären. Wenn man weiterhin davon ausgeht, dass Teile des Materials während des Strukturierungsprozesses aufschmelzen, so lässt sich die netzartige Struktur als eine durch das entweichende Gas aufgeschäumte Schmelze erklären, die im Anschluss durch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten, die z. B. für Metalle im Bereich von 10^{10} K s^{-1} liegen können [219], in ihrer hochporösen Form eingefroren wird. Wie in der Übersichtsaufnahme zu erkennen, bleibt die Oberfläche im Bereich niedriger Laserenergie im Gegensatz zu den Veränderungen in der Umgebung des Maximums weitgehend unverändert. Lediglich einige Tropfen, die aus den Wülsten zu stammen scheinen, sind zu erkennen. Diese Tatsache unterstützt die Vermutung, dass es sich bei den Wülsten um aufgeschmolzenes und wieder erstarrtes Material handelt.

Steigert man die Fluenz auf etwa 340 mJ cm^{-2} , so bleibt die Morphologie in weiten Teilen unverändert, wie in der Übersichtsaufnahme 4.3(d) zu erkennen. Bei stärkerer Vergrößerung zeigen sich jedoch, wie in den Abbildungen 4.3(e) und 4.3(f) zu sehen, zusätzlich Nanopartikel, die sich auf den Wülsten und auf dem Grund des Grabens abgelagert haben. Abbildung 4.3(f) zeigt einen Ausschnitt der porösen Struktur auf der Partikel mit Durchmessern in der Größenordnung von 10 nm zu sehen sind. Das Auftreten von tropfenförmigen Partikeln mit Durchmessern im Mikrometerbereich ist im Bereich der sog. *Pulsed Laser Deposition* (PLD) ein bekanntes Phänomen. Bennett und Mitarbeiter haben die Hintergründe der Trop-

fenentstehung am Beispiel von Gold untersucht und verschiedene Prozesse identifiziert, die an der Tropfenbildung und ihrem Auswurf beteiligt sind, wobei alle Prozesse nicht unmittelbar mit photothermischen bzw. photochemischen Vorgängen in Verbindung gebracht, sondern mit Kräfte- und Momentengleichgewichten in der Schmelze und an der Fest-Flüssigphasengrenze erklärt werden [234]. Maßgeblich sind:

- Die Phasenumwandlung an der Fest-Flüssig-Phasengrenze im Bereich der Laserstrahlung, durch die es zum Auftreten verschiedener Materialdichten kommt.
- Die thermische Ausdehnung der aufgeheizten festen als auch der flüssigen Materialbereiche.
- Der Rückstossdruck, der durch das Fortschreiten der Fest-Flüssig-Phasengrenze entsteht.
- Die zum Ausstoss von Tropfen zu überwindende Oberflächenspannung der Schmelzenoberfläche.

Bennett *et al.* geben in ihrer Arbeit an, dass Tropfen mit Durchmessern im Submikrometerbereich bei den von ihnen verwendeten Laserbedingungen nicht auftreten können, da nicht genügend Energie zur Verfügung steht, um die notwendige Oberflächenspannung aufzubringen. Im Falle der HAIO-Schichten und des erwarteten Al·Al₂O₃-Kompositmaterials handelt es sich jedoch um ein deutlich komplexeres System als reines Gold, da zusätzlich zum Übergang vom festen in den flüssigen Aggregatzustand auch noch chemische Reaktionen wie die Abspaltung des Wasserstoffes und die Entstehung neuer Phasen eine Rolle spielen, denkbar sind hierbei metallisches Aluminium und Aluminiumoxid, aber auch Zwischenphasen mit einer nicht stöchiometrische Zusammensetzung. Zusätzlich handelt es sich im Falle der Laserinterferenzstrukturierung um ein Verfahren mit einer deutlich anderen Intensitätsverteilung als bei der von Bennet und Mitarbeitern verwendeten PLD: Es ist

daher durchaus vorstellbar, dass im vorliegenden Fall eine Entstehung von Nanopartikeln ähnlich dem für Mikropartikel beschriebenen Prozess stattfindet. Auch im Rahmen der weiter unten erläuterten transmissionselektronenmikroskopischen Untersuchungen konnte die Zusammensetzung und Phase der Nanopartikel, die eine kugelförmige Form besitzen, nicht aufgeklärt werden. Erste energiedispersive Röntgenanalysen (EDX) im Transmissionselektronenmikroskop lassen aber eine Zusammensetzung aus Aluminium und Sauerstoff erkennen (EDX-Spektrum nicht gezeigt). Es könnte sich demnach auch um glasartige HAIO-Partikel handeln.

Bei weiter zunehmender Fluenz lösen sich die Wülste von ihrer ursprünglichen Position am Rand der Gräben und werden bis in den Bereich niedriger Laserenergie geschleudert, wo sie, wie in Abbildung 4.3(g) zu erkennen, miteinander verschmelzen. Die Abbildungen 4.3(h) (Interferenzmaximum) und 4.3(i) (Interferenzminimum) zeigen wiederum die entstandenen Nanopartikel. Zusätzlich ist zu bemerken, dass sich die poröse Struktur der Gräben mit zunehmender Fluenz verändert; es bilden sich hauptsächlich größere Poren, die durch nichtporöses Material voneinander getrennt sind. Diese Veränderung läßt sich durch den verstärkten Eintrag von Energie erklären, der mit höheren Temperaturen in der Schmelze einhergeht, so dass das Material über einen längeren Zeitraum aufgeschmolzen bleibt und der Wasserstoff mehr Zeit hat, die geschmolzenen Bereiche der Schicht zu verlassen.

Bei Werten der Fluenz ab ca. 400 mJ cm^{-2} verschwinden die Wülste gänzlich von der Oberfläche. Eine erste Erklärung geht von der vertikalen Probenhalterung im verwendeten Aufbau aus, bei der die aufgeschmolzenen und komplett von ihrer ursprünglichen Position abgelösten Wülste aufgrund ihrer Masse von der Probenoberfläche abfallen. Andererseits reicht die eingebrachte Energie womöglich aus, um das Material nicht nur aufzuschmelzen, sondern es zu verdampfen.

Da mittels konventioneller Rasterelektronenmikroskopie nur die Oberfläche der strukturierten HAIO-Proben abgebildet werden kann, ist es schwierig, aus entsprechenden Aufnahmen Informationen über im Inneren des Materials abgelaufenen Vorgänge und Reaktionen zu erhalten. Die großen topographischen Veränderun-

gen, die auf den REM-Aufnahmen zu erkennen sind, lassen aber gerade solche Reaktionen im Inneren der Schicht vermuten, so dass im Rahmen der vorliegenden Arbeit Schichtquerschnitte mittels des bereits in 3.3.1 vorgestellten fokussierten Galliumionenstrahls (FIB) präpariert wurden, um diese anschließend rasterelektronemikroskopisch zu untersuchen. Aufgrund des präparativen Aufwands werden dabei Querschnitte im Randbereich von Laserspots durchgeführt - im Randbereich, weil man auf diese Weise in einem Experiment Strukturen erhält, die unterschiedlichen Werten der Fluenz entsprechen. Abbildung 4.4(a) zeigt eine Übersicht über einen solchen Randbereich sowie die Lage der Ausschnitte, die dann in den Abbildungen 4.4(b) bis 4.4(g) gezeigt sind. Die Fluenz nimmt von Ausschnitt (b) bis Ausschnitt (g) zu, mit einem Durchschnittswert von etwa 330 mJ cm^{-2} über diese Bereiche.

In Abbildung 4.4(b) erkennt man das Entstehen einer Pore in der HAIO-Schicht; mit zunehmender Energie nimmt das Volumen der Pore deutlich zu, wie in der Abbildung 4.4(c) zu erkennen ist. Die Bildung der zunächst tunnelartig geschlossenen Poren kann auf das Entweichen des Wasserstoffes aus der HAIO-Schicht zurückgeführt werden. Bei dieser Reaktion disproportioniert HAIO über einen Übergangszustand $\{\text{AlO}\}$, in dem Aluminium formell die Oxidationsstufe 2 besitzt, zu Al^0 und Al^{3+} über. Die Aufnahmen bestätigen weiterhin die Vermutung, dass die Reaktion weder an der Schichtoberfläche noch an der Grenzfläche zum Edelstahlsubstrat, sondern in der HAIO-Schicht selbst stattfindet. Bei weiterer Erhöhung der eingebrachten Energie wird der Druck des entweichenden Wasserstoffes zu groß, um eine intakte geschlossene Pore zu erhalten; die Pore öffnet sich an der Oberseite (siehe Abbildung 4.4(d)), und die beiden Porenwände werden mit zunehmender Energie vom Zentrum der Pore her umgebogen und kommen als die bereits durch konventionelle REM-Aufnahmen gezeigten Wülste an beiden Seiten der damit entstandenen Gräben zu liegen (siehe Abbildungen 4.4(e) und 4.4(f)). Bei noch größerer Energie lösen sich die ursprünglichen Porenwände auch an ihrer Unterseite ab und werden, wie in Abbildung 4.4(g) zu sehen, in den Bereich der benachbarten Laserinterfe-

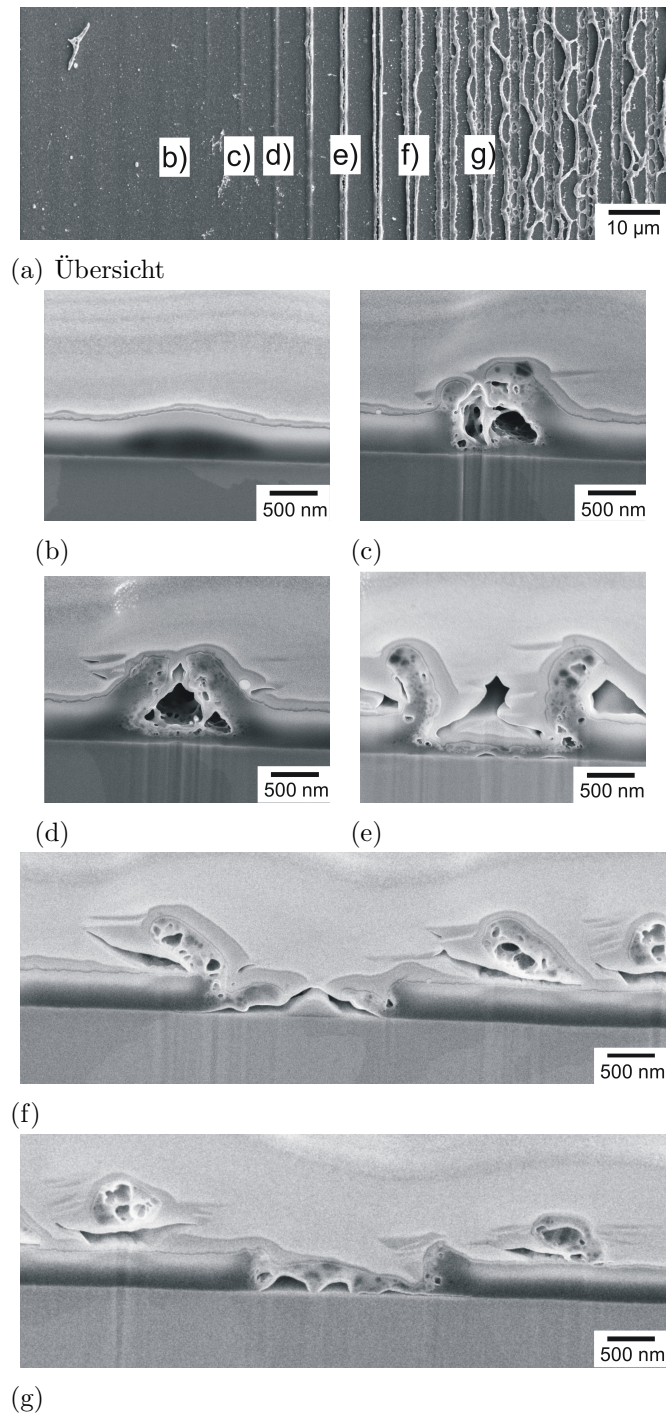


Abbildung 4.4.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts einer HAIO-Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung: a) Übersicht b) - g) Laserinterferenzmaxima mit zunehmender Fluenz (Zwei-strahlinterferenz, $\lambda=266$ nm, 1 Laserpuls, Durchschnittliche Fluenz= 330 mJ cm⁻², Periode $6,3$ μ m)

renzminima geschleudert. Diese Situation entspricht etwa der in Abbildung 4.3(g) bei 390 mJ cm^{-2} gezeigten. Bereits in Abbildung 4.3(e) ist weiterhin zu erkennen, dass auch in den Wülsten eine poröse Struktur entsteht. Bei ausreichender Energie wird die Umwandlung von HAIO zu $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ also nicht nur in der eigentlichen Pore, sondern auch in den ursprünglichen Wänden der Pore bzw. den hieraus entstandenen Wülsten induziert.

Wie bereits auf den REM-Aufnahmen der Oberfläche, so ist auch in den Querschnittsaufnahmen deutlich die nanoporöse Struktur zu erkennen. Abbildung 4.5 zeigt eine Vergrößerung einer geschlossenen, tunnelartigen Pore vor der Öffnung und Entstehung von seitlichen Wülsten. Dabei ist die innere Struktur deutlich zu erkennen: das Poreninnere besteht aus einer netzartige Struktur mit Stegen in der Größenordnung von 10 nm und Poren im Bereich von 100 nm.

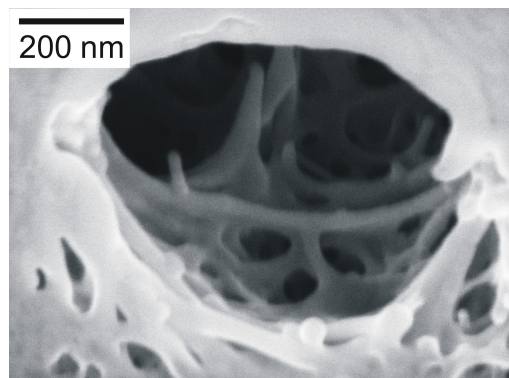


Abbildung 4.5.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts einer HAIO-Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266 \text{ nm}$, 1 Laserpuls, Fluenz= 330 mJ cm^{-2} , Periode $6,3 \mu\text{m}$)

Im Gegensatz zur Situation in den Abbildungen 4.4(b) bis 4.4(d), bei denen die Grenzfläche zwischen Edelstahl und HAIO von der Laserstrahlung nicht beeinflusst ist, zeigt sich bei höherer Energie wie in den Abbildungen 4.4(e) bis 4.4(f) eine beginnende Ablösung der Schicht vom Substrat. Bei höheren Werten der Fluenz, wie sie im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurden, könnte es also möglich sein, die Schicht an Positionen konstruktiver Laserinterferenz komplett zu entfernen und damit eine zusätzliche Strukturierungsmöglichkeit zu eröffnen.

Zusätzlich zur rein morphologischen Strukturierung der HAIO-Schichten laufen bei diesem Verfahren, wie bereits oben angesprochen, chemische Reaktionen ab. Es ist also möglich, neben einer rein topographischen Strukturierung auch Strukturen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung und mit sich unterscheidenden Eigenschaften zu erzeugen. In den bisherigen Untersuchungen zur Umwandlung von HAIO zu $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ mittels Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierung gibt es keinen direkten Nachweis der Entstehung eines Aluminium-Aluminiumoxid-Komposit-Materials. Als Nachweis dient bisher die IR-mikroskopische gemessene Abnahme der Al-H-Schwingungen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit zunächst röntgendiffraktometrische Untersuchungen an laserinterferenzstrukturierten HAIO-Schichten durchgeführt. In Abbildung 4.6 ist ein entsprechendes Diffraktogramm gegeben, wobei die untersuchte Probe möglichst flächendeckend strukturiert war; um eine möglichst vollständige Umwandlung an Stellen maximaler Laserintensität zu erreichen, werden dabei im Unterschied zu den bisher vorgestellten Experimenten (jeweils ein Laserpuls) zehn sukzessive Laserpulse zur Strukturierung verwendet.

Neben den im Diffraktogramm zu erkennenden Reflexen des Kupfersubstrates zeigen sich, wie zu erwarten, im Diffraktogramm der unstrukturierten Probe keine Zeichen für weitere kristalline Phasen. Im Diffraktogramm nach der Laserstrukturierung zeigen sich zwei Reflexe, die kristallinem γ -Aluminiumoxid zugeordnet werden. Die geringe Intensität der Reflexe erklärt sich einerseits durch die Tatsache, dass es sich um die Messung einer dünnen Schicht handelt, andererseits dadurch, dass der Anteil der Schicht, der hoher Laserenergie ausgesetzt war, deutlich unter 50 % liegt. Dies liegt z. T. daran, dass durch Aneinanderreihung einzelner runder Laserspots nicht die ganze Probenoberfläche strukturiert werden kann. Darüber hinaus findet die Umwandlung nur im Bereich konstruktiver Interferenz statt. Nimmt man nun als Schwellenwert für die Umwandlung die Hälfte der Laserintensität im Interferenzmaximum an, so ergibt sich ein maximaler Umwandlungsanteil von weniger als 50 %. Anders als bei der thermischen Umwandlung von HAIO zu

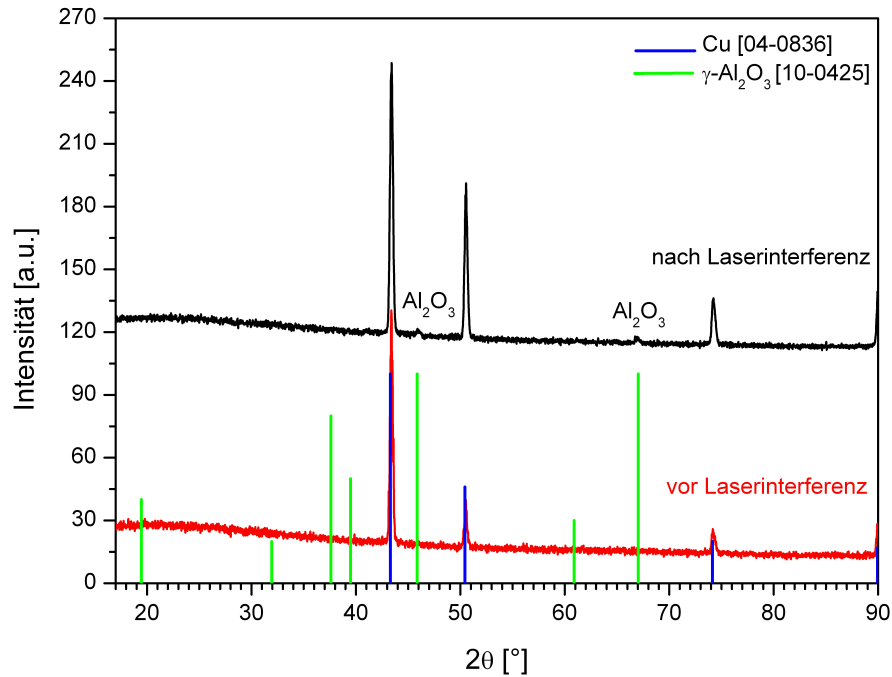


Abbildung 4.6.: Raumtemperatur-Röntgendiffraktogramm einer HAIO Schicht auf Kupfer vor und nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=266\text{nm}$, Fluenz = 222mJ cm^{-2} , 10 Pulse, Winkel zwischen den Strahlen $6,2^\circ$, resultierende Periodizität $1,8\mu\text{m}$). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File (04-0836): Kupfer (blau), (10-0425): γ -Aluminiumoxid (grün) [188]

$\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ lassen sich jedoch keine Reflexe finden, die auf kristallines, metallisches Aluminium schließen lassen. Für dieses Ergebnis, dass sich mit den massenspektrometrischen Untersuchungen von Chéty-Gimondo deckt, lassen sich verschiedene Erklärungen finden. Zunächst gelten auch für metallisches Aluminium die Einschränkungen bezüglich der umgewandelten Stoffmenge und des Dünnschichtsystems, die vorstehend für Aluminiumoxid geltend gemacht wurden. Darüber hinaus lassen sich jedoch weitere mögliche Gründe für dieses Verhalten angeben. Ausgehend von der Stöchiometrie von HAIO ($\text{H}:\text{Al}:\text{O}=1:1:1$) ergibt sich sofort, dass ohne weiteren Sauerstoff keine Entstehung von reinem Al_2O_3 möglich ist. Chéty-Gimondo erklärt in ihren Versuchen die Entstehung von reinen Al_2O_3 -Schichten

mit nachträglicher Oxidation durch den Luftsauerstoff während der Laserstrukturierung, die, wie auch in der vorliegenden Untersuchung, unter Atmosphärenbedingungen durchgeführt wird [61]. Diesen Ergebnissen stehen jedoch Ergebnisse aus unseren Untersuchungen an Eisenoxiden entgegen. CVD-Schichten verschiedener Eisenoxide neigen, wenn sie mittels interferierender Laserstrahlen strukturiert werden dazu, reduziert zu werden [231]. Die reduzierende Wirkung wird dabei der Entstehung eines den Luftsauerstoff abschirmenden Plasmas über der Probe zugerechnet. Denkbar bleibt allerdings bei HAIO eine Oxidation unmittelbar nach dem Laserbeschuss, wobei davon nur metallisches Aluminium an der Oberfläche betroffen sein dürfte. Hinweise hierfür lassen sich z. B. aus den Arbeiten von Wang *et al.* ableiten: Bei Temperaturen von über 1000 K, wie sie sich in Al-Al₂O₃ Schichten durch Bestrahlung mit der Fundamentalen eines Nd:YAG Lasers bei 1064 nm und einer Fluenz im Bereich von 100 mJ cm⁻² erzeugen lassen, schmilzt metallisches Aluminium (Schmelztemperatur: 933 K) bis in eine Tiefe von 20 nm auf, es kann somit an die Oberfläche gelangen und wird dort durch den Luftsauerstoff zu Al₂O₃ oxidiert [212]. Dies wird möglicherweise durch die Verwendung von 10 aufeinander folgenden Laserpulsen zusätzlich unterstützt. Eine weitere Möglichkeit liegt in der Röntgendiffraktometrie als Messmethode begründet. Durch die sehr kurze Zeitskala der Strukturierung im Bereich von Nanosekunden mit Abkühlgeschwindigkeiten von 10¹⁰ K/s [219] besteht die Möglichkeit, dass das metallische Aluminium in einer Form vorliegt, die unter den verwendeten Messbedingungen nicht zur Erfüllung der Bragg-Bedingung und somit nicht zu einem Reflex im Röntgendiffraktogramm führt. Dies wäre einerseits der Fall, wenn Aluminium in Kristalliten vorläge, deren Durchmesser weniger als einige Nanometer beträgt, was zu einer Nicht-Erfüllung der Bragg-Bedingung wegen der zu geringen Anzahl an Netzebenen führen würde. Andererseits ergibt sich aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit auch die Möglichkeit, dass das Aluminium nicht kristallisiert und daher in glasartiger, amorpher Form vorliegt. Über das Vorhandensein und die tatsächliche Struktur des metallischen Aluminiums lässt die Röntgendiffraktometrie allerdings nur Vermutungen

zu, für genauere Aussagen bedarf es weiterer Untersuchungen, deren Ergebnisse im weiteren erläutert werden.

Neben der Röntgendiffraktometrie stellt die Elektronenbeugung eine zweite adäquate Methode zur Charakterisierung von kristallinen Phasen dar. Im Gegensatz zu Röntgendiffraktometrie wird dabei Elektronenstrahlung im Beugungsexperiment verwendet; dies ermöglicht eine Phasencharakterisierung mit einer lokalen Auflösung im Bereich von einigen hundert Nanometern im Falle der *Selected Area Electron Diffraction* (SAED) bis zu einer Auflösung im Bereich von 1 nm im Falle der konvergenten Elektronenbeugung und somit auch den Nachweis von geringen Anteilen kristalliner Phasen. Elektronenbeugungsexperimente werden in einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) durchgeführt; man benötigt daher zur Durchstrahlung geeignete Proben, die sog. TEM-Folien. In dieser Arbeit kommen TEM-Folien, die mittels fokussiertem Ionenstrahl (FIB) zielpräpariert werden, zum Einsatz. Im Unterschied zum konventionellen Verfahren zur Erzeugung solcher unter hundert Nanometern dünnen TEM-Folien kann dabei zielgenau eine Stelle der Probe ausgewählt werden, an der eine TEM-Folie entnommen wird. Weiterhin zeichnet sich das Verfahren durch eine höhere Zuverlässigkeit und einen deutlich verringerten Zeitaufwand aus.

Abbildung 4.7 zeigt ein SAED-Beugungsbild, dass im Bereich eines Laserinterferenzmaximums an einer mittels FIB-Technik präparierten TEM-Folie einer laserstrukturierten HAIO-Probe aufgenommen wurde.

Wie an der Indizierung der einzelnen Beugungsringe zu erkennen, zeigt auch die Elektronenbeugung einen hohen Anteil an kristallinem γ -Aluminiumoxid. Zusätzlich gibt es jedoch Reflexe, die sowohl γ -Aluminiumoxid als auch metallischem Aluminium zugeordnet werden können. Außerdem zeigen sich, an dritter Stelle von innen, einzelne Reflexe, die ausschließlich metallischem Aluminium zugeordnet werden können. Dieses Ergebnis bestätigt also einerseits die Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie in Bezug auf das Vorhandensein einer kristallinen Aluminiumoxid-Phase und erhärtet andererseits die Vermutung hinsichtlich der

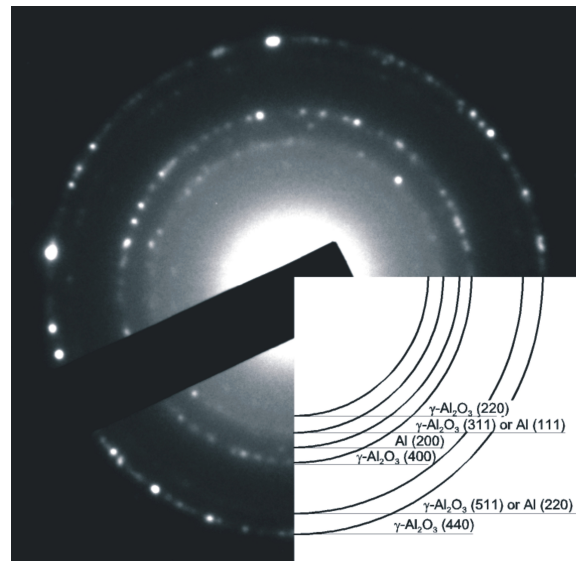


Abbildung 4.7.: Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=355\text{nm}$, Fluenz = 210mJ cm^{-2} , 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $6,2^\circ$, resultierende Periodizität $3,3\mu\text{m}$).

Entstehung von metallischem Aluminium. Ausgehend von der Tatsache, dass beim Tempern von HAIO-Schichten wie in 2.3 beschrieben HAIO zu einem kristallinen $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositmaterial umgewandelt werden kann, und unter Berücksichtigung der vorliegenden Röntgen- und Elektronenbeugungsergebnisse kann man also feststellen, dass die Umwandlung auch mittels Laserstrahlung möglich ist, wie bereits in den oben erwähnten Vorarbeiten vermutet wurde.

Neben der Tatsache, dass Laserstrahlung zur Umwandlung von HAIO in (teil-)kristallines $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ verwendet werden kann, stellt sich bei der verwendeten Laserinterferenztechnik zusätzlich die Frage, ob die Umwandlung, wie gewünscht, lokal an Orten maximaler Laserintensität erfolgt. Auch dies wurde mittels SAED an einer TEM-Folie untersucht. Abbildung 4.8 zeigt eine transmissionselektronenmikroskopische Übersichtsaufnahme eines Laserinterferenzminimums und eines -maximums sowie die an verschiedenen Stellen erhaltenen Elektronenbeugungsdiagramme.

Wie in der Abbildung deutlich zu erkennen zeigt das Elektronendiffraktogramm, welches unterhalb des Laserinterferenzminimums (rechts) aufgenommen wurde, keinen kristallinen Anteil; nähert man sich dem Laserinterferenzmaximum, so tauchen

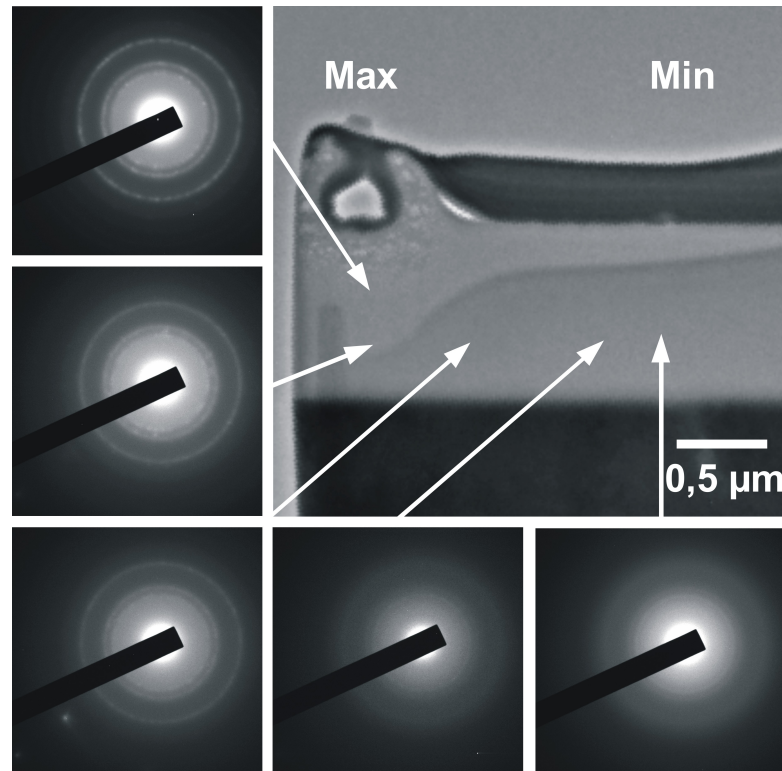


Abbildung 4.8.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und Elektronendiffraktogramme (SAED) einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=355\text{nm}$, Fluenz= 210 mJ cm^{-2} , 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $2,4^\circ$, resultierende Periodizität $3,3\mu\text{m}$). Die TEM-Aufnahme zeigt ein Laserinterferenzmaximum und ein -minimum. Die Diffraktogramme wurden an den mit Pfeilen markierten Stellen aufgenommen.

in den Beugungsbildern Reflexe auf, die kristallinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zugeordnet werden; wird als Region der Elektronenbeugung der Bereich direkt unterhalb der Pore verwendet, so ist eine weitere Zunahme der Kristallinität festzustellen. Davon ausgehend, dass bei den gewählten Blendeneinstellungen jeweils eine Fläche mit einem Durchmesser von ca. 200 nm analysiert wird, kann man schließen, dass die höchste Kristallinität im unmittelbaren Umfeld der Pore zu finden ist. Die Annahme, dass mittels Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierung lokal und periodisch HAIO zu (teil-)kristallinem $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Komposit umgewandelt wird, kann mittels dieser Ergebnisse bestätigt werden. Bereiche, die geringer bzw. keiner Laserstrahlung ausgesetzt sind, behalten dabei ihren amorphen, für HAIO typischen Charakter.

Um nähere Informationen über die Lage, Beschaffenheit und Größe der einzelnen Kristallite in der Nähe der Pore im Lasermaximum zu erhalten, wurden die entsprechenden Bereiche mittels Transmissionselektronenmikroskopie weiter untersucht. Die Abbildungen 4.9(a) und 4.9(b) zeigen transmissionselektronenmikroskopische Hell- bzw. Dunkelfeldaufnahmen eines Wulstes.

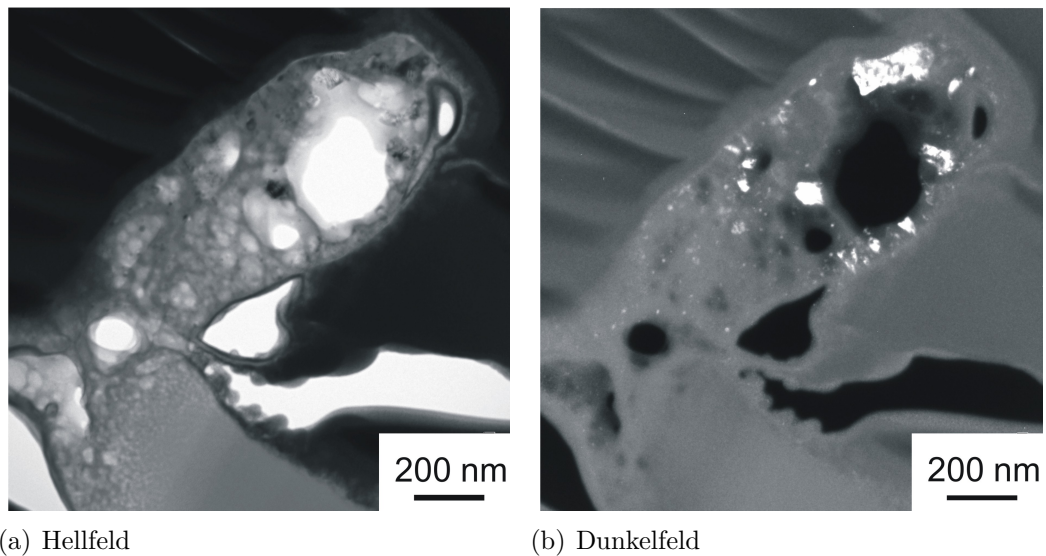


Abbildung 4.9.: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=266\text{nm}$, 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $2,4^\circ$, resultierende Periodizität $6,3\mu\text{m}$). Die TEM-Aufnahme zeigt einen Wulst am Rande eines Laserinterferenzmaximum

Wie an den hellen Bereichen in der Dunkelfeldaufnahme zu erkennen, befinden sich innerhalb der Wulstes zahlreiche Kristallite, wobei große Kristallite hauptsächlich in der Umgebung von großen Poren nahe dem Laserinterferenzmaximum zu finden sind, wohingegen kleine Kristallite und kleine Poren in weiter vom Maximum entfernten Bereichen zu finden sind. Diese Ergebnisse verdeutlichen erneut den direkten Zusammenhang zwischen eingebrachter Laserenergie und dem Umfang der Reaktion: Im zentralen Bereich des Interferenzmaximums kommt es zu einer heftigeren Reaktion, mit der Entstehung von größeren kristallinen Bereichen und entsprechenden größeren, durch die vermehrte Wasserstofffreisetzung bedingten Poren. Am Rande des Interferenzmaximums kommt es entsprechend zu einem geringeren Reaktionsumsatz. Hochauflösende TEM-Untersuchungen, wie sie

in Abbildung 4.10(a) wiedergegeben sind, zeigen, dass es sich bei den im Dunkelfeld erkennbaren Kristalliten um γ -Aluminiumoxid handelt, dies kann mittels konvergenter Elektronenbeugung (s. Abbildung 4.10(b)) bestätigt werden.

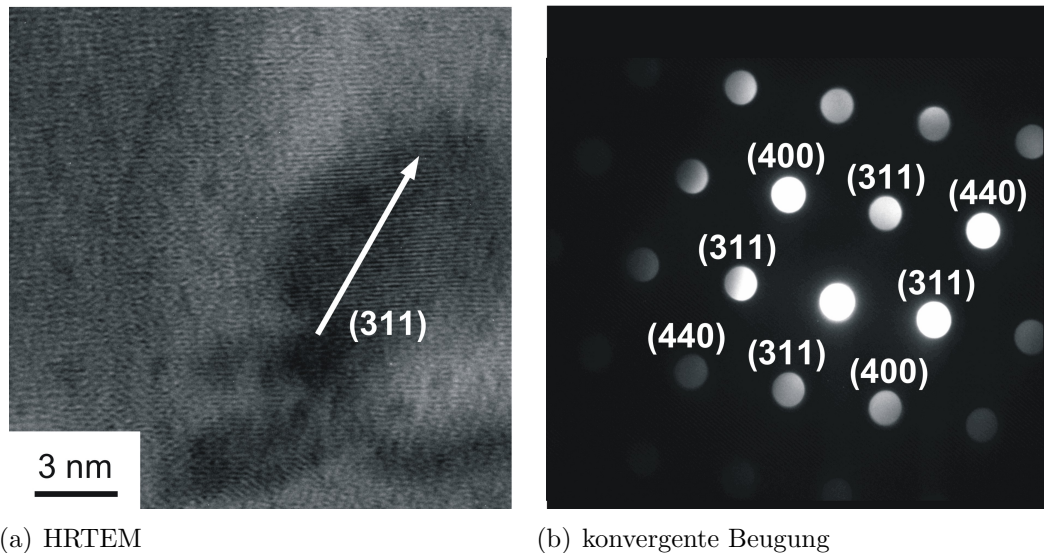


Abbildung 4.10.: Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und Elektronenbeugung (konvergente Beugung) einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=266\text{nm}$, 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $2,4^\circ$, resultierende Periodizität $6,3\mu\text{m}$). Die HRTEM-Aufnahme zeigt Bereiche eines Wulsts am Rande eines Laserinterferenzmaximum, die Beugungsaufnahme wurde im entsprechenden Bereich aufgenommen

Im Gegensatz zur *Selected Area Electron Diffraction* konnte mittels hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie und konvergenter Elektronenbeugung kein Hinweis auf kristallines, metallisches Aluminium gefunden werden. Gründe hierfür können einerseits die geringe Größe der Aluminiumkristallite sein. Andererseits ist zu vermuten, dass der überwiegende Anteil des Aluminiums in der weniger als 100 nm dicken TEM-Folie während des Transfers zwischen dem fokussierten Ionenstrahl und dem Transmissionselektronenmikroskop, welcher an Luft erfolgt, zu Aluminiumoxid aufoxidiert wird. Die Tatsache, dass es in den TEM-Folien, an denen SAED-Untersuchungen durchgeführt wurden, nicht zu Oxidation des Aluminiums kommt, lässt sich mit einer höheren Dicke der TEM-Folie für diese Untersuchungen erklären; im Gegensatz zu *Selected Area Electron Diffraction* müssen,

um hochauflösende TEM-Untersuchungen durchführen zu können, dünnere TEM-Folien erzeugt werden, was somit das Risiko einer "Durchoxidation" der kompletten Folie erhöht. Weiterhin gelten natürlich auch die bereits für die Röntgendiffraktometrie erläuterten Einschränkungen bezüglich der Kristallinität des metallischen Aluminiums.

Neben den in dieser Arbeit untersuchten Strukturierungen mit zwei interferierenden Laserteilstrahlen und einem Laserpuls mit einer Dauer von 10 ns (Ausnahme hiervon: Probe für die Röntgendiffraktometrie) ist auch die Verwendung von mehr als zwei interferierenden Laserstrahlen zur Erzeugung komplexerer periodische Strukturen oder von mehr als einem Laserpuls vorstellbar. Erste Versuche mit mehr als einem Laserpuls zeigen im Vergleich zu den bisher vorgestellten Strukturen deutliche Unterschiede. Abbildung 4.11 zeigt einige erste Beispiele.

Zusammenfassend ist es also möglich, mittels Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierung metastabile HAIO-Schichten lokal und periodisch mikrostrukturieren. Es entstehen dabei unter Wasserstofffreisetzung Linien, die aus teilkristallinem $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositmaterial bestehen und deren Morphologie durch das Ausstreuen des Wasserstoffs bestimmt wird. Ausgehend von der Tatsache, dass mit dem Precursor $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ nano- und mikrostrukturierte Oberflächen erzeugt werden können beschäftigt sich das folgende Kapitel mit deren Einsatz für biologische Anwendungen.

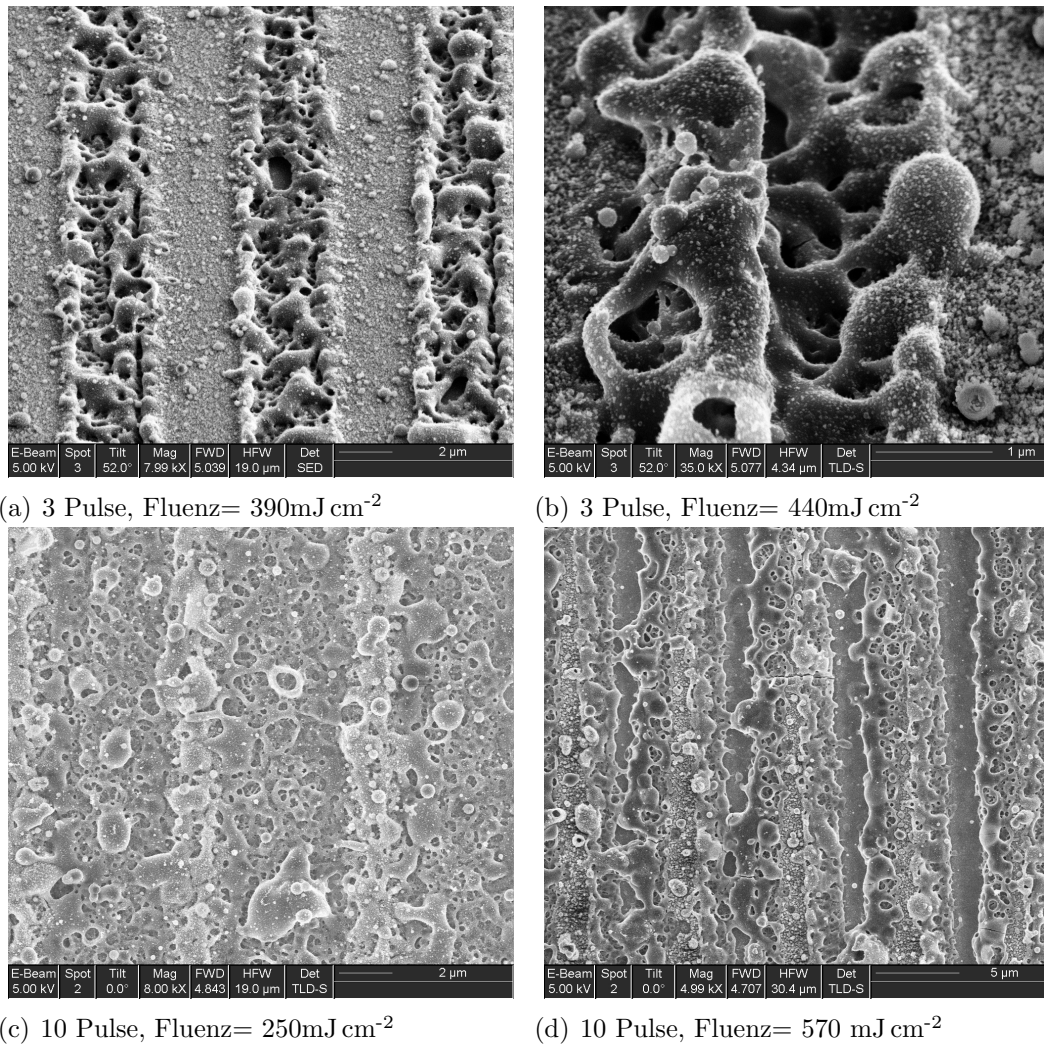


Abbildung 4.11.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer HAIO-Schicht auf Edelstahl vor und nach Laserinterferenzstrukturierung (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266\text{ nm}$, Periode $6,3\text{ }\mu\text{m}$): Abhängigkeit von Fluenz und Pulszahl

5. Biologische Anwendungen der aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugten Schichten

5.1. Randbedingungen

Wie bereits in der Einleitung beschrieben, sollen die im Rahmen dieser Dissertation erzeugten mikro- und nanostrukturierten Oberflächen zum nichtinvasiven Reprogrammieren von Zellen verwendet werden. Genutzt werden soll dabei, dass deren (makromolekulare) Struktur die natürlicher Oberflächen imitiert und damit Reaktionen bewirkt, die in der Natur mittels Zell-Zell- und Zell-Oberflächen-Kontakten, genauer durch Wechselwirkungen zwischen Rezeptoren an der Zellmembran mit immobilisierten Wachstumsfaktoren ausgelöst werden. Da die Übermittlung der Signale zur Reprogrammierung oder Differenzierung von den Oberflächenrezeptoren zum Zellkern somit nur über natürliche, intrazelluläre Signalwege erfolgt, können unerwünschte Nebeneffekte, wie sie bei anderen künstlichen Verfahren zur Zelldifferenzierung vorkommen, weitestgehend ausgeschlossen werden.

5.1.1. Anforderungen an Oberflächen in biologischen Systemen

Materialien, deren Oberflächen bestimmte Funktionen natürlicher Oberflächen erfüllen sollen, zählen nach heutigem Verständnis zu den Biomaterialien [235], auch wenn sie nicht unmittelbar Teil medizinischer Baugruppen und für die Implantation bestimmt sind. Sie müssen also grundsätzlich die Anforderungen an Biomateriali-

en [236] erfüllen und insbesondere ihre Funktion über einen längeren Zeitraum in direktem Kontakt zum biologischen Milieu behalten [237].

Man kann hier an die Anforderungen denken, die beim sog. *Tissue Engineering* gestellt sind, bei dem funktionierendes, biologisches Gewebe durch Aufzucht von entsprechenden Zellkulturen *ex vivo* in einer entsprechenden Umgebung erzeugt wird. Dabei muss die Umgebung aus Templaten bestehen, deren makroskopische Geometrie, Topographie, Oberflächenchemie mit anderen Stimuli kooperieren, um zur Ausbildung von funktionstüchtigem Gewebe zu gelangen. Bisher funktioniert dies nur bei manchen Gewebearten wie z. B. der Haut [238]. Einen guten Überblick hierzu bieten Langer und Vacanti [239] und, insbesondere im Bereich von Knochengewebe, Meyer, Joos und Wiesmann [240; 241; 242].

In biologischen Systemen werden Prozesse wie Adhäsion, Migration, Sekretion und Gen-Expression von der biomolekularen, dreidimensionalen Anordnung benachbarter Oberflächen eingeleitet, beeinflusst und kontrolliert; dies ist künstlich nur ausgesprochen schwer nachzubilden.

Biologische Reaktionen werden meist als in der flüssigen Phase stattfindend beschrieben, dabei finden viele Reaktionen eher an Grenzflächen als in der flüssigen Phase statt. Typische Grenzflächen sind dabei: Zelloberfläche/künstliches Biomaterial, Extrazelluläre Matrix/Biomolekül, Extrazelluläre Matrix/Zelle, Gewebe/Luft (z. B. in der Lunge) und Mineral/Protein (z. B. im Knochen). Oberflächen liefern dabei u. a. folgende Vorteile [243]:

- Sie bieten eine hohe Zugänglichkeit für Reaktionen.
- Die niedrige Energiebarriere für Mobilität in der Ebene der Oberfläche erleichtert komplexe Reaktionen.
- Epitaxieähnliche Phänomene können nur an Oberflächen ablaufen.
- Durch Geometrien mit großen Oberflächen lassen sich hohe Umwandlungsraten erreichen.

- Bestimmte organische Mikroumgebungen können spezielle Affinitäten und Reaktionen fördern.
- Selbstorganisationsphänomene in der Oberflächenebene dienen dazu, Orientierung und Abstand von Molekülen exakt zu kontrollieren.
- Mittels einer Minimierung der Oberflächenenergie lassen sich spezielle Strukturen an Oberflächen ausrichten.

Die Bedeutung der Wechselwirkung von Oberflächen mit biologischen Systemen zeigt sich auch an der wachsenden Zahl von Übersichtsartikeln zu diesem Thema; so z. B. die von Castner und Ratner [243], Kasemo [238] und Tirrell, Kokkoli und Biesalski [244]. Bis heute ist es aber, trotz zahlreicher Untersuchungen, nicht klar welche Oberflächeneigenschaften und -parameter den dominanten Einfluss auf die biologische Reaktion haben.

Wechselwirkungen zwischen Materialien und biologischen Umgebungen treten in einer großen Bandbreite von Größenskalen auf: Sie beginnen im (Sub-)Nanometer-Bereich, in dem z. B. die molekularen Strukturen von Implantaten mit den Ionen und Molekülen des biologischen Milieus (Wasser, Salze, Aminosäuren, Proteine, ...) interagieren. Sie setzen sich fort im Mikrometerbereich, wo Oberflächenrauigkeiten und Strukturen mit den Zellen in Kontakt treten, und erstrecken sich bis in den Millimeter- und Zentimeterbereich bei Substraten für *Tissue Engineering* u. ä. [238], wie in Abbildung 5.1 schematisch angedeutet.

Morphologische, physikochemische und mechanische Eigenschaften des Materials werden dabei bis in den submolekularen Bereich (im Vergleich zu Proteinen) wahrgenommen [246]. So kann man den Einfluss der mechanischen Eigenschaften auf das Migrationsverhalten der Zellen direkt nachweisen [247]. Pelham und Wang zeigen, dass Epithelzellen und Fibroblasten auch auf die mechanischen Eigenschaften von Substraten reagieren; bei Oberflächen gleicher Rauigkeit und gleicher chemischer Zusammensetzung zeigen sich deutliche Unterschiede bei der Ausprägung

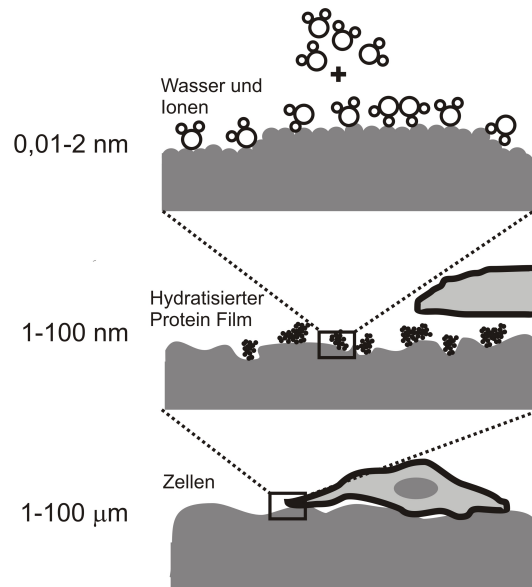


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der grundlegenden Wechselwirkungen zwischen biologischen Systemen und Materialoberfläche. Neben der direkten Wechselwirkung mit Oberflächenstrukturen der gleichen Längenskala (s. links) besteht auch eine vertikale Abhängigkeit, d. h. z. B. dass die Bindungsstärke und Struktur der Wasserschicht auf der Oberfläche die Proteinadsorption und -konformation beeinflusst, was wiederum Einfluss auf die Zellhaftung und -funktion hat (nach [245]).

von Fokalkontakten in Abhängigkeit von der Steifigkeit des verwendeten Materials [248].

Zellen werden von der Gesamtheit der vom flüssigen Medium oder der Oberfläche übertragenen Stimuli reguliert. Lösliche biochemische Stimuli sind seit langem als Teil der natürlichen, lokalen und systemischen Zell-Regulation bekannt und werden z. B. in Medikamenten eingesetzt. Außerdem kann das flüssige Medium die Zellen mittels mechanischer Reize wie dem hydrostatischen Druck oder Scherspannungen stimulieren. Auch einzelne Oberflächenstimuli sind in der Literatur bereits untersucht, der Einfluss vieler Parameter liegt jedoch bisher noch im Dunkeln und lässt eine starke Zunahme der Forschungsaktivität auf diesem Gebiet erwarten.

Bei Untersuchungen bezüglich der Bioverträglichkeit von Materialien wird oftmals der Einfluss des verwendeten flüssigen Mediums (Serum, etc.) unterschätzt [249].

Für ein besseres Verständnis, wie Zellen beeinflusst werden bzw. sich gegenseitig beeinflussen, werden im nächsten Abschnitt grundlegende Zusammenhänge über Einflußfaktoren in biologischen Systemen wiedergegeben.

5.1.2. Einfluss der Zellkontakte

Entscheidend für fundamentale Zellfunktionen wie z. B. die Differenzierung ist die Ausbildung von Zell-Zell-Kontakten und Kontakten zwischen den Zellen und der extrazellulären Matrix [250; 251]. Dabei spielen die in der Zellmembran vorhandenen Integrine und die entsprechenden Integrinrezeptoren, neben anderen Transmembranglycoproteinen wie Cadherinen, Selectinen und Proteoglycanen, die entscheidende Rolle für die fokale Adhäsion. Eine Zusammenfassung über die wichtigsten Mechanismen der Zell-Zell-Adhäsion liefert [252]. Bei Integrinen handelt es sich um eine Gruppe von heterodimeren Transmembran-Adhäsions-Rezeptoren für Proteine der extrazellulären Matrix, d. h. der physikalischen Lebensumgebung der Zelle, wie z. B. Fibronectin, Vitronectin und Kollagen. Die Integrine vermitteln die Zelladhäsion und liefern eine dynamische, bidirektionale Verbindung zwischen extrazellulärer Matrix (ECM) und Zytoskelett. Die sog. fokale Adhäsion und ähnliche Strukturen sind dabei wichtig für Migration, Morphogenese, Informationsfluss durch die Membran, Aufbau der extrazellulären Matrix, Vermehrung, Differenzierung und Tod der Zelle. Der Transmembran-Aktin-Integrin-Adhäsionskomplex dient der Zelle dabei z. B. als Mechanosensor, zur Vermittlung der Adhäsion, zur Auslösung intrazellulärer Antworten, zur Signalisation, etc. [253]. Vor allem die in Fibronectin enthaltene Aminosäuresequenz Arginin-Glycin-Aspartansäure (kurz: RGD) scheint eine entscheidende Rolle für die Zelladhäsion auf Oberflächen zu spielen [254; 255]. Aus diesem Grund wird vielfach versucht, diese Sequenz auf Biomaterialien zu verankern und somit die Zelladhäsion zu verbessern. Übersichten finden sich in [256] und [257]. Um mit künstlichen Oberflächen die Natur besser nachzubilden ist es dabei auch wichtig, den von den Zellen bevorzugten Abstand von Integrinrezeptoren zu kennen. Untersuchungen mit auf äquidistant verteilten

Goldpunkten verankerten c(RGDfK)-Thiolen zeigen, dass verschiedene Zelltypen wie Osteoblasten, Fibroblasten und Melanocyten bei Abständen von 58 nm und weniger eine gute Verbreitung zeigen und Fokalkontakte und Aktin-Fasern ausbilden. Bei einem Abstand von 73 nm und mehr ist dies nicht mehr der Fall, wobei nachweisbar ist, dass nicht die Dichte von mit Integrinrezeptoren besetzten Goldpunkten, sondern lediglich ihr lateraler Abstand die entscheidende Rolle spielt [258]. Auch auf der Mikrometerskala sind Größe und Abstand von mit Fibronectin beschichteten Bereichen von Bedeutung, so zeigen Chen und Mitarbeiter, dass es bei Fibronectininseln mit Durchmessern im Bereich von einigen zehn Mikrometern mit abnehmender Größe zu erhöhter Apoptose kommt. Verwendet man z. B. quadratische Fibronectininseln, so passen sich die Zellen der Form der Inseln an. Bei Verwendung eines konstanten fibronectinbeschichteten Oberflächenanteils zeigt sich bei der Verwendung von großen Fibronectinspots (20 μm) in einem Abstand von 40 μm eine im Vergleich zu kleineren Spots, die enger beieinander liegen (Durchmesser: 3 μm , Abstand: 6 μm), erhöhte Apoptoserate [259]. Im Gegensatz zu der in der Literatur vielfach vertretenen These, dass eine zunehmende Konzentration an Liganden für die Integrinrezeptoren grundsätzlich zu einer verbesserten Biokompatibilität führt, können Palecek und Mitarbeiter jedoch zeigen, dass eine zu hohe Konzentration solcher Liganden die Zellwanderung behindert und somit zu einer schlechteren Biokompatibilität führt [260]. Neben diesen Untersuchungen zur chemischen Nachahmung der extrazellulären Matrix versuchen z. B. Ma und Mitarbeiter auch morphologisch die extrazelluläre Matrix nachzuahmen. Sie erzeugen ein dreidimensionales Netzwerk aus Fasern, die aus einem biodegradablen Polymer (aliphatischer Polyester) aufgebaut sind und Durchmesser im Bereich zwischen 50 nm und 500 nm besitzen, so dass der Aufbau dem der natürlichen Kollagenmatrix ähnelt [261]. Auch die in dieser Arbeit erzeugten Nanodrahtstrukturen ähneln in ihrer Morphologie der extrazellulären Matrix und können womöglich für Anwendungen im Tissue-Engineering-Bereich eingesetzt werden.

Nach dieser kurzen Zusammenfassung der Randbedingungen wird im den nächsten Abschnitten auf den Stand des Wissens hinsichtlich des Einflusses von Oberflächenmerkmalen von mikro- und nanostrukturierten Biomaterialien eingegangen.

5.2. Eignung mikro- und nanostrukturierter Biomaterialien: Stand des Wissens

5.2.1. Benetzbarkeit und Rauigkeit

In der Literatur ist bekannt, dass Säugerfibroblasten positiver auf hydrophile Oberflächen reagieren als auf hydrophobe (s. z. B. [262]). Erklärbar ist dies durch die unterschiedliche Menge und verschiedenen Konformationen von auf den Substraten adsorbierten Adhäsionsproteinen wie Fibronectin oder Vitronectin. Altankov *et al.* zeigen, dass es in einer Messreihe von Materialien mit Kontaktwinkeln gegenüber Wasser von 25° bis 110° bei den hydrophileren Materialien zu vermehrter Zellausbreitung, vermehrtem Zellwachstum, verstärkter Ausprägung von Aktinfilamenten und somit zu einem erhöhtem Maß an fokalen Kontakten kommt. Grund für diese erhöhte Biokompatibilität scheint vor allem die bessere Fähigkeit der Fibroblasten zu sein, Fibronectin auf hydrophileren Oberflächen umzuorganisieren [263]. Nicht zu vernachlässigen ist sicherlich auch der Einfluß von auf der Oberfläche adsorbiertem Wasser, sowie der von im Wasser gelösten Ionen auf biologische Systeme; trotzdem soll er hier nicht weiter diskutiert werden.

Auch bei der Adsorption von Proteinen spielt die Benetzbarkeit der verwendeten Oberflächen möglicherweise eine Rolle, so zeigen u. a. Denis *et al.*, dass Kollagen auf hydrophoben Oberflächen (CH_3 -terminierte Funktionalisierung, Kontaktwinkel: 110°) deutlich besser adsorbiert als auf hydrophilen Oberflächen (OH -terminierte Funktionalisierung, Kontaktwinkel: $12\text{-}24^\circ$) [264]. Hingegen bestreiten Folch *et al.* in [249] eine Korrelation zwischen Proteinadhäsionsverhalten und Benetzbarkeit der Oberfläche. Insbesondere ist zu beachten, dass in den meisten Un-

tersuchungen die Veränderung der Benetzbarkeit mit einer Veränderung der funktionellen Gruppen an der Oberfläche einhergeht.

In der Literatur finden sich weiterhin zahlreiche Hinweise darauf, dass einer erhöhten Rauigkeit eine bessere Zelladhäsion zuzurechnen ist. Rich und Harris zeigen jedoch, dass erhöhte Rauigkeiten je nach Zelltyp sowohl positive wie auch negative Einflüsse haben können [265]. Bei Osteoblasten zeigt sich bei Rauigkeiten von $R_z > 1 \mu\text{m}$ eine deutlich verringerte Proliferationsrate; Benetzbarkeitsmessungen ergeben weiterhin, dass vor allem Oberflächen mit wenigen polaren Komponenten zu einer erhöhten Proliferationsrate führen [266]. Auch diese Ergebnisse mögen, wie weiter unten beschrieben, mit einer unterschiedlichen Proteinadsorption auf den Oberflächen zu erklären sein; Deligianni und Mitarbeiter können zeigen, dass Albumin vorzugsweise auf glatten Oberflächen einer Titanlegierung ($R_a = 0,320 \mu\text{m}$) adsorbiert, wohingegen Fibronectin (und ebenso die Mehrzahl anderer Proteine) bevorzugt auf raueren Oberflächen ($R_a = 0,874 \mu\text{m}$) adsorbieren und somit zu Unterschieden in Zellreaktionen führen [267]. Entsprechende Ergebnisse beschreibt die Gruppe auch für Hydroxylapatitoberflächen, wobei Knochenzellen bevorzugt auf rauen Hydroxylapatitoberflächen wachsen [268].

5.2.2. Mikrostrukturen

Mikrostrukturen haben oftmals einen deutlicheren Einfluss auf Zellen, als dies bei Nanostrukturen der Fall ist, so gibt die Literatur zahlreiche Beispiele für den Einfluss von mikrostrukturierten Oberflächen auf die Anhaftung, die Zellorientierung, Zellmorphologieänderungen, Zellmigration, Zellaktivierung und Zelldifferenzierung (siehe hierzu [269]).

Einen guten Literaturüberblick über die verschiedenen bereits untersuchten Kombinationen von Material-, (Mikro-)Strukturierungs- und Zelltypen gibt [245] auf den Seiten 16 und 20, sowie [270].

Typische Mikrostrukturierungstechniken für Materialien in Kontakt zu Zellen stellen das Erzeugen von metallischen *Micropatterns* über Maskentechniken, die

Strukturierung von photosensitiven oder photoreaktiven Polymeren zu *Microarrays* und die Verwendung von funktionalisierten *Self-Assembled-Monolayers* und deren anschließende Strukturierung mittels Photolithographie, *Microstamping*, UV-Belichtung, Elektronen- und Ionenstrahlschreibverfahren und rastermikroskopische Techniken dar [249].

Bereits sehr einfache topographische Strukturen können Zellen beeinflussen. Clark *et al.* beschreiben die Reaktion von verschiedenen Zelltypen auf einzelne Stufen mit Höhen zwischen 1 μm und 18 μm . Dabei zeigt sich, dass Zellen die Stufe weniger häufig überschreiten, je höher die Stufe ist, dass sich Zellen aber an höheren Stufen vermehrt ausrichten. Bei Fibroblasten führen die Autoren die Unterschiede hauptsächlich auf die Wahrscheinlichkeit, erfolgreich Protrusionen zu bilden und somit Kontakte zur Oberfläche auszubilden, zurück [271]. Als Erweiterung des einfachen "Stufenmodells" führen Clark *et al.* in einer zweiten Arbeit ein periodisches Muster von Tälern und Bergen ein, mit unterschiedlichen Perioden und Höhenunterschieden, dabei zeigt sich, dass vor allem die Höhendifferenzen eine wichtige Rolle für die Ausrichtung der Zellen an den Strukturen darstellen. Bei Strukturhöhen von 200 nm waren 20 % bis 38 % der Zellen an den Strukturen ausgerichtet, wohingegen es bei 1,9 μm unabhängig von der Periodizität 89 % und mehr waren. Der Grad der Ausrichtung scheint der Periodizität insgesamt umgekehrt proportional zu sein [272]. Jedoch scheint diese, oft als "*contact guidance*" bezeichnete, Ausrichtung stark vom jeweils verwendeten Zelltyp abzuhängen, wie z. B. der Übersichtsartikel von Singhvi und Mitarbeitern deutlich zeigt [270].

Im Gegensatz zu der oft beobachteten parallelen Ausrichtung von zellulären Strukturen an Stufen konnten Rajnicek *et al.* zeigen, dass bestimmte Neuronen auch senkrecht zu topographischen Stufen verlaufen [273].

Regelmäßige Linienstrukturen auf Polyethylenterephthalat-Filmen, die mittels Laserablation erzeugt werden, beeinflussen die Morphologie und Orientierung von Melanocyten. Ein Linienmuster mit einer Periode von 1,25 μm und Höhenunterschieden von 150 nm führt zu einer parallelen Ausrichtung der Melanocyten; ver-

wendet man Melanocyten aus Neurofibroma-Tumoren, entwickeln diese auf den strukturierten Substraten entgegen ihrer typischen krankhaften Veränderung nur zwei Dendriten, wie man es von gesunden Melanocyten erwartet [274].

Neben der Erzeugung von Linienmustern mittels einfacher Laserablation kommt zur Strukturierung von PET auch die in Kapitel 4 erläuterte Laserinterferenzstrukturierung zum Einsatz. Bei der Untersuchung von Linienstrukturen verschiedener Periodizität kann man deren Einfluss auf Zellwachstum und Zellorientierung bei Mäusefibroblasten zeigen. Bei Linienbreiten von weniger als $2\ \mu\text{m}$ und Struktur-tiefen von ca. $0,5\ \mu\text{m}$ kann man deutlich ein längliches Wachstum der Fibroblasten erkennen, die sich parallel zu den Linien anordnen. Die Fibroblasten bilden dabei lediglich Fokalkontakte zu den höher liegenden Linienstrukturen aus. Im Gegensatz dazu findet man bei Perioden von $5\ \mu\text{m}$ und mehr auch Fokalkontakte in den Tälern. Bei diesen Proben kann man weiterhin Lamelliopodien auch über die erhabenen Linien hinweg erkennen, was auf eine Migration der Zellen sowohl orthogonal als auch parallel zu den Linienmustern schließen lässt [275]. Auf Polycarbonatoberflächen können Yu *et al.* die Ausrichtung von Fibroblasten an Linienstrukturen mit einer Periodizität von $3\ \mu\text{m}$ bis $9\ \mu\text{m}$ und Struktur-tiefen von etwa $500\ \text{nm}$ bis $1\ \mu\text{m}$ beobachten; auf Punktmustern, welche mittels Dreistrahlinterferenz erzeugt wurden, zeigt sich keine Orientierung der Zellen, aber auch hier zeigen sie eine längliche, spindelartige Morphologie; vieles deutet auf eine Entzündungsreaktion hin [276].

5.2.3. Nanostrukturen

Bereits in den 1960er Jahren finden sich erste Hinweise auf den Einfluss von Nanostrukturen auf Zellen [277], dieser wurde vor allem in den letzten zehn Jahren weiter untersucht (siehe z. B. [278]). Diese Untersuchungen sind besonders deshalb von Interesse, weil die Topographie der basalen Membran von adhärennten Zellen ebenfalls im Nanometerbereich liegt [269].

Viele Zelltypen richten sich an $50\ \text{nm}$ bis $100\ \text{nm}$ hohen Stufen aus, teilweise reichen sogar Höhen von etwa $30\ \text{nm}$ (Makrophagen) [279]. Insgesamt ist die Struk-

turgroße, die zu maximaler Reaktion der Zelle führt, stark abhängig vom verwendeten Zelltyp; die Reaktionsdauern liegen dabei von wenigen Minuten bis zu mehreren Tagen [280]. Makrophagen und Fibroblasten reagieren auf Nanotopographien mit einer Reorganisation des Zytoskeletts und einer damit verbundenen Tyrosin-Phosphorylierung [281]; in Epithenzellen konnte dies kürzlich zusätzlich über eine veränderte Genexpression nachgewiesen werden [280; 282]. Curtis und Mitarbeiter zeigen für Siliziumdioxid- und Polycaprolaktonoberflächen, dass regelmäßige Loch- bzw. Säulenstrukturen mit Abständen im Bereich von 100 nm bis 300 nm zu einer deutlich verminderten Adhäsion von Endothelzellen und Fibroblasten im Vergleich zu glatten oder zufällig mit Nanostrukturen versehenen Oberflächen führen. Interessanterweise beobachten sie ein ähnliches Verhalten auch für Polystyrenpartikel mit Carboxylatoberfläche und einem Durchmesser von 2 μm (d. h. einer Größe, die etwa 25 % bis 35 % des Zelldurchmessers ausmacht). Im Gegensatz dazu können sie auch zeigen, dass Stufen im Bereich einiger zehn Nanometer bevorzugte Adhäsionsorte für die Zellen darstellen. Insgesamt vermuten sie einen Zusammenhang zwischen Zelladhäsion und den durch die Nanotopographie beeinflussten Benetzungseigenschaften [283]. Den Einfluss von Stufen im Bereich unterhalb 100 nm (13, 35 und 95 nm) zeigen auch Dalby und Mitarbeiter an ihren mittels Polymerentmischung hergestellten Oberflächen; zunächst wird dabei das Zytoskelett von den Nanostrukturen beeinflusst, und es kommt zu einem schnelleren Anwachsen der Fibroblasten auf den strukturierten Oberflächen, wobei insbesondere 13 nm hohe Stufen Einfluss auf das Zytoskelett zu haben scheinen [284]. Mittels *cDNA-Microarray*-Techniken lassen sich über 580 Steigerungen von Genaktivitäten nachweisen, die sowohl das Zytoskelett und die extrazelluläre Matrix als auch Replikation und Signalverarbeitung beeinflussen [285]. Nach längerer Kultur (>25 h) scheinen jedoch Oberflächen ohne Strukturierung zu einer erhöhten Proliferation und konfluentem Zellwachstum zu führen [286]. Entsprechende Untersuchungen bei Endothelzellen führen zu vergleichbaren Ergebnissen [287].

Clark und Mitarbeiter können bereits mit Strukturen von wenig mehr als 100 nm eine Ausrichtung von Fibroblasten, Epithelzellen und neuronalen Zellen [288] sowie von Oligodendrocyten und Astrocyten erreichen [289]. Auch auf Siliziumwafern, welche mittels nasschemischen Ätzverfahren sowie reaktivem Ionenätzen im Bereich unter 100 nm strukturiert wurden, zeigen sich deutlich Reaktionen von Astrocyten [290].

Im Vergleich verschiedener, beim Einwachsen von medizinischen Implantaten konkurrierender Zelltypen wie Fibroblasten, Endothelzellen und Osteoblasten sind es vor allem letztere, die von nanostrukturierten Oberflächen mit Korngrößen von unter 100 nm profitieren [291].

Zunehmend werden auch für biologische Anwendungen Nanomaterialien mit einem hohen Aspektverhältnis wie Nanowires, Nanotubes oder Nanorods eingesetzt. Der Vorteil von solchen Materialien liegt dabei vor allem in der mit Biomolekülen wie Proteinen und DNA vergleichbaren Größenskala im Nanometerbereich. Dieselbe Skala findet sich auch bei wichtigen Zellstrukturen wieder. Zur Zeit wird vor allem über den Einsatz von Nanomaterialien mit hohem Aspektverhältnis für sensorische Anwendungen, in Trennverfahren und zur gezielten Genzufuhr nachgedacht [292]. Die weiteste Anwendung finden dabei bisher Kohlenstoffnanoröhren (*carbon nanotubes*); sie werden mit Biomolekülen funktionalisiert (s. z. B. [293; 294]), dienen als elektrische Leiter in enzymbasierten elektrochemischen Sensoren, können Immuno- und DNA-Sensoren tragen und kommen als mit Biomolekülen funktionalisierte Feld-Effekt-Transistoren zum Einsatz [295].

Erste Untersuchungen von Aluminiumoxidfasern mit einem Durchmesser von 2 nm und einer Länge von mehr als 50 nm [88] zeigen, dass diese bei der Zellkultur von Osteoblasten zu deutlich verbessertem Adhäsionsverhalten, zu höherer Proliferation und zu einer verstärkten Calcium-Ablagerung auf der Oberfläche führen. Dies konnte von Webster und Mitarbeitern für $\theta+\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - und Boehmit-Nanofasern (Durchmesser 2 nm bis 4 nm) bestätigt werden [296; 297]. Ebenso zeigen Price *et al.*, dass mit gepressten Kohlenstoffnanofasern (Durchmesser 60 nm

bis 100 nm) eine erhöhte Osteoblastenadhäsion erreicht werden kann [298]. Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch mit Kohlenstoffnanoröhren (Durchmesser 5 nm bis 20 nm) erreichen [299]. Ein möglicher Grund für dieses Verhalten liegt vielleicht in der Form der Fasern, die der von Hydroxylapatitkristalliten ähnelt [300]. Bei anderen Zelltypen wie Fibroblasten, Chondrozyten und Zellen der glatten Muskulatur ist ein solches verbessertes Adhäsionsverhalten nicht festzustellen [298]. Ebenso verhalten sich auch Kompositwerkstoffe, die aus einer Polycarbonateurethanmatrix und Kohlenstoffnanofasern (Durchmesser ca. 60 nm) bestehen; ihnen wird weiterhin ein positiver Einfluss im Bereich von Implantaten in Kontakt mit neuronalen Zellen zugerechnet [301]. Auch organische Nanostrukturen wie die sog. "*helical rosette nanotubes*" (HRN), die aus einem Gerüst von Guanin und Cytosin aufgebaut sind und Hydroxylapatitkristallen und Kollagenfasern ähneln, erhöhen die Adhäsion von Osteoblasten und stellen daher ein vielversprechendes Beschichtungsmaterial für Knochenimplantate dar, insbesondere weil über funktionelle Gruppen Proteinsequenzen, wie z. B. das RGD-Motiv, angebunden werden können [302].

Oh *et al.* zeigen, dass Felder von vertikalen Anatasnanoröhren, die mittels Anodisierung von Titanoberflächen und anschließendem Tempern der TiO_2 - *Nanotubes* erzeugt werden, nach einer Vorbehandlung mit NaOH zu einer deutlich erhöhten Bildung von Hydroxylapatit führen, wenn sie von simulierter Körperflüssigkeit (*Simulated Body Fluid* SBF) umgeben sind. Oh und Mitarbeiter führen dies zusätzlich zu den Abmessungen der Nanoröhren (Außendurchmesser 100 nm, Innendurchmesser 70 nm, Höhe 250 nm) auf die Entstehung von 8 nm dünnen Natriumtitanat-Nanofasern am Ende der Nanoröhren zurück [303].

Neben metallischen und oxidischen Nanostrukturen werden vermehrt auch polymere Nanodrähte, die z. B. in Aluminiumoxid-Templates hergestellt werden, für biologische Anwendungen erforscht. So berichten Ramanathan *et al.* über den Einsatz von biologisch funktionalisierten, elektrisch leitenden Polypyrrol-Nanodrähten für den Einsatz in biologischen Sensoren [304].

Die Abkapselung von Implantaten, insbesondere von Sensoren, kann möglicherweise durch die Beschichtung der Oberflächen mit angeordneten *Nanowires* verringert werden. Versuche mit Fe-Co-Ni *Nanowires* mit einem Durchmesser von ca. 75 nm und einer Länge von bis zu 10 μm , die in einem galvanischen Prozess in Aluminiumoxidmembranen erzeugt werden, zeigen eine um bis zu 86 % verringerte Anlagerung von Proteinen, wobei die Anlagerung von Proteinen als Vorstufe der Abkapselung zu beurteilen ist. Möglicher Grund für die verringerte Proteinanlagerung ist die gesteigerter Hydrophilie der nanostrukturierten Oberfläche im Vergleich zur glatten Oberflächen des gleichen Materials. Eine weitere Verminderung der Proteinadsorption läßt sich durch eine Oszillation der magnetischen Nanowires in einem magnetischen Wechselfeld erreichen [305].

Bei der Untersuchung des Einflusses von Nano- und Mikrostrukturen auf Proteine und Zellen ist es oftmals sehr schwierig, zwischen den topographischen und den chemischen Einflüssen zu unterscheiden. Britland *et al.* zeigen, dass sowohl Topographie als auch Chemie einen deutlichen Einfluss besitzen, wobei sich beide Faktoren bei Kombination ergänzen; ihre Ergebnisse beziehen sich dabei auf Untersuchungen an Neuronen, Laminin als chemischer Struktur und topographischen Strukturen im Bereich einiger Mikrometer [306].

Viele biologische Antworten auf Biomaterialien werden bereits durch die ersten mikroskopischen Vorgänge, die an der Grenzfläche zum Material ablaufen, bestimmt: Hydratationseffekte, Ionenanbindung, Oberflächenladungs(un)verteilung, Adsorption und Absorption von niedermolekularen Lösungsbestandteilen, gefolgt von der konkurrierenden Adsorption verschiedener größerer, funktionaler Biomoleküle, wie Peptide und Proteine. Dies wird im folgenden kurz zusammengefasst.

5.2.4. Proteinadsorption

Beim Anlagern von biologischen Makromolekülen, wie z. B. von Proteinen aus der flüssigen Phase an festen - künstlichen oder natürlichen - Oberflächen unterliegen diese Makromoleküle strukturellen Änderungen aufgrund der Beeinflussung durch

die Oberfläche: Oberflächenladungen, Hydrophobie, der isoelektrische Punkt, nanoskalige Morphologie und chemische Aktivität der obersten Schicht beeinflussen die Adsorption, Orientierung, Verteilung von hydrophilen/hydrophoben und ladungstragenden Anteilen des Makromoleküls [307].

Eine Tatsache ist fast allen Biomaterialien gemein: Im Kontakt mit biologischen Medien adsorbieren sie eine komplexe, unspezifische Schicht von Proteinen, die je nach Material und Bedingungen sehr verschieden ist und aus z. T. mehr als 200 Proteinen besteht. In der Natur hingegen gibt es diese unspezifischen Proteinadsorptionen nicht: Wenige spezifische Proteine werden in festgelegten Konformationen fixiert, um optimal als Signalfaktoren wirken zu können. Daher ist es eine der Aufgaben der Biomaterialentwicklung, Oberflächen so zu gestalten, dass auf ihnen Proteine kontrolliert adsorbieren, um spezifische Reaktionen der Zellen auszulösen [243]. Einen guten Überblick über die Interaktion von Proteinen mit (un)strukturierten Oberflächen bietet Mrksich [308].

Proteinadsorption, als erster Teilschritt bei der Wechselwirkung zwischen biologischem Medium und Materialoberfläche, beschränkt sich weitestgehend auf eine Monolage, sodass man bei rauen Oberflächen, aufgrund der erhöhten Oberfläche, zu einer stärkeren Proteinbelegung kommt [267; 309]. Aufgrund der hohen Bedeutung der Proteinadsorption wird der Einfluss von strukturierten Materialoberflächen auf die Adsorption in der Literatur eingehend behandelt: Bergman *et al.* zeigen, dass Albumin-Moleküle auf Gallium-Arsenid Oberflächen bevorzugt in mittels fokussiertem Ionenstrahl erzeugten Löchern mit einer Tiefe von etwa 1 nm und einem Durchmesser von 60 nm (Abstand zwischen den Löchern: 185 nm) adsorbieren [310].

Untersuchungen zur Funktionalität von Proteinen auf topographisch und chemisch strukturierten Oberflächen zeigen, dass im Falle von Fibrinogen als Modellprotein in den ersten zehn Minuten der Adsorption vor allem topographische Unterschiede, in diesem Fall Stufen von 10 nm, zu einer bevorzugten Adsorption führen, und dass Fibrinogen an diesen Stufen eine erhöhte biologische Aktivität aufweist;

erst zu einem späteren Zeitpunkt scheinen chemisch unterschiedliche Strukturen einen Einfluss auf das Adsorptionsverhalten zu haben [311].

In Bezug auf die Adsorption von Proteinen auf hydrophoben Proben lässt sich ein deutlicher Einfluss von Nanostrukturen auf die Organisation von z. B. Kollagen zeigen. Bildet Kollagen auf glatten Oberflächen eine supramolekulare Überstruktur aus, so ist dies bei Oberflächen mit 15 nm hohen runden Strukturen, die einen Durchmesser von 60 nm und einen Abstand von etwa 75 nm besitzen, nicht mehr möglich [264].

Bei der Reaktion von Zellen auf nanoskalige Strukturen kann nicht zweifelsfrei geklärt werden, ob unterschiedliches Verhalten der Zellen auf die Strukturen durch direkten Kontakt der Zellrezeptoren mit den Nanotopographie ausgelöst wird, oder ob vielmehr das unterschiedliche Adsorptionsverhalten der Proteine an den Nanostrukturen die entscheidende Rolle spielt [245].

Oftmals physisorbieren schnell Proteinteppiche auf den hergestellten Strukturen, so dass diese komplett überdeckt werden und ihr Einfluss nicht mehr untersucht werden kann. Dies mag auch eine mögliche Erklärung für viele, oft widersprüchliche, publizierte Ergebnisse sein [249].

Um sowohl die Proteinadsorption als auch zelluläre Reaktionen auf Oberflächen besser steuern zu können, werden (strukturierte) Oberflächen oftmals funktionalisiert.

5.2.5. Funktionalisierung von Oberflächen

Unter Funktionalisierung versteht man dabei das Anbinden von Molekülen mit funktionellen Gruppen auf der Materialoberfläche. Oftmals werden dabei zur Ankopplung dieser Moleküle sog. *Spacer* verwendet, die über Funktionalitäten an ihren Enden eine festere Bindung des funktionellen Moleküls an die Oberfläche ermöglichen. Bei der Funktionalisierung von Oberflächen haben nicht nur die funktionellen Gruppen einen Einfluss auf die biologischen Systeme, sondern auch die Natur des

Spacers selbst und des darunterliegenden Substrats können eine entscheidende Rolle spielen [249].

Bei der Verwendung von Silanen mit unterschiedlicher freier Oberflächenenergie, wie N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxysilan und (((Aminoethyl)amino)methyl)phenylethyl)trimethoxysilan, kann man unterschiedliches Adhäsionsverhalten von menschlichen Endothelzellen feststellen wobei, die Unterschiede dem unterschiedlichen Proteinadsorptionsverhalten zugerechnet werden [312]. Von ähnlichen Ergebnissen berichten auch McFarland *et al.*, die zeigen, dass Vitronektin bevorzugt auf mittels N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl-trimethoxysilan (EDS) hergestellten Strukturen adsorbiert. Durch Anbindung von 50 μm EDS und 100 μm Dimethyldichlorsilan (DMS) in Linienstrukturen auf Quartz können sie zeigen, dass diese bevorzugte Adsorption von Vitronektin, die auch über die Adsorption von Fibronektin dominiert, zu einer Organisation von humanen Knochenzellen (*human bone-derived cells*) auf den EDS-Streifen führt [313].

Neben den terminalen Gruppen von Silanen hat auch die Länge der C-Kette einen Einfluss auf die Biokompatibilität der Oberflächen. Untersuchungen von Jenney *et al.* zeigen, dass es bei der Verwendung von Alkylsilanen bei Kettenlängen von mehr als 14 C Atomen zu einem Absterben von Makrophagen kommt, die von kürzeren Ketten zur Differenzierung zu *foreign body giant cells* angeregt werden, wobei zu berücksichtigen ist, dass sich mit Alkylsilanen funktionalisierte Oberflächen generell durch eine geringe Biokompatibilität auszeichnen. Mögliche Erklärung für den negativen Einfluss von langen C-Ketten mag eine verminderte Adhäsion von Proteinen auf solchen Oberflächen sein [314].

Zur Funktionalisierung von Oberflächen gibt es verschiedenen Ansätze, von denen einige in der [243] entnommenen Tabelle 5.1 aufgeführt sind.

Bei der Herstellung nanoporöser Aluminiumoxidmembranen kommt es prozessbedingt zu unterschiedlichen Oberflächenladungen, die zu einer erhöhten Proteinadsorption führen. Vor allem im Anwendungsfeld der *drug delivery* ist dies nicht gewünscht, da die Membranen sonst verstopfen. Popat *et al.* schlagen daher ei-

Methode	Kommentar
Unspezifische Adsorption	Geringe Kontrolle der Proteinorientierung und -aktivität, nicht dauerhaft
Unspezifische, kovalente Immobilisierung	Geringe Kontrolle der Proteinorientierung und -aktivität
Immobilisierung auf einer Antikörperoberfläche	Bei Verwendung monoklonaler Antikörper kann Proteinorientierung kontrolliert werden.
Immobilisierung auf einer Antikörperoberfläche	Bei Verwendung monoklonaler Antikörper kann Proteinorientierung kontrolliert werden.
Histidinsequenzmarker	Histidinsequenz kann spezifisch in Proteine integriert werden, um Orientierung und Anhaftung zu kontrollieren.
Biotin/Streptavidin	Flexible Strategie, um Proteine fest an Oberflächen zu verankern, in vivo problematische Reaktion mit Streptavidin
Kristallisierte Protein-Schichten	Nur in speziellen Fällen einsetzbar
Immobilisierung auf Templatstrukturen	Zur Zeit in der Erforschung
Biomimetische Erkennungsstellen	Zur Zeit in der Erforschung
Einbau in eine unterstützte Doppellage	Als Nachahmung der Zellmembran können auch empfindliche Proteine stabilisiert werden
Nukleotide Konjugation - Hybridisierung	Zur Zeit in der Erforschung
Elektrostatische Immobilisierung	Unspezifisches Verfahren, wenn Proteine einen von 7 verschiedenen isoelektrischen Punkt besitzen und die Oberfläche geladen ist

Tabelle 5.1.: Methoden zur Immobilisierung von aktiven Biomolekülen auf Oberflächen nach [243]

ne Funktionalisierung der Al_2O_3 -Membranen mittels Polyethylenglykol (PEG) vor, von der sie zeigen, dass deutlich weniger Proteine an ihr anhaften als an unbeschichteten Membranen [315].

Einen ähnlichen Ansatz verfolgen Bhatia *et al.*, die eine Strukturierung zur Erzeugung von Oberflächen, die an spezifischen Stellen Proteinadsorption favorisieren, an anderen Stellen hingegen einer Oberflächenfunktionalisierung entgegenwirken, vorschlagen. Sie versehen Siliziumoberflächen mit einer Mercaptopropyltrimethoxysilan-Schicht, die über UV-Photolithographie an definierten Stellen oxidiert wird; an den entsprechenden Stellen lässt sich eine um 75 % bis 90 % geringere Proteinadsorption nachweisen [316].

Den Einfluss von funktionellen Gruppen auf Zellen untersuchen auch Scotchford und Mitarbeiter am Beispiel von Osteoblasten auf Goldoberflächen, die mittels Alkylthiolen funktionalisiert werden; auf Oberflächen mit Carboxylsäure-terminierten Alkylthiolen adhäreren die Zellen bis zu zehnmal häufiger als auf Oberflächen mit Methylenden [317].

Neben der traditionellen nasschemischen Funktionalisierung mittels Silanolen wird zunehmend auch die Funktionalisierung über die Gasphase untersucht. Thermische Zersetzung (bei Temperaturen von über 700°C) von 3-Aminopropyltriethoxysilan in der Gasphase führt auf Silizium- und Titanoberflächen zu Schichten, die eine intakte NH-Gruppe enthalten, die für die weitere Anbindung von Biomolekülen zur Verfügung steht [318].

Dass mittels Funktionalisierung von Titanoberflächen gezielt funktionstüchtige Proteine an der Oberfläche verankert werden können, zeigen z. B. Nanci und Mitarbeiter für alkalische Phosphatase und Albumin unter Zuhilfenahme von (3-aminopropyl)triethoxysilan [319].

Neben Orientierung und Adhäsion kann auch die Differenzierung von Zellen von der Morphologie des Trägermaterials beeinflusst werden; so berichten Cook und Mitarbeiter von einer Abhängigkeit zwischen Differenzierung von MDCK-Zellen und der Mikroporosität der Oberfläche [320].

5.3. Biokompatibilität der aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugten Schichten

Die im Rahmen dieser Dissertation erzeugten Oberflächen sollen dazu dienen Zellen, dass über die Nano- und Mikrostruktur und z. T. auch eine chemisch Oberflächenmodifikation gezielt zur Differenzierung angeregt werden. Zunächst müssen die für diesen Zweck vorgesehenen Oberflächen auf ihre Biokompatibilität hin untersucht werden. Entsprechend werden auch die mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten und in den vorangegangenen Kapiteln beschriebenen Oberflächen getestet. Vorab sollen aber einige Informationen zur Verwendung von Aluminium und Aluminiumoxiden im Bereich der Biologie zusammengefasst werden.

5.3.1. Aluminium und Aluminiumoxid in biologischen Anwendungen

Untersuchungen an Al-, V-, Nb- und Ti-Oberflächen, die von ihren natürlichen Oxiden überzogen sind, zeigen, dass bei der Kombination mehrerer dieser Metalle im Mikrometerbereich stets Aluminium das von Osteoblasten am wenigsten präferierte Material darstellt. Dies äußert sich durch eine veränderte Zellmorphologie, geringere Anlagerung von Fibronectin und humanem Serum Albumin und erhöhte IgG Konzentrationen. Hauptgrund für das unterschiedliche Verhalten der verschiedenen Metalle und ihrer Oxide scheinen unterschiedliche Ladungen zu sein [321; 322]. Ähnliches wird auch im Falle von Fibroblasten auf basischen, positiv geladenen Polymeren beobachtet [323].

Bogner *et al.* berichten hingegen von einer um 20 % erhöhten Proliferation von Caco-2 Zellen auf Aluminium im Vergleich zu Glas; bei der Untersuchung der alkalischen Phosphatase-Aktivität zeigen sich jedoch auch hier negative Einflüsse des Aluminiums [324].

Räisänen *et al.* berichten, dass Epithelzellen metallische Oberflächen gegenüber oxidischen Oberflächen, insbesondere polykristallinem Aluminiumoxid, bevorzugen. Auf Al_2O_3 adherieren die Zellen einzeln und bilden keine Inseln aus mehreren Zellen [325].

Aluminiumoxid stellt die am weitesten verbreitete bioinerte Keramik dar, sie wird vor allem für Hüft- und Knieimplantate sowie im Dentalbereich verwendet. Hauptvorteile von Aluminiumoxid sind die gute Biokompatibilität, die sich in einem dünnen, eng anliegenden fibrösen Gewebe rund um das Implantat äußert, gute Reibwerte und zufriedenstellende mechanische Eigenschaften mit Ausnahme der geringen Bruchzähigkeit. Zur Verbesserung der Bruchzähigkeit kommen heute im Dentalbereich Implantate aus einkristallinem Material zum Einsatz [13]. Die genauen Spezifikationen von Aluminiumoxid für den Einsatz als Implantatmaterial regelt ISO 6474-81. Tabelle 5.2 nach [326], [327] und ISO 6474-81 gibt einige typische Werkstoffkennwerte für als Biomaterial eingesetztes Al_2O_3 wieder.

Trotz der Sprödigkeit von Aluminiumoxid zeigen Langzeitstudien bezüglich des Einsatzes in Hüftgelenken deutlich bessere Verschleißigenschaften als bei zum Ersatz des Al_2O_3 eingesetztem Yttriumoxid-stabilisiertem Zirkonoxid [328].

Auch in bioaktivem Bioglas (hauptsächlich bestehend aus SiO_2 , Na_2O , CaO , P_2O_5 und K_2O) kommt Al_2O_3 zum Einsatz. Dabei kann über die Konzentration des Aluminiumoxids die Auflösengeschwindigkeit des Glases reguliert werden, ohne dabei die Bioaktivität zu beeinflussen [329]. Wohingegen bereits 3 Gew.% Aluminium in Silicaglas die Bildung von Hydroxyapatit auf der Knochenoberfläche und somit einen möglichen Knocheneinwachs verhindern [330]. Aus diesem Grund werden Al_2O_3 -Implantate z. T. mit Bioglasschichten überzogen [331].

Von amorphem Aluminiumoxid wird berichtet, dass seine Zellkompatibilität im Falle von Osteoblasten und Fibroblasten höher ist als die reinen Titans und z. T. sogar bioaktive Eigenschaften zeigt [14].

Neben Aluminiumoxid-Bulkmaterial kommen zunehmend auch nanoporöse Aluminiumoxidmembranen als Materialien für biologische Anwendungen zum Einsatz.

Eigenschaft	Referenz [326] und Referenz [327]	ISO 6474-81
Al_2O_3 [gew.%]	>99,8	$\geq 99,5$
Dichte $[g/cm^3]$	>3,93	$\geq 3,90$
Durchschnittliche Korngröße $[\mu m]$	3-6	<7
Oberflächenrauigkeit R_a $[\mu m]$	0,02	
Vickershärte HV	2300	> 2000
Druckfestigkeit [MPa]	4500	
Biegesteifigkeit [MPa]	550	400
Elastizitätsmodul [GPa]	380	
Bruchzähigkeit K_{IC} $[MPa\ m^{1/2}]$	5-6	

Tabelle 5.2.: Physikalische Eigenschaften von Al_2O_3 Biokeramiken nach [326], [327] und ISO 6474-81

Swan und Mitarbeiter verwenden anodisch erzeugte Membranen mit Porendurchmessern von 30 nm bis 80 nm als Material zur Osteoblasten-Kultur und zeigen, dass die Zellen einen normalen Phenotyp und eine normale Morphologie aufweisen und ihre Aktivität auch in die nanoskaligen Poren ausdehnen [332]. Von entsprechenden Ergebnissen berichten auch Walpole *et al.* für Versuche mit gezielt erzeugten Nanostrukturen, welche durch Anodisieren einer auf Titanimplantaten aufgebrachtten Aluminiumschicht erzeugt werden; auch hier kann Verankern der Osteoblasten durch Filopodiae in den Poren nachgewiesen werden [333]. Zur Verbesserung der Biokompatibilität von aluminiumoxidbeschichteten Implantaten wird in der Literatur die Erzeugung von Al_2O_3 -Calciumphosphat-Nanokompositen vorgeschlagen, wobei die durch Anodisierung erzeugten nanoporösen Al_2O_3 -Membranen in einem zweiten, hydrothermalen Prozessschritt mit Calciumphosphat-Phasen gefüllt werden [334].

Polymorphonukleare Leukozyten, die als erster Zelltyp nach Einsetzen eines Implantats auf demselben vorzufinden sind, zeigen stark porengrößenabhängiges Verhalten, wenn sie auf nanoporösem Aluminiumoxid kultiviert werden. Beim Vergleich von Al_2O_3 -Oberflächen mit Poren von 20 nm und 200 nm zeigen die Leukozyten auf den kleineren Poren eine deutlich verstärkte Aktivität, aber auch verstärktes Absterben. Gründe für den Unterschied mögen in der Aktivierung ver-

schiedener Membranrezeptoren oder Signalwege, vielleicht aber auch in einer unterschiedlichen Proteinadsorption vor der Zelladhäsion begründet liegen. Möglicherweise spielt auch die höhere Flächendichte von Aluminiumoxidstegen (75% bei den 20 nm-Poren im Vergleich zu 15% bei den 200 nm-Poren) eine entscheidende Rolle [335]. Webster und Mitarbeiter untersuchen den Einfluss von Korngröße und Phase des verwendeten Aluminiumoxids auf Osteoblasten, sie stellen dabei fest, dass nanokristallines Al_2O_3 (Korngröße ca. 23 nm) und die Verwendung von $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ oder Boehmit zu einer verstärkten Zellantwort führen [296; 297].

Nishio und Mitarbeiter zeigen, dass bei Kompositmaterialien, welche aus einer Bisphenol-a-glycidylmethacrylatmatrix und Aluminiumoxidmikropulvern bestehen, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu einer deutlich höheren Differenzierung von Osteoblasten führt als die Verwendung der α -Phase [336].

Bei der Untersuchung der Biokompatibilität von Abriebpartikeln aus Hüftimplantaten zeigt sich, dass diese im Falle von Aluminiumoxid von Makrophagen besser aufgenommen werden als bei anderen typischen Implantatmaterialien, ohne dabei schädlich zu sein [337]. Weiterhin rufen Al_2O_3 -Partikel im Gegensatz zu anderen Implantatmaterialien keine Lymphozyten-Reaktion hervor [338].

Neben den Vorzügen von Aluminium- und Aluminiumoxidmaterialien finden sich in der Literatur aber auch einige Berichte über negative oder gar toxische Eigenschaften solcher Materialien.

Aluminium hat beim Knochenwachstum einen inhibitorischen Effekt auf die Knochenmineralisation. Bellows *et al.* zeigen, dass Al^{3+} einen Einfluss auf die Differenzierung von Knochenvorläuferzellen hat: Mit zunehmender Konzentration wird die Differenzierung beschleunigt, es kommt jedoch nicht zu einer erhöhten Differenzierung. Bei längerer Kultur konnten dabei, wie auch in andern Studien, zytotoxische Reaktionen nachgewiesen werden [339].

Im Knochen sind im Zytoplasma Al^{3+} -Konzentrationen von 0,37 μM typisch [339].

Yang und Mitarbeiter ziehen zur Untersuchung der Toxizität von Aluminiumoxid-Nanopartikeln Untersuchungen bezüglich der Phytotoxizität heran. Sie untersuchen den Einfluss von Partikeln mit einem Durchmesser von 13 nm (Aggregatdurchmesser: 200 nm) auf *Zea mays* (Mais), *Cucumis sativus* (Gurke), *Glycine max* (Sojabohne), *Brassica oleracea* (Kohl) und *Daucus carota* (Karotte) und können dabei nachweisen, dass nicht primär der geringe Durchmesser der Partikel zu einer erhöhten Phytotoxizität führt, sondern vor allem die vergrößerte Oberfläche einen negativen Einfluss besitzt; maskiert man die freien Hydroxylgruppen der Partikel, so lässt sich die Phytotoxizität deutlich senken [340].

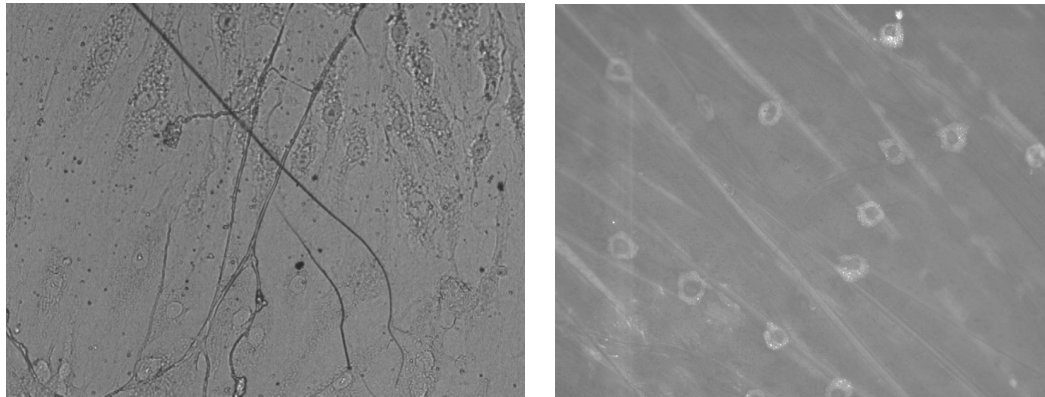
Auch im Bereich von Immunoassays kommen Aluminiumoxidmaterialien zum Einsatz. So berichten Jiang *et al.* über die Herstellung von kapazitiven Immunoassays zur Detektion von Leberfibrose mittels sehr dünnen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Gel-Schichten, bei denen dem zur Herstellung verwendeten $(\text{Al}^i\text{PrO})_3$ -Sol hIgG-Antikörper zugesetzt werden [341]. Auf einem ähnlichen Prinzip beruhen Tyrosinase-Biosensoren, die zur Detektion von Phenolen eingesetzt werden. Durch Zusatz von Tyrosinase zum $(\text{Al}^i\text{PrO})_3$ -Sol werden dünne Schichten erzeugt, die aufgrund ihrer hohen Porosität eine sehr gute sensorische Aktivität zeigen. [342]

Ausgehend von den überwiegend positiven Angaben zur Biokompatibilität von Aluminiumoxidmaterialien, stellen die CVD-Schichten des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ interessante Kandidaten für den Einsatz als Beschichtungsmaterial für biologische Anwendungen dar.

5.3.2. Vorversuche zur Überprüfung der Biokompatibilität der aus $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugten Schichten

Erste Versuche mit Endothelzellen in Zusammenarbeit mit Dr. M. Oberringer (Molekularbiologisches Forschungslabor der Abteilung für Unfall-, Hand- und Wiederherstellungschirurgie der Universitätskliniken des Saarlandes) zeigen, wie in Abbil-

Abbildung 5.2 zu erkennen, dass sowohl auf den metastabilen HAIO-Schichten als auch auf den nanostrukturierten $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten Zellen kultiviert werden können.



(a) HAIO auf Edelstahl

(b) $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ auf Edelstahl

Abbildung 5.2.: Lichtmikroskopische Aufnahmen von humanen Endothelzellen auf einer HAIO und einer $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht

Ähnliche Ergebnisse zeigen auch Versuche mit als robust geltenden humanen, primären Monocyten, die in Zusammenarbeit mit Dr. A. Schütze (AK Prof. Dr. A. Meyerhans, Institut für Medizinische Mikrobiologie und Hygiene, Universitätskliniken des Saarlandes) neben weiteren Versuchen mit humanen Fibroblasten, durchgeführt wurden. Abbildung 5.3 zeigt entsprechende fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen der Monocyten nach DAPI-Färbung (4',6-Diamidino-2-Phenylindol) der Zellkerne.

Ausgehend von der prinzipiellen Eignung sowohl der HAIO- als auch der $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen als Substrate für die Zellkultur, die in Kooperation mit Prof. Dr. C. Leclerc (Institut Pasteur, Paris) für HAIO-Oberflächen auch bei Mäuse-Fibroblasten nachgewiesen wurde, werden diese im weiteren genauer auf ihren Einfluss bei der Kultur von normalen humanen dermalen Fibroblasten (NHDF) hin untersucht. Im folgenden sollen die Vorteile dieses Zellmodells kurz zusammengefasst werden, bevor im Anschluss licht- und rasterelektronenmikroskopische Ergebnisse der Zellkultur auf den CVD-Oberflächen vorgestellt werden.

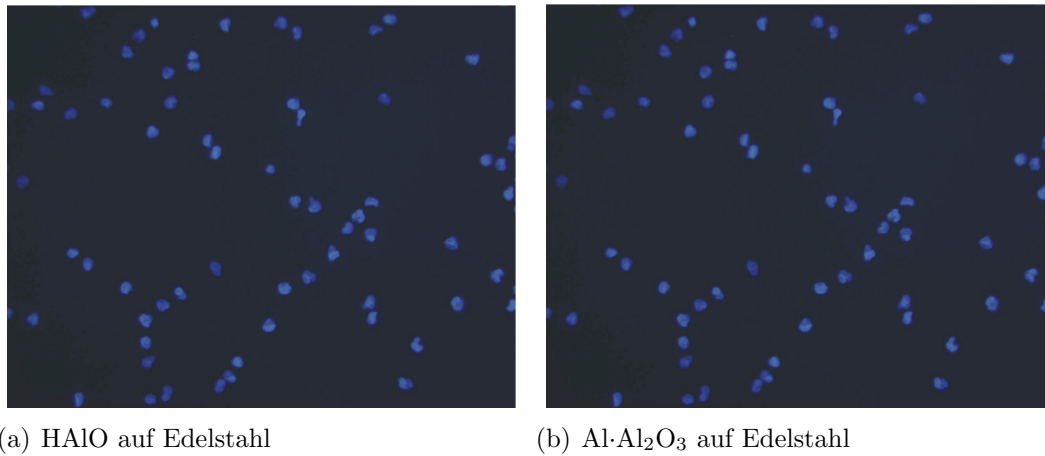


Abbildung 5.3.: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von humanen, primären Monocyten auf einer HAIO und einer Al·Al₂O₃-Schicht (Kernfärbung mit 4',6-Diamidino-2-Phenylindol (DAPI))

5.3.3. Normale humane dermale Fibroblasten (NHDF) als Zellmodell für Differenzierungsversuche

Bei normalen humanen dermalen Fibroblasten handelt es sich um robuste Bindegewebszellen, die einfach kultiviert werden können, die nach Trypsinierung rasch adherieren, die einfach charakterisiert werden können und die das Potential zur Differenzierung besitzen. Fibroblasten und insbesondere zu sog. Myofibroblasten differenzierte Fibroblasten übernehmen wichtige Funktionen bei der Wundheilung. Myofibroblasten zeichnen sich dabei durch die Ausprägung von sog. *smooth-muscle*-artigen Strukturen aus. Man kann zeigen, dass die Expression von α -*smooth-muscle*-Aktin und Kollagen Typ I in diesen Zellen vom *transforming growth factor* $\beta 1$ (TGF- $\beta 1$) reguliert wird [343]. Weiterhin ist bekannt, dass die Differenzierung von Fibroblasten zu Myofibroblasten bzw. Proto-Myofibroblasten *in vivo* von mechanischen Spannungen ausgelöst wird [344]. Die Differenzierung von Proto-Myofibroblasten zu differenzierten Myofibroblasten, welche α -*smooth-muscle*-Aktin-Fasern ausbilden, wird hauptsächlich von TGF- $\beta 1$ beeinflusst [345]. Der Nachweis von α -*smooth-muscle*-Aktin-Fasern gilt dementsprechend als eindeutiges Anzeichen für die erfolgreiche Differenzierung von Fibroblasten zu Myo-

fibroblasten [346]. Der Nachweis des α -smooth-muscle-Aktins kann dabei über Immunfluoreszenz-Färbung [347], SDS-PAGE oder Western-Blot erfolgen. Einen guten Überblick über Myofibroblasten bietet der Übersichtsartikel von Tomasek und Mitarbeitern [348], dem auch das in Abbildung 5.4 gezeigte Schema bezüglich der Differenzierung von Fibroblasten über Proto-Myofibroblasten zu differenzierten Fibroblasten entnommen ist.

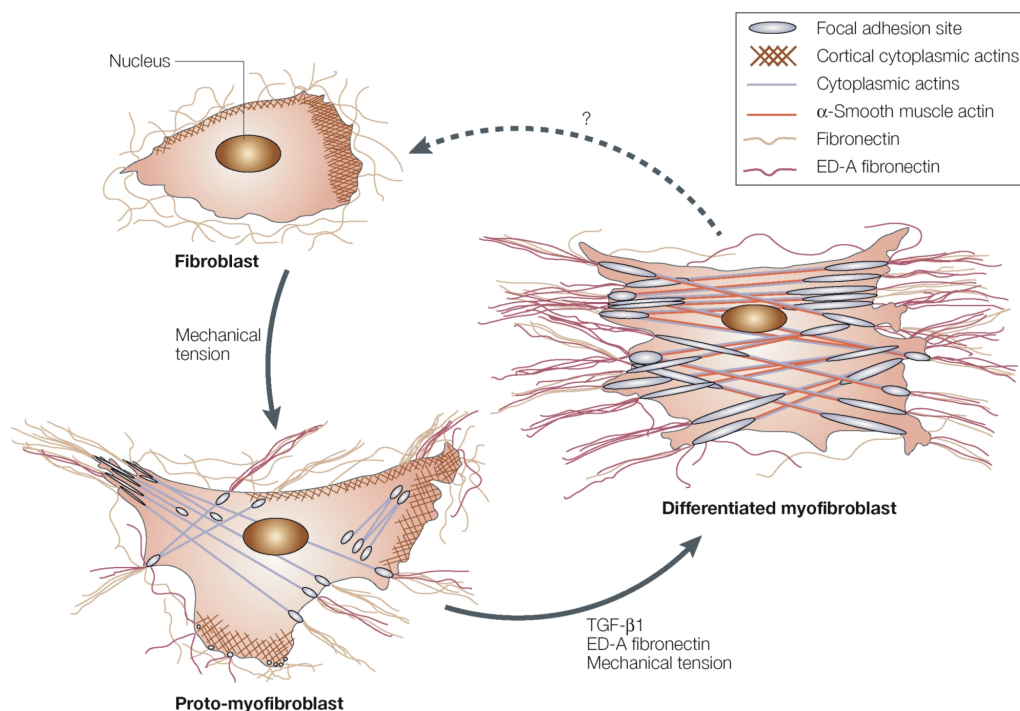


Abbildung 5.4.: Schematische Darstellung der zweistufigen Differenzierung von Fibroblasten zu Myofibroblasten (nach [348]).

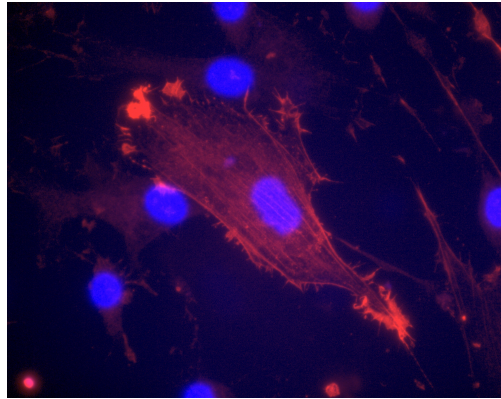
Im Folgenden werden nun die Ergebnisse, die in Zusammenarbeit mit Dr. W. Metzger (Molekularbiologisches Forschungslabor der Abteilung für Unfall-, Hand- und Wiederherstellungschirurgie der Universitätskliniken des Saarlandes) mit NHDFs auf den mittels chemischer Gasphasenabscheidung hergestellten Oberflächen zusammengefasst.

5.3.4. Zellkulturversuche mit Fibroblasten

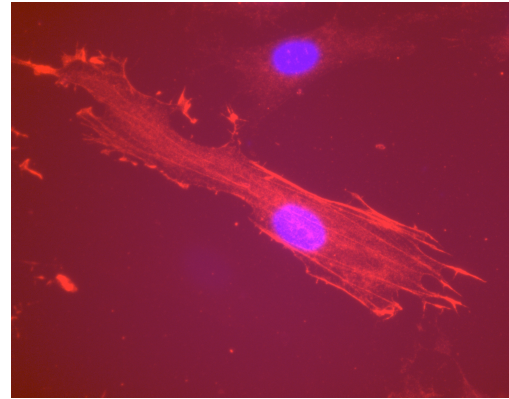
Zunächst werden zu diesem Zweck auf mit HAIO ($T_{\text{Substrat}}=310\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, $t=120\text{ min}$) bzw. $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ($T_{\text{Substrat}}=550\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, $t=30\text{ min}$) beschichteten Siliziumwafern Fibroblasten ausgesät (63 Zellen/mm^2). Nach fünf Tagen Kultur werden sie fixiert und das α -smooth-muscle-Aktin sowie der Zellkern angefärbt und mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Abbildung 5.5 zeigt entsprechende Aufnahmen von Zellen auf HAIO, $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ und - zur Kontrolle - auf unbeschichtetem Silizium.

Bereits diese fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen lassen erkennen, dass sich das Verhalten von Zellen auf HAIO- und Silizium-Oberflächen auf der einen Seite und das von solchen auf Nanodrahtoberflächen grundlegend unterscheidet. Auf HAIO und Silizium erkennt man anhand der gefärbten Zellkerne eine zufriedenstellende Besiedlung der Oberfläche mit Zellen (Abb. 5.5(a) und 5.5(e)) sowie die Ausprägung des für differenzierte Myofibroblasten typischen α -smooth-muscle-Aktin-Skeletts (Abb. 5.5(b) und 5.5(f)). Die Aufnahmen von Zellen auf der nanostrukturierten $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositoberfläche belegen eine deutlich geringere Besiedlung (Abb. 5.5(c)) und bei wenigen Zellen die Ausprägung von α -smooth-muscle-Aktin-Fasern, die jedoch in einer untypischen Anordnung in der Zelle vorliegen. Ein quantitative Auswertung der fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen verdeutlicht dies weiter, wie die Graphen in Abbildung 5.6 zeigen.

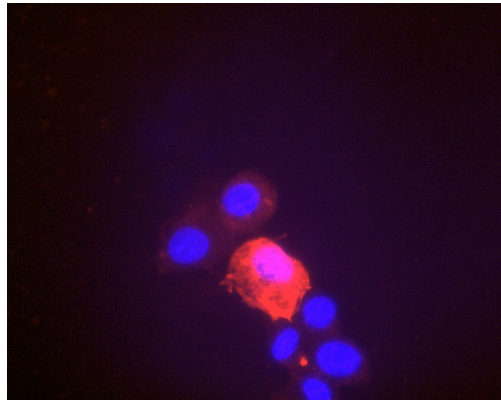
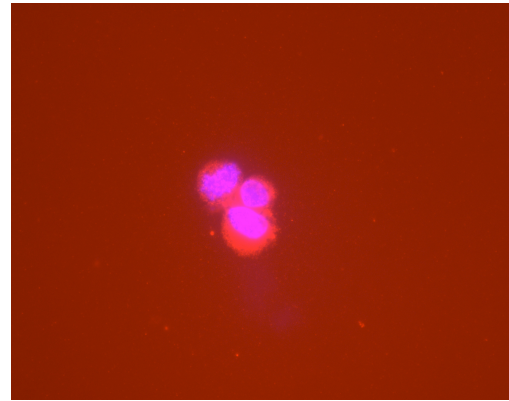
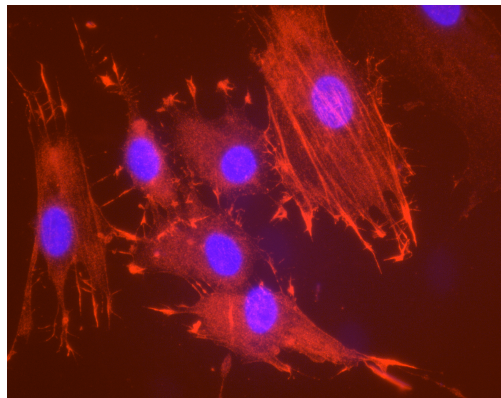
HAIO und Silizium zeigen Zelldichten in der gleichen Größenordnung (im Rahmen eines weiteren Versuchs wurden nahezu identische Zelldichten gemessen), wohingegen nanostrukturierte $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Oberflächen zu sehr geringen Zelldichten führen und somit, zumindest unter den verwendeten Kulturbedingungen und für Fibroblasten, als nicht biokompatibel angesehen werden müssen. HAIO zeigt im Vergleich zur Siliziumreferenz eine akzeptable Biokompatibilität. Zu beachten ist, dass bei HAIO nur etwas mehr als halb so viele Fibroblasten zu Myofibroblasten differenzieren wie auf unbeschichteten Siliziumoberflächen.



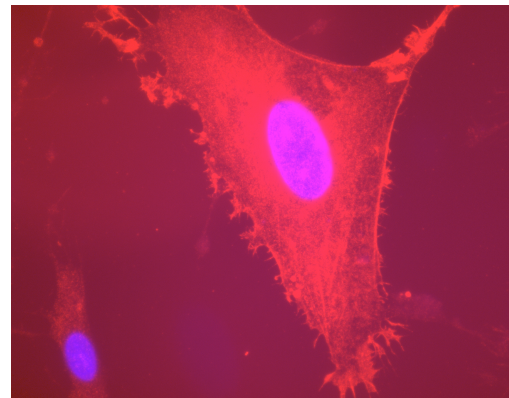
(a) HAIO auf Silizium



(b) HAIO auf Silizium

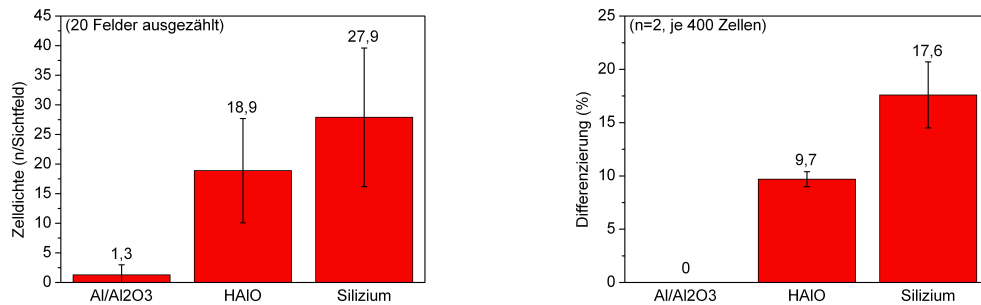
(c) Al·Al₂O₃ auf Silizium(d) Al·Al₂O₃ auf Silizium

(e) Silizium



(f) Silizium

Abbildung 5.5.: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf einer HAIO- und einer Al·Al₂O₃-Schicht sowie einem unbeschichteten Siliziumwafer (Blau: mittels DAPI gefärbter Zellkern, Rot: mittels Immunfluoreszenzfärbung gefärbte α -smooth-muscle-Aktin-Fasern)



(a) Zelldichte

(b) Differenzierung

Abbildung 5.6.: Quantitative Auswertung von fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf HAIO- und Al·Al₂O₃-Schichten sowie unbeschichteten Siliziumwafern: Zelldichte und Anteil differenzierter Zellen

Ausgehend von diesen Ergebnissen kann man festhalten, dass sich HAIO-Schichten als Substrate für die Zellkultur eignen, wobei die geringere Differenzierungsrate gegebenenfalls sogar als Vorteil anzusehen ist, da somit gezielter der Einfluss von in einem zweiten Schritt aufgebracht chemischen oder topographischen Strukturen auf die Differenzierung der Fibroblasten untersucht werden kann. Als mögliche Strukturierung wäre dabei die in Kapitel 4 bereits näher beschriebenen Laser-Interferenz-Strukturierung in Betracht zu ziehen; vor allem vor dem Hintergrund des von Li *et al.* [275] und Yu *et al.* [276] beschriebenen Effekts von entsprechend erzeugten Linienstrukturen auf Polymeren bei der Zellkultur. Weiterhin ist eine Anbindung von TGF- β 1 vorstellbar.

Bezüglich der Al·Al₂O₃-Nanodrahtoberflächen bleibt zunächst festzuhalten, dass sie sich, entgegen den in den Vorversuchen erzielten Ergebnissen für andere Zelltypen, in der vorliegenden Form nicht als Oberflächen für die Kultur von humanen Fibroblasten eignen. Bei den oben beschriebenen Oberflächen handelt es sich um solche, die überwiegend aus einzelnen, nur wenig verzweigten Nanostrukturen bestehen. Um zu überprüfen, ob es bei den stark verzweigten, mehrere Mikrometer großen Strukturen, wie sie in Kapitel 3 beschrieben sind, zu ähnlich schlechter Zellverträglichkeit kommt, werden auch diese wie oben beschrieben geprüft. Abbildung 5.7 zeigt entsprechende fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen.

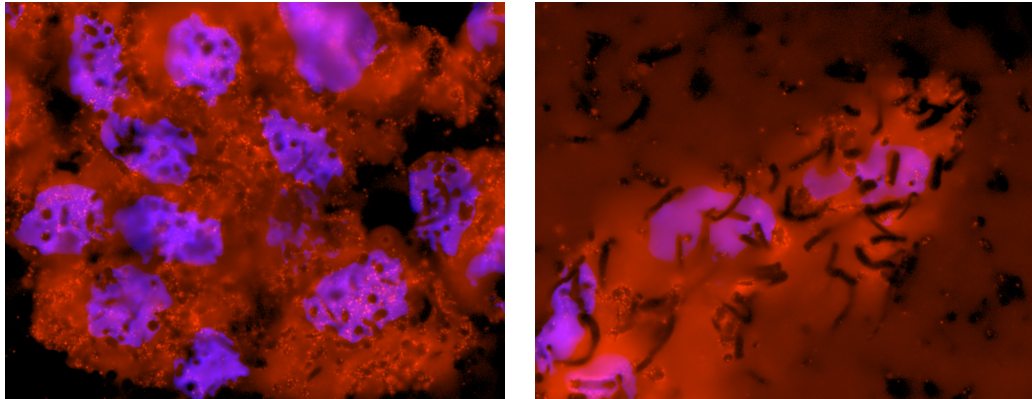
(a) $Al \cdot Al_2O_3$ auf Silizium(b) $Al \cdot Al_2O_3$ auf Silizium

Abbildung 5.7.: Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf einer mikrostrukturierten $Al \cdot Al_2O_3$ -Schicht (Blau: mittels DAPI gefärbter Zellkern, Rot: mittels Immunofluoreszenzfärbung gefärbte α -smooth-muscle-Aktin-Fasern)

Eine quantitative Auswertung des Versuches ergibt auch für die mikrostrukturierten $Al \cdot Al_2O_3$ -Oberflächen eine unzureichende Biokompatibilität. Außerdem zeigt sich beim Durchfahren verschiedener Brennweiten des Fluoreszenzmikroskops, dass sich die in den Bildern als schwarze Linien zu erkennenden $Al \cdot Al_2O_3$ -Mikrostrukturen über die gesamte Höhe der Zellen erstrecken und man möglicherweise davon ausgehen muss, dass die Strukturen die Zellmembran durchdringen und die Zelle somit "aufspießen".

Um ein besseres Verständnis für die schlechte Zellverträglichkeit der $Al \cdot Al_2O_3$ -Strukturen zu erhalten, soll in einem weiteren Schritt untersucht werden, ob die nanoskalige Topographie oder die Oberflächenchemie zur geringen Proliferation von Fibroblasten führen. Aus diesem Grund werden möglichst unverzweigte Nanostrukturen auf Glas erzeugt und ihre Oberflächenchemie z. T. mittels anschließender Funktionalisierung (Aminopropyl-Triethoxy-silan) maskiert. Da die dünne Beschichtung auf den Glasoberflächen eine Beobachtung im Durchlichtmikroskop während der Zellkultur erlaubt, werden entsprechende Bilder aufgenommen, um die Biokompatibilität der Oberflächen zu überprüfen; Abbildung 5.8 zeigt entsprechende Aufnahmen, wobei zum Vergleich jeweils ein Bild einer im selben Versuch mitgeführten Glasoberfläche gezeigt wird.

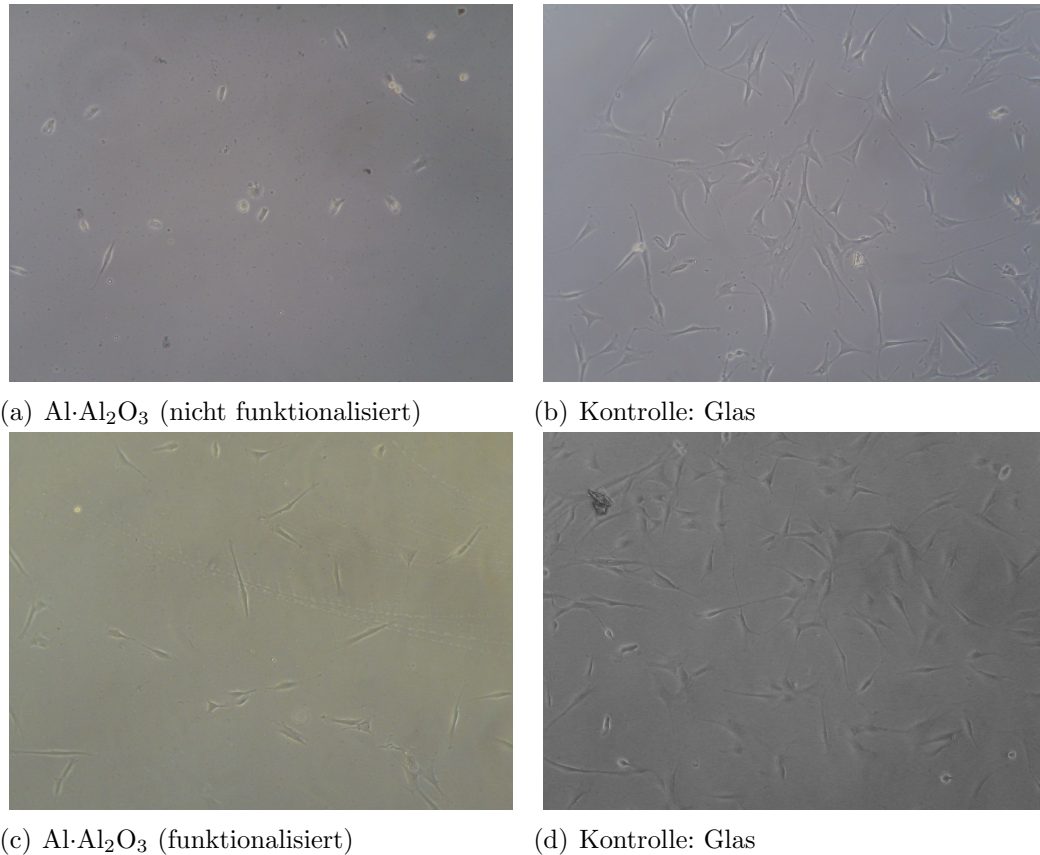


Abbildung 5.8.: Durchlichtmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf $Al \cdot Al_2O_3$ -Schichten: Einfluss der Funktionalisierung mit Aminopropyl-Trimethoxysilan (Kontrolle: NHDF auf Glasoberflächen)

Wie zu erwarten kommt es bei Zellkultur auf nicht funktionalisierten $Al \cdot Al_2O_3$ -Oberflächen zu einer deutlichen Veränderung der Zellen; diese kugeln sich ab und weisen nicht die für Fibroblasten bzw. Myofibroblasten typische Form, wie sie beispielhaft in Abbildung 5.8(b) bei Kultur auf Glas zu erkennen ist, auf. Verwendet man hingegen Nanodrahtstrukturen, die nach der Herstellung mittels chemischer Gasphasenabscheidung nasschemisch funktionalisiert wurden, so ist im Vergleich zur Glasreferenz lediglich eine etwas geringere Zelldichte zu beobachten; die Fibroblasten behalten jedoch ihre typische Form (siehe Abbildungen 5.8(c) und 5.8(d)).

Um auszuschließen, dass die höhere Biokompatibilität durch eine Veränderung der Topographie bei der Funktionalisierung hervorgerufen wird, werden die Oberflächen vor und nach der Funktionalisierung rasterelektronenmikroskopisch unter-

sucht. Abbildung 5.9 zeigt den Vergleich zwischen einer Oberfläche vor und nach der Funktionalisierung.

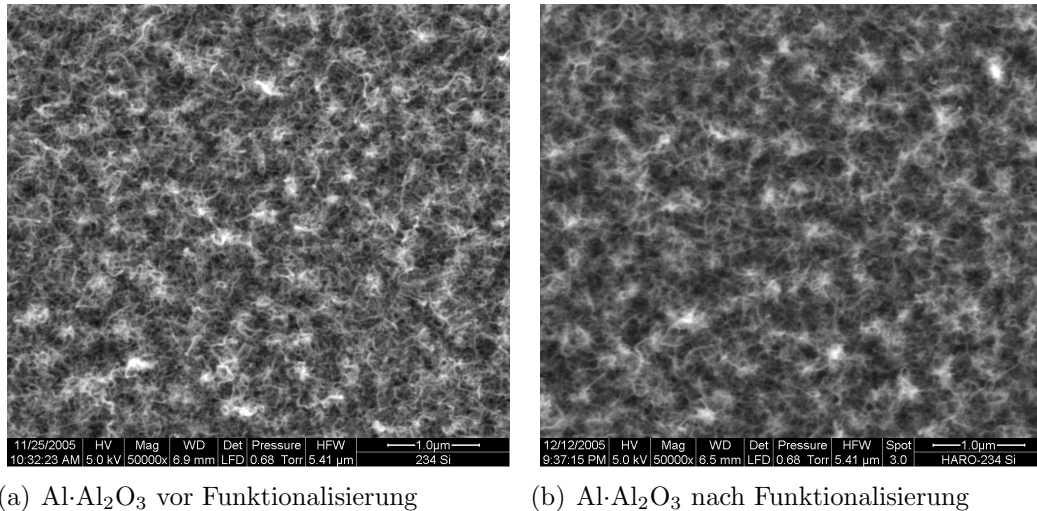


Abbildung 5.9.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Al-Al₂O₃-Schicht ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, $t=10\text{ min}$) auf Glas vor und nach der Funktionalisierung mit Aminopropyl-Trimethoxysilan

Wie leicht erkennen ist, bleibt die fadenartige, nanoskalige Topographie von der Funktionalisierung weitgehend unbeeinflusst. In Kombination mit den beschriebenen lichtmikroskopischen Ergebnissen muß man also davon ausgehen, dass nicht die Morphologie der Oberfläche, sondern die Oberflächenchemie der Al-Al₂O₃-Nanostrukturen zur schlechten Biokompatibilität führt; dies verwundert vor dem Hintergrund der in der Literatur angegebenen guten biologischen Eignung von Aluminiumoxidmaterialien.

Zur näheren Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Nanostrukturen und Zellen werden, nach Präparation, rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen durchgeführt. Abbildung 5.10 zeigt Aufnahmen in verschiedenen Vergrößerungen, die im *Low-Vacuum*-Modus aufgenommen wurden.

Vor allem die Aufnahmen bei höheren Vergrößerungen (siehe Abbildungen 5.10(c) und 5.10(d)) zeigen, dass die Zelle mit ihren Filopodiae direkten Kontakt zu den Nanostrukturen aufnimmt. Dieses Verhalten ähnelt dem in [299] für die Wechselwirkung von Zellen mit Kohlenstoffnanoröhren beschriebenen. Um sicher-

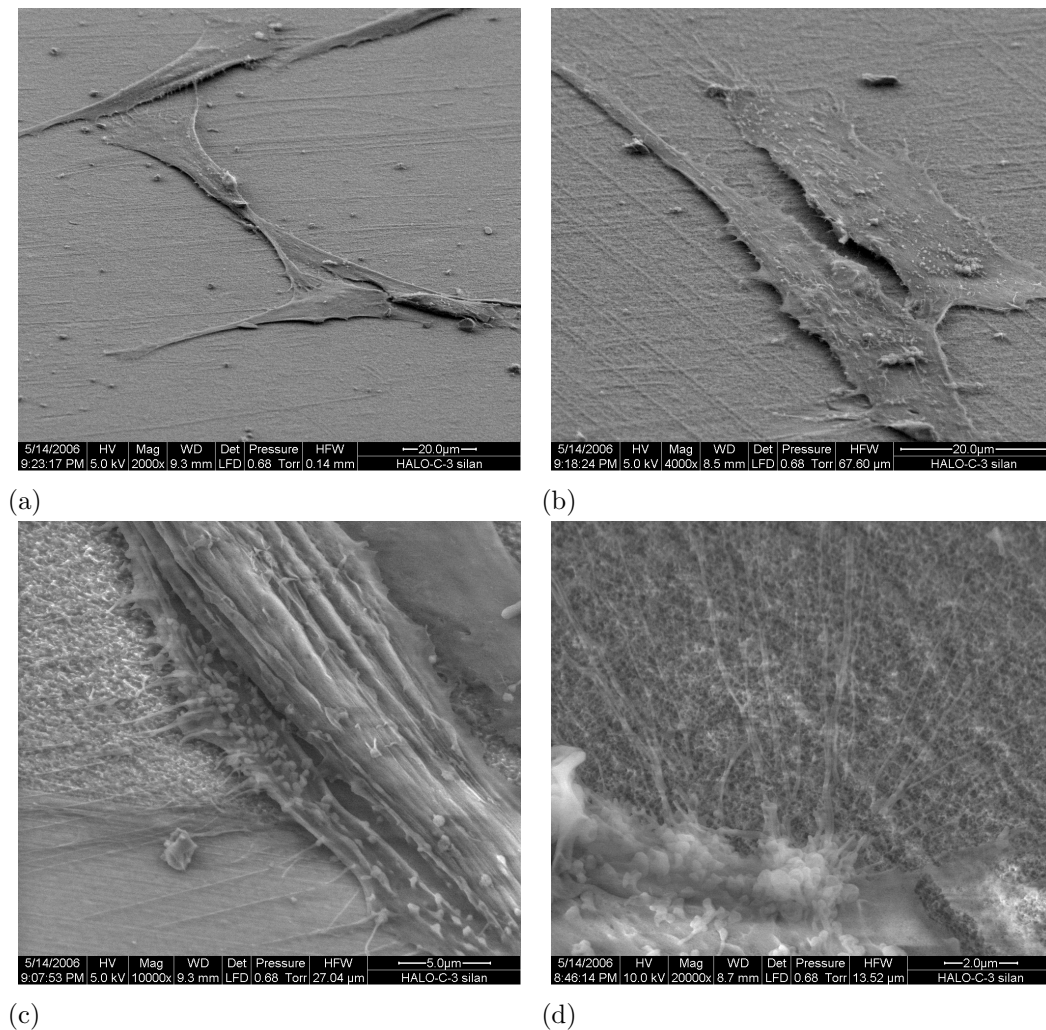


Abbildung 5.10.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf funktionalisierten Al-Al₂O₃-Schichten

zustellen, dass es sich bei den feinen Strukturen tatsächlich um zelluläre Strukturen und nicht um Artefakte der Präparation handelt, werden weitere Proben im sog. *Environmental Scanning Electron Microscopy*-Modus, kurz ESEM-Modus, aufgenommen, bei dem die Zellen aufgrund eines höheren Kammerdrucks vor der elektronenmikroskopischen Untersuchung nicht getrocknet werden müssen. Durch das Vermeiden der Trocknung behalten die Zellen weitestgehend ihre ursprüngliche Form und verlieren nicht an Volumen. Abbildung 5.11 zeigt entsprechende Aufnahmen.

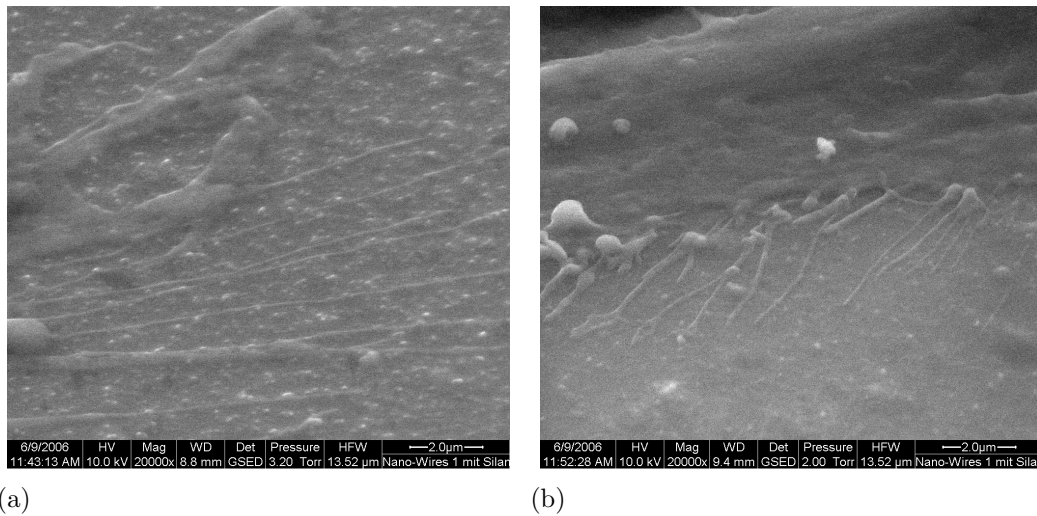


Abbildung 5.11.: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (ESEM) von NHDF auf funktionalisierten $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten

Auch auf diesen Aufnahmen sind die Filopodiae deutlich zu erkennen, so dass tatsächlich davon ausgehen muss, dass die Fibroblasten über diese Fortsätze Kontakt zur nanostrukturierten Oberfläche der funktionalisierten $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -CVD-Schichten aufnehmen.

Als Fortführung der beschriebenen Versuche soll der Einfluss der beschriebenen funktionalisierten Oberflächen auf die Differenzierung der Fibroblasten zu Myofibroblasten untersucht werden. Weiterhin bietet die Funktionalisierung mit einem Aminosilan wie APTMS die Möglichkeit einer weiteren Funktionalisierung z. B. über eine gezielte Anbindung von Wachstumsfaktoren wie $\text{TGF-}\beta 1$. Entsprechende Untersuchungen zur Funktionalisierung von funktionalisierten Glasoberflächen werden zur Zeit von Dr. W. Metzger durchgeführt. Die Kombination von chemischer Zusammensetzung und topographischer Nanostruktur stellt einen wichtigen Schritt in Richtung der Erzeugung von künstlichen Oberflächen zur gezielten Steuerung von Zelldifferenzierung dar.

6. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, mikro- und nanostrukturierte Oberflächen mittels chemischer Gasphasenabscheidung des *Single-Source*-Precursors *Tert*-butoxyalan ($[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$) für den Einsatz in der Nanobiotechnologie zu entwickeln. Die Oberflächen sollen dazu genutzt werden, die in der Natur über Zell-Zell- und Zell-Oberflächenkontakte induzierte Zelldifferenzierung, künstlich nachzuahmen.

In einem ersten Schritt wird dazu die innere Struktur der metastabilen Niedrigtemperaturphase HAIO , die durch Zersetzung von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ bei Substrattemperaturen unter 450°C in einem *Cold-Wall*-CVD-Reaktor entsteht, eingehender untersucht. Mittels polarisations- und winkelabhängiger Infrarotspektroskopie und zugehöriger Spektrensimulation wird dabei überprüft, ob sich Hinweise für Schichtstrukturen mit verbrückenden oder terminalen hydridischen Wasserstoffen, ähnlich der Struktur kristallinen ClAlOs , finden lassen. Aus experimentell erhaltenen Spektren werden hierzu durch spektrale Rückrechnung mittels der Oszillatormodell-Parameterfit-Technik komplexe optische Funktionen bestimmt, die wiederum dazu dienen, mittels spektraler Vorwärtsrechnung Spektren beliebiger Polarisationszustände, Einfallswinkel und Schichtdicken zu berechnen. Die verwendete Technik kann das makroskopische Vorhandensein einer der beiden Schichtstrukturen jedoch weder widerlegen noch bestätigen. Wohl aber lässt das Verfahren vermuten, dass eine Absorptionsbande im Bereich von 1000 cm^{-1} , die in den IR-Spektren zahlreicher mittels CVD hergestellter Metall-Oxid-Schichten auftritt und sich bisher nicht überzeugend zuordnen ließ, Oberflächenschwingungsmoden der Metall-Sauerstoff-Bindungen an der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat zugeordnet werden kann. Weiterhin zeigen die Berechnungen, dass sich im Bereich der Grenzfläche zum

Substrat ein geringerer Anteil an hydridischem Wasserstoff befindet. Zusätzlich bestätigen die Spektrenrechnungen die bereits aus Vorarbeiten bekannte Abnahme des Gehalts an hydridischen Wasserstoff bei steigenden Substrattemperaturen. Möglicherweise kann dieses Verfahren in der Zukunft die bisherigen, titrimetrisch erhaltenen quantitativen Aussagen zum Wasserstoffgehalt stützen.

Neben der Niedrigtemperaturphase HAIO lassen sich mittels Zersetzung von *Tert*-butoxyalan an Substraten mit Temperaturen von mehr als $450\text{ }^\circ\text{C}$ unter Wasserstofffreisetzung auch $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositmaterialien herstellen. Im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Kompositen mit halbkugelförmiger, fraktaler Morphologie aus metallischen Aluminium in einer Aluminiumoxidmatrix, die z. T. auch aus kristallinem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besteht, werden in dieser Dissertation die Möglichkeiten, eindimensionale $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Strukturen zu erzeugen, erforscht. Im Gegensatz zu dem aus der Literatur bekannten *Vapor-Liquid-Solid*-Mechanismus bietet $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ die Möglichkeit, ohne Verwendung von Edelmetallkatalysatoren auf leitenden, halbleitenden und isolierenden Substraten verzweigte und unverzweigte Nanodrähte mit einem Durchmesser im Bereich von 20 bis 30 nm zu erzeugen. Die entstehende Morphologie lässt sich dabei maßgeblich durch die Wahl des Precursorflusses und der Abscheidedauer beeinflussen. Bei höherem Precursorfluss, d. h. einer Precursorvorlagentemperatur von $25\text{ }^\circ\text{C}$ und längeren Prozessdauern (mehr als 5 Minuten), kommt es verstärkt zur Ausbildung von verzweigten Nanostrukturen, wohingegen bei geringerem Precursorfluss, d. h. einer Precursorvorlagentemperatur von $0\text{ }^\circ\text{C}$, unverzweigte Nanodrähte entstehen, unabhängig von der Beschichtungsdauer. Mögliche Ursache für diese Unterschiede liegen in veränderten Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeiten. Je nach Beschichtungsdauer können im ersten Fall durch "Verwachsungen" der verzweigten Nanostrukturen korallenartige Überstrukturen im Mikrometerbereich entstehen. Neben der Precursorvorlagentemperatur und der Abscheidungsdauer ist auch ein Einfluss der Substrattemperatur auf die entstehende Morphologie zu erwarten. Entsprechende Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Dissertation nicht durchgeführt und

sollten in zukünftige Arbeiten einbezogen werden. Bei Unstabilitäten in der Prozessführung, insbesondere bei der Kontrolle der Precursorvorlagentemperatur und der Substrattemperatur, kann es zur Entstehung von sog. binären Mikro-Nano-Strukturen kommen, die dem Aufbau von superhydrophoben Blattoberflächen von Pflanzen wie der Lotusblume ähneln. Sie bestehen aus erhabenen Mikronoppen zwischen denen sich eine ebener "Nanodrahtteppich" befindet; die Noppen bestehen aus agglomerierten Nanodrähten und auch auf ihrer Oberfläche besitzen sie eine entsprechende Struktur. Neben einer semiquantitativen Auswertung von rasterkraftmikroskopischen Untersuchungen mittels Minkowski-Analyse werden diese binären Mikro-Nano-Strukturen auf ihr Benetzungsverhalten gegenüber Wasser untersucht. Entsprechende Kontaktwinkelmessungen belegen, dass die Oberflächen an einigen Stellen Kontaktwinkel im Bereich über 160° bei Hysteresen von unter 5° besitzen und somit tatsächlich superhydrophobe Eigenschaften besitzen. Dieses Verhalten lässt sich auf das sog. Cassie-Baxter- oder Fakirverhalten zurückführen, bei dem Lufteinschlüsse unter dem Flüssigkeitstropfen zu solch hohen Kontaktwinkeln führen. Der Young'sche Kontaktwinkel, der das Benetzungsverhalten für eine Ebene Fläche angibt, liegt im Falle der mittels CVD abgeschiedenen Al-Al₂O₃-Oberflächen hingegen bei weniger als 10° . Im Rahmen von zukünftigen Untersuchungen besteht daher ein hohes Interesse daran, gezielt und reproduzierbar solche binären Mikro-Nano-Strukturen erzeugen zu können, da sich für superhydrophobe Materialien ein weites Anwendungsfeld bietet.

Neben der rein morphologischen Untersuchung der eindimensionalen Nanostrukturen beschäftigt sich die vorliegende Dissertation auch mit dem inneren Aufbau dieser Strukturen. Mittels einer Kombination von Röntgendiffraktometrie, energiedispersiver Röntgenstrahlanalytik, Elektronenbeugung und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie lässt sich nachweisen, dass es sich bei Strukturen um *Core-Shell-Nanowires* handelt, die aus einem teilweise kristallinen Kern aus metallischen Aluminium bestehen, der von einer ebenfalls teilweise kristallinen Hülle aus Aluminiumoxid umgeben ist. Ob es sich bei der kristallinen oxidischen Phase um

δ - Al_2O_3 oder um einer verzerre γ -Phase handelt, kann im Rahmen dieser Arbeit nicht endgültig geklärt werden. Auch mögliche Orientierungszusammenhänge zwischen Hülle und Kern sowie der genaue Wachstumsmechanismus bedürfen weiterer Untersuchung. Weiterhin ist eine Ausdehnung der Untersuchungen auf Gallium-Galliumoxidstrukturen vorstellbar.

Neben Nanostrukturen bieten auch Mikrostrukturen das Potential, die Differenzierung von Zellen zu beeinflussen. Aus diesem Grund werden die mittels CVD hergestellten HAIO-Schichten mit der sog. Laserinterferenztechnik periodisch mikrostrukturiert. Bei dieser Strukturierung werden zwei kohärente Nd:YAG-Laserstrahlen auf der HAIO-Oberfläche zur Interferenz gebracht, was zur Entstehung eines periodischen Intensitätsmusters führt. An Orten hoher Intensität wandelt sich das metastabile HAIO unter Wasserstofffreisetzung in ein $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Kompositmaterial um. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der zugrundeliegende Umwandlungsmechanismus in Abhängigkeit von der verwendeten Fluenz mittels rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen, unterstützt durch FIB-Schnitte, untersucht; Die Laserenergie scheint demnach im Inneren der HAIO-Schicht zu einer Wasserstofffreisetzung zu führen was zu einer Aufwölbung der Schicht durch das freigesetzte Gas führt. Bei zunehmenden Laserfluenzen kann die Schicht dem sich aufbauenden Gasdruck nicht standhalten, und es kommt zu einem Aufreißen der Poren, die bei hohen Fluenzen sogar zu einem völligen Abreißen der Porenwände führen kann. Es entsteht dabei eine Oberflächenstruktur, die von auf jeder Seite von Wülsten begrenzten Gräben bestimmt ist. Im Inneren der Gräben bzw. Poren ist eine netzartige Struktur auf Nanometerskala zu erkennen. Mittels einer Kombination von Röntgendiffraktometrie, verschiedenen Elektronenbeugungsverfahren und Transmissionselektronenmikroskopie lässt sich nachweisen, dass im Bereichen hoher Laserintensität HAIO zu kristallinem γ -Aluminiumoxid und kristallinen Aluminiummetall umgewandelt wird. Alle im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Ergebnisse wurde bei Verwendung von HAIO-Schichten auf Metallsubstraten und mit einem Laserpuls (10 ns) erhalten; erste Versuche mit mehreren

Pulsen oder der Verwendung von anderen Substratmaterialien wie Silizium, zeigen, dass das Verfahren zu weiteren interessanten, von den vorgestellten Ergebnissen abweichenden Resultaten führen kann.

Abschließend werden mit den in dieser Arbeit erzeugten CVD-Schichten erste Untersuchungen zur Wechselwirkung mit Zellen durchgeführt. Um zunächst die generelle Eignung der Oberflächen für den Einsatz in biologischen Systemen zu testen, werden diese Biokompatibilitätstest unterzogen. Dabei zeigt sich zunächst, dass sowohl HAIO als auch Al·Al₂O₃-Nanodrähte bei der Verwendung von robusten Zellsorten wie Endothelzellen oder Monocyten eine ausreichende Biokompatibilität zeigen. Beim Übergang zu normalen humanen dermalen Fibroblasten, die aufgrund ihrer Fähigkeit zu Myofibroblasten zu differenzieren als Modellsystem eingesetzt werden, zeigt sich jedoch, dass die Al·Al₂O₃-Nanostrukturen, unabhängig von ihrer Morphologie, eine unzureichende Biokompatibilität besitzen, wohingegen HAIO als biokompatibel zu bezeichnen ist. Die schlechte Biokompatibilität des Al·Al₂O₃-Nanokomposits lässt sich auf eine Unverträglichkeit der Fibroblasten mit der Oberflächenchemie zurückführen, denn durch eine Funktionalisierung der Nanostrukturen mit Aminopropyl-Triethoxy-Silan lässt sich die Biokompatibilität, unter Beibehaltung der Morphologie, steigern. Untersuchungen im *Environmental Scanning Electron Microscope* belegen, dass die Fibroblasten über ihre Filopodiae direkten Kontakt zu den Nanostrukturen aufnehmen. In Fortführung der vorliegenden Arbeit sollen an den funktionalisierten Nanostrukturen Wachstumsfaktoren verankert werden, um so gezielt eine Differenzierung der Zellen auszulösen. Weiterhin sollen auch die mikrostrukturierten HAIO-Oberflächen auf ihrer Biokompatibilität hin überprüft werden und auch hier ist an einer teilweise Funktionalisierung mit Wachstumsfaktoren zu denken.

7. Experimenteller Teil

7.1. Verwendete Apparaturen, Analysemethoden und Geräte

7.1.1. Precursorsynthese

Aufgrund der hohen Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Edukte sowie des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erfolgt die Synthese und Handhabung in einer modifizierten Stock'schen Vakuumapparatur mit getrocknetem Stickstoff (Trocknung mittels Magnesiumperchlorat, Phosphorpentoxid) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss nach Standard-Schlenck-Verfahren. Das synthetisierte $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ wird unter Stickstoff aufbewahrt. Die verwendeten Lösemittel werden absolutiert (Refluxieren über eingepresstem Natriumdraht und anschließendes Überdestillieren) und anschließend über Natrium und unter Stickstoff als Inertgas aufbewahrt.

7.1.2. NMR-Spektroskopie in Lösung

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Lösungen werden mit einem AC 200F NMR-Spektrometer der Fa. Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Als Lösungsmittel dient dabei Benzol mit 5 vol%-igem Anteil an D_6 -Benzol als Locksubstanz. Als interne Standards zur Bestimmung der chemischen Verschiebung werden verwendet:

- ^1H -NMR(Meßfrequenz: 200,13 MHz): C_6D_6 : 7,15 ppm
- ^{13}C -NMR(Meßfrequenz: 50,3 MHz): C_6D_6 : 128,0 ppm

Bei den angegebenen chemischen Verschiebungen handelt es sich um δ -Werte, die in ppm angegeben sind.

7.1.3. Cold-Wall-CVD-Reaktor

Zur Erzeugung des während des CVD-Prozesses benötigten verminderten Druckes wird eine zweistufige Drehschiebervakuumpumpe der Fa. Vacuumbrand, Typ RZ-5, verwendet. Als Spül- und Schutzgas innerhalb der CVD-Anlage dient getrockneter, nachgereinigter Stickstoff (Trockenkolonnen mit Magnesiumperchlorat, Phosphor-pentoxid). Zur induktiven Erwärmung der Substrate wird ein Hochfrequenzgenerator der Fa. Linn High Term, Typ HTG 750, mit einer Aufnahmeleistung von 1100 W und einer Ausgangsleistung von bis zu 750 W und einer optimalen Arbeitsfrequenz zwischen 350 kHz und 480 kHz verwendet. Als Induktionsspule kommt ein wassergekühltes Kupferrohr zum Einsatz. Die Substrattemperatur wird mittels Ni-Cr-Ni-Mantelthermoelement gemessen und über einen mit dem Thermoelement und dem Hochfrequenzgenerator verbundenen PID-Temperaturprogrammregler 847 der Fa. Eurotherm geregelt. Sollen nicht- oder halbleitende Substrate erwärmt werden, kommt zur Einkopplung in das Hochfrequenzfeld ein Graphitblock zum Einsatz, der die Wärme auf das zu beschichtende Substrat überträgt. Näheres zur Funktionsweise des verwendeten Cold-Wall-CVD-Reaktors findet sich in [349].

7.1.4. Ellipsometrie

Zur Schichtdickenbestimmung der HAIO-Schichten auf Edelstahlsubstraten kommt ein "Multilayer Optical Spectrometric Scanner"-Ellipsometer der Fa. Sopra, Typ ESG zum Einsatz. Der verwendete Spektralbereich reicht von 300 nm bis 900 nm. Zur Bestimmung der Schichtdicke wurde ein Polynom auf Grundlage des Sellmeier-Modells verwendet.

7.1.5. FTIR-Spektroskopie

Zur Aufnahme von Infrarotspektren kommt die Fouriertransformationsinfrarot-(FTIR)-Spektroskopie zum Einsatz, wobei alle Spektren in der External-Reflection-Absorption-Spectroscopy-(ERAS)-Technik aufgenommen werden. Es handelt sich bei dem verwendeten Gerät um ein Bruker-IFS66v-FTIR-Spektrometer (Arbeitskreis Prof. Dr. W. Possart, Universität des Saarlandes). Dabei kommt ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor zum Einsatz. Um das Auftauchen der störenden Banden von gasförmigem Wasser und CO₂ in den IR-Spektren zu vermeiden, wird die interne Kammer kontinuierlich mit trockener, CO₂-reduzierter Luft gespült. Um von der Charakteristik der IR-Strahlungsquelle, von Einflüssen des Detektors und anderen Einflüssen des Spektrometers unabhängige Spektren zu erhalten, wird das Ergebnis der Probenmessung (d. h. das Einkanalspektrum $R(\tilde{\nu})$) durch das Einkanalspektrum einer Referenzmessung ($R_0(\tilde{\nu})$) dividiert: $I_{ERAS}(\tilde{\nu}) = R(\tilde{\nu})/R_0(\tilde{\nu})$. Als Referenz dient dabei ein unbeschichtetes Substrat. Die Referenzmessung $R_0(\tilde{\nu})$ wird dabei vor bzw. nach der jeweiligen Probenmessung durchgeführt. Durch den kurzen zeitlichen Abstand spielt die Gerätedrift des IR-Spektrometers keine Rolle. Alle Messungen werden bei Einfallswinkeln zwischen 30° und 70° mit p- und s-polarisierter IR-Strahlung durchgeführt. Es werden dabei bei einer Auflösung von 2 cm⁻¹ 500 Scans koaddiert.

7.1.6. Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen (REM) Aufnahmen werden an einem Gerät der Fa. FEI, Typ Dual Beam Workstation Strata DB 235 (siehe auch 7.1.7) mit einer Schottky Feldemissionselektronenquelle gemacht (Arbeitskreis Prof. Dr. F. Mücklich, Universität des Saarlandes). Die Arbeitsspannung beträgt in der Regel 5 kV bei Spotsize 3 und einem Arbeitsabstand von 5 mm, dies wird je nach Probenanforderung variiert. Als Detektoren kommen ein Sekundär-Elektronen-(SE)-Detektor und ein *Through Lens Detector System*(TLD) zum Einsatz. Die vom

Hersteller angegebene Auflösung beträgt 2 nm. Zur Ermittlung der chemischen Zusammensetzung ist das REM mit einem System für die energiedispersive Röntgenstrahlanalytik (EDX) der Fa. EDAX (Typ Pegasus) ausgestattet. Um elektrisch nichtleitende Proben für die REM-Untersuchungen vorzubereiten, werden diese in einer Kohlenstoffstab-Vakuum-Verdampfungsanlage der Fa. Emitech, Typ K950X mit (amorphem) Kohlenstoff beschichtet; die Kohlenstoffschichten haben eine Dicke im Bereich von 10 nm.

7.1.7. Fokussierter Ionenstrahl

Querschnittspräparationen und die Präparation von Folien für transmissionselektronenmikroskopische (TEM) Untersuchungen erfolgen mit einem fokussierten Ga^+ -Ionenstrahl. Bei dem Gerät handelt es sich um die bereits in 7.1.6 beschriebene FEI Dual Beam Workstation Strata DB 235 (Arbeitskreis Prof. Dr. F. Mücklich, Universität des Saarlandes). Als Ionenquelle kommt eine Ga-Flüssigmetall-Ionenquelle zum Einsatz. Der minimale Strahldurchmesser bei einem Strahlstrom von 1 pA beträgt 6 nm. Der Strahlstrom kann von 1 pA bis 20 nA variiert werden, die Beschleunigungsspannung von 5 kV bis 30 kV. Zum Schutz der Oberfläche kann *in-situ* mittels CVD-Verfahren eine Platin-Schicht aufgebracht werden. Die Platin-Abscheidung dient auch dazu, TEM-Folien an Cu-TEM-Netzen zu fixieren. Bei der Präparation von TEM-Folien wird die automatisierte Scripting-Routine "TEM-Wizzard" eingesetzt. Zur Entnahme von TEM-Folien wird ein Mikromanipulator der Fa. Kleindiek Nanotechnik, Typ Micromanipulator MM-3A-EM eingesetzt, dieser kann mit einer Auflösung von weniger als 1 nm positioniert werden.

7.1.8. Rasterkraftmikroskopie

Zur Charakterisierung der Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) kommt ein Rasterkraftmikroskop der Fa. Veeco, Typ Multimode-AFM, welches mit einem Nanoscope IIIA Controller und einer externen Quadrex Phase Extension Box (beides ebenfalls Veeco) verbunden ist (Arbeitskreis Prof. Dr. K. Jacobs, Uni-

versität des Saarlandes). Das AFM besitzt eine passive Vibrationsdämpfung, die durch einen Tisch mit Druckluftstoßdämpfern realisiert ist. Die Proben werden zur Untersuchung auf Probenplättchen (Fa. Ted Pelling) aufgeklebt. Das AFM wird im Rahmen dieser Arbeit mit dem sog. J-Scanner verwendet, der in x-y-Richtung Abbildungen von $159\ \mu\text{m} \times 159\ \mu\text{m}$ und in z-Richtung eine Auslenkung von $5,5\ \mu\text{m}$ erlaubt. Mittels eines Videomikroskops und eines angeschlossenen Monitors können die Probe und der Federbalken positioniert und während des Abbildens beobachtet werden. Die Messdaten werden mit der Software Nanoscope 5.12r5 bearbeitet. Für die Abbildung der Nanodrähte wird der *tapping mode* bei Scan-Geschwindigkeiten von 0,1 Hz bis 0,25 Hz verwendet. Als Messsonde kommen Spitzen aus Silizium oder Siliziumnitrit zum Einsatz. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit kommen Spitzen der Fa. Olympus (OMCL-AC160TS, Resonanzfrequenz $f_0=332,5 - 387,5\ \text{kHz}$, Federkonstante $k=58 - 93,2\ \text{N/m}$, typischer Spitzenradius $< 10\ \text{nm}$ (nicht geeignet zur Abbildung der Nanodrähte) und OMCL-AC240TS, Resonanzfrequenz $f_0=53 - 78\ \text{kHz}$, Federkonstante $k=0,8 - 2,5\ \text{N/m}$, typischer Spitzenradius $< 10\ \text{nm}$ und OMCL-AC160BN, Resonanzfrequenz $f_0=162,5 - 330\ \text{kHz}$, Federkonstante $k=28 - 56,5\ \text{N/m}$, typischer Spitzenradius $< 15\ \text{nm}$) sowie der Fa. Veeco (MPP12120 Modell TAP150A, Resonanzfrequenz $f_0=116 - 164\ \text{kHz}$, Federkonstante $k=2,5 - 10\ \text{N/m}$, typischer Spitzenradius $< 10\ \text{nm}$) zum Einsatz.

7.1.9. Kontaktwinkelmessungen

Die Kontaktwinkel werden mittels dynamischer Kontaktwinkel-Messung unter Verwendung der sog. *tensile drop*-Methode bestimmt. Es werden sowohl Vorschreite- als auch Rückschreite-Kontaktwinkel bestimmt. Als Flüssigkeit kommt in dieser Arbeit Reinstwasser (Milli-Q, Synthesis System, Millipore) mit organischen Verunreinigungen $< 6\ \text{ppb}$ und einem Widerstand von $18,2\ \text{M}\Omega\text{cm}$ (bei 25°C) zum Einsatz. Das Wasser wird, genau dosiert mittels einer Mikrometerschraube, durch eine Kanüle gedrückt. Der aufgebraute Tropfen wird von einer Seite mit einer diffusen Lichtquelle beleuchtet und von der anderen Seite mit einer monochromen

CCD-Videokamera (1/2", EHD kamPro02, Auflösung 752 Pixel \times 582 Pixel, EHD Imaging GmbH mit Zoom-Objektiv (Optem Zoom 70XL, Thales Optem Inc.) beobachtet. Der Aufbau erfolgt analog zum OCA 15 Plus-System der Fa. Dataphysics Instruments (Arbeitskreis Prof. Dr. K. Jacobs, Universität des Saarlandes). Zur Darstellung des Videosignals und zur Auswertung der Messdaten wird die Software Dataphysics SCA20 der Fa. Dataphysics Instruments verwendet.

7.1.10. Röntgendiffraktometrie

Zur röntgendiffraktometrischen Untersuchung (XRD) kommt verschiedene Diffraktometer zum Einsatz. Zur Charakterisierung der HAIO- und Al-Al₂O₃-Schichten ein Diffraktometer der Fa. STOE, Typ STADI P; zur Charakterisierung der laserstrukturierten HAIO-Schichten ein Diffraktometer der Fa. Philips, Typ X'Pert; zur genaueren Untersuchung der Al-Al₂O₃-Schichten ein Diffraktometer der Fa. Siemens, Typ D-5000. Alle Röntgendiffraktogramme werden bei Raumtemperatur und unter Verwendung einer Reflexionseinheit verwendet. Als Strahlung kommt beim Gerät der Fa. STOE Co-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,789 Å, bei den anderen Diffraktometern Cu-K α -Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,541 Å zum Einsatz.

7.1.11. Transmissionselektronenmikroskopie

Die transmissionselektronenmikroskopischen Messungen werden an einem JEM 200 CX Transmissionselektronenmikroskop der Fa. JEOL mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV durchgeführt (Arbeitskreis Prof. Dr. R. Birringer, Universität des Saarlandes). Das Gerät besitzt nominell eine Punktauflösung von 0,23 nm und eine Strichauflösung von 0,14 nm. Als Elektronenquelle dient eine LaB₆-Kathode. Zur Aufnahme von Bildern steht eine CCD-Kamera der Fa. Gatan (Auflösung 1024 Pixel \times 1024 Pixel) zur Verfügung. Auch die Elektronenbeugungsexperimente werden in diesem TEM durchgeführt. Zur Elementaranalyse im TEM steht ein

System zur enerdispersiven Röntgenstrahlanalytik der Fa. Oxford Instruments zur Verfügung.

7.1.12. Nd:YAG-Laserinterferenzstrukturierung

Bei dem für die Laserinterferenzstrukturierung verwendeten Nd:YAG-Laser handelt es sich um einen Quanta-Ray Pro-290 der Fa. Spectra Physics (Arbeitskreis Prof. Dr. F. Mücklich, Universität des Saarlandes). Als laseraktives Medium wird ein mit ca. 1 % Neodym (Nd) dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Kristall (YAG, $Y_3Al_5O_{12}$), der mittels Blitzlampen optisch gepumpt wird, verwendet. Die fundamentale Wellenlänge dieses Lasers beträgt 1064 nm, durch Frequenzverdopplung, die mittels des nicht-linear-optischen Effekts eines Kaliumdihydrogenphosphat-Kristalls erzeugt wird, und Frequenzmischung lassen sich die 2. Harmonische (532 nm), 3. Harmonische (355 nm) und 4. Harmonische (266 nm) erzeugen. Der Laser besitzt eine Güteschaltung, d. h. er gibt wohldefinierte Lichtpulse hoher Intensität ab. Die Pulse haben eine Dauer von etwa 10 ns und der Laser ist mit einer Frequenz von 10 Hz gepulst. Hierdurch sind Pulsleistungen von bis zu 200 MW möglich. Der verwendete Aufbau besitzt einen mechanischen Schließmechanismus, der das Auswählen einzelner Pulse erlaubt. Durch eine Kombination von Spiegeln und Strahlteilern, wie in Abbildung 4.1 auf Seite 114 skizziert, wird der Strahl in zwei amplitudengleiche, kohärente Strahlen aufgeteilt, die unter dem Winkel θ auf der Substratoberfläche zur Interferenz gebracht werden, wobei beide Teilstrahlen die gleiche Wegstrecke bis zum Substrat zurücklegen. Alle optischen Elemente außer der $\lambda/2$ -Platte sind dielektrisch beschichtet, besitzen einen hohen Grad an Parallelität und Ebenheit und sind für die jeweils verwendete Wellenlänge vergütet. Über einen Leistungsmesser, der mittels eines Strahlteilers in den Strahlengang eingekoppelt wird, kann die aktuell abgegebene Laserleistung ermittelt werden. Ausgehend von der Leistung lässt sich damit, unter Einbeziehung der bestrahlten Fläche und der Pulsdauer von 10 ns, die jeweilige Fluenz berechnen. Zum Schutz der optischen Elemente vor Staub befindet sich das gesamte System in einer Reinraum-

kabine; zum Schutz des Intensitätsmusters vor Vibrationen ist der gesamte Aufbau auf einem schwingungsgedämpften Tisch installiert. Zur Strukturierung der HAIO-Proben werden Fluenzen von 210 mJ cm^{-2} bis 590 mJ cm^{-2} bei Wellenlängen von 266 nm bzw. 355 nm und 1 - 20 Pulsen eingesetzt.

7.1.13. Lichtmikroskopie

Zur lichtmikroskopischen Beobachtung der Fibroblastenkulturen kommt ein Axiovert 25 Lichtmikroskop der Fa. Zeiss zum Einsatz.

7.1.14. Fluoreszenzmikroskopie

Die fluoreszenzmikroskopischen Aufnahmen der gefärbten Fibroblasten werden mit einem Axioskop 2 plus Fluoreszenzmikroskop der Fa. Zeiss, welches mit einer Axio-Cam MRm Digitalkamera (ebenfalls Fa. Zeiss) ausgestattet ist, aufgenommen und mit der Software Axiovision (Version 4.2) ausgewertet.

7.1.15. Environmental Scanning Electron Microscopy

Zur Untersuchung der Fibroblasten auf den nanostrukturierten Oberflächen kommt ein *Environmental Scanning Electron Microscope* (ESEM), d. h. ein Rasterelektronenmikroskop, welches bei höheren Drücken und Wassergehalten in der Meßatmosphäre betrieben werden kann, zum Einsatz. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Quanta 400 FEG der Fa. FEI., das in einem Druckbereich bis zu 4000 Pa bei einer nominellen Auflösung von 1,5 nm betrieben werden kann. Die Beschleunigungsspannung kann zwischen 0,2 kV und 30 kV variiert werden. Aufgrund des höheren Restgasgehalts in der Atmosphäre können auch nichtleitfähige Oberflächen ohne Bedampfung mit Kohlenstoff oder Gold untersucht werden.

7.2. Synthese des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

In einem 250 ml-Dreihalskolben mit Rückflusskühler und zwei 100 ml-Tropftrichtern werden 4,500 g (0,119 mol) Lithiumalanat (LiAlH_4) eingewogen und unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff 80 ml Diethylether ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) dem Lithiumalanat zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend unter ständigem Rühren aufgetaut.

In einem 100 ml-Kolben werden bei Kühlung durch flüssigen Stickstoff 5,269 g (0,0395 mol) Aluminiumchlorid (AlCl_3) in 50 ml Diethylether gelöst und ebenfalls unter Rühren aufgetaut. Das Reaktionsgemisch wird vollständig in einen der beiden Tropftrichter überführt.

In einem 50 ml-Kolben werden 11,720 g (0,158 mol) *tert.*-Butanol ($(\text{H}_3\text{C})_3\text{COH}$) in 20 ml Diethylether gelöst. Das Reaktionsgemisch wird vollständig in den anderen Tropftrichter überführt.

Zunächst wird das Aluminiumchlorid-Diethylether-Gemisch zügig unter Kühlung durch flüssigen Stickstoff dem Lithiumalanat-Diethylether-Gemisch zugetropft und 5 min unter Kühlung gerührt. Anschließend wird, unter Wasserstofffreisetzung, langsam das *tert.*-Butanol-Diethylether-Gemisch zugetropft und während einer Stunde gerührt.

Zur Entfernung des ausgefallenen Lithiumchlorids (LiCl) wird das Reaktionsgemisch abgefrittet und anschließend der Diethylether unter Vakuum abgezogen. Der zurückbleibende Feststoff wird durch Sublimation bei Raumtemperatur und einem Vakuum von 1 mbar in ein mit Eis-Kochsalz-Gemisch gekühltes Sublimationsrohr sublimiert. Bei dem entstandenen weißen Feststoff handelt es sich um $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$.

Um das Produkt auf Verunreinigungen zu überprüfen, wird der Feststoff mittels NMR untersucht. Es finden sich dabei die in Tabelle 7.1 angegebenen Peaklagen.

	Lage [ppm]	Erklärung
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$	1,22	s, 18H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
$^1\text{H-NMR-Spektrum}$	4,43	s, breit, 4H, AlH_2
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$	30,36	$-\text{CH}_3$
$^{13}\text{C-NMR-Spektrum}$	76,43	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$

Tabelle 7.1.: Zuordnung der Banden im Lösungs-NMR-Spektrum von $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$

7.3. Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Die zu beschichtenden Substrate werden in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend im Reaktionsrohr im Bereich der Induktionsspule positioniert. Sollen nichtleitende Substrate beschichtet werden, so werden diese auf einen Graphit-Substrat-Halter aufgelegt. Zur Temperaturmessung wird das Thermoelement in die Bohrung auf der Rückseite der Substrate bzw. in die Bohrung im Graphitblock eingebracht. Der CVD-Reaktor wird anschließend für mindestens 30 Minuten evakuiert und anschließend mit Stickstoff geflutet. Der Precursor $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ wird in einem Glaskolben unter Stickstofffluss am Reaktionsrohr angebracht und mit einem Eckhahn abgetrennt. Das Reaktionsrohr wird wiederum evakuiert, bevor der Precursor für eine Minute vorevakuiert wird. Nach Schließen des Eckhahns wird das Reaktionsrohr erneut evakuiert. Anschließend wird das Substrat bzw. der Graphitblock auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Um Temperaturgradienten zu verhindern und eine vollständige Pyrolyse von organischen Verunreinigungen zu erreichen, verbleibt das Substrat/der Graphitblock für eine Stunde bei dieser Temperatur. Durch Öffnen des Eckhahns gelangt, bedingt durch das anliegende Vakuum (ca. $1\text{-}2\cdot 10^{-2}$ mbar), Precursor in den Reaktionsraum, wobei der Precursorfluss über die Temperatur der Precursorvorlage gesteuert wird. An der geheizten Substratoberfläche kommt es zur Zersetzung des Precursors; entstehende Pyrolysegase werden in einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle einkondensiert, wodurch eine Kontamination der entstehenden Schicht vermieden wird. Nach Erreichen der gewünschten Beschichtungsdauer wird zum Beenden der Beschichtung der Eckhahn geschlossen und somit der Precursor vom Reaktions-

raum abgetrennt. Das Substrat wird weitere 10 Minuten auf Temperatur gehalten, um im Reaktionsraum noch vorhandenen Precursor zu verbrauchen. Nach dem Abkühlen des Substrats wird das Reaktionsrohr wiederum mit Stickstoff geflutet und die beschichteten Substrate werden entnommen.

7.4. IR-Spektrensimulation

Zur Erstellung der Modells für die Berechnung von komplexen optischen Funktionen wird ein gemessenes IR-ERAS-Spektrum in die Software SCOUT2 eingelesen. Anschließend wird ein Modell aus einem Satz von Kim-Oszillatoren eingegeben, mit dessen Hilfe Spektren berechnet werden. Die berechneten Spektren werden über zunächst manuelle, dann automatische Anpassung der einzelnen Oszillatorparameter an die experimentellen Spektren angeglichen. Nach Erreichen einer ausreichenden Übereinstimmung werden mit der Software SCOUT2 aus dem Oszillatormodell Spektren beliebiger optischer Situationen berechnet.

7.5. Präparation von TEM-Folien

Zur Herstellung von TEM-Folien wird zunächst mittels elektronenstrahlinduzierter chemischer Gasphasenabscheidung eine Platinschutzschicht auf der Oberfläche der Proben erzeugt. Diese wird in einem zweiten Schritt mittels ionenstrahlinduzierter chemischer Gasphasenabscheidung von Platin weiter verstärkt. Im nächsten Schritt wird mittels kontinuierlichem Materialabtrag durch den fokussierten Gallium-Ionenstrahl vor und hinter der späteren TEM-Folie Material abgetragen. Dies geschieht bei Strahlströmen zwischen 5000 pA und 300 pA bis zu einer Dicke von etwa 1 μm , wobei die Steuerung über das Skript "TEM Wizzard" erfolgt. Die Folie wird anschließend *in situ* mittels Platin am Mikromanipulator fixiert und aus der Probe herausgelöst. Die Folie wird anschließend mit Platin an einem halbierten Kupfer-TEM-Netz fixiert und vom Mikromanipulator getrennt. Zum weiteren

Dünnen der Probe werden Ionenstrahl-Apperturen von 50 pA und 30 pA bei einem Einfallswinkel zwischen $0,5^\circ$ und $1,2^\circ$ verwendet, bis die TEM-Folie eine endgültige Dicke von weniger als 100 nm besitzt. Zum Abschluss wird die Oberfläche der Folie mittels *low kV cleaning* bei 5 kV gereinigt.

Um TEM-Folien von Nanodrähten herzustellen, werden diese z. T. vor der beschriebenen Präparation von ihrem Substrat abgelöst und auf eine Siliziumoberfläche transferiert.

7.6. Funktionalisierung

Die Substrate mit Al-Al₂O₃-Nanostrukturen werden mit Aminopropyl-Trimethoxi-Silan ((CH₃O)₃SiC₃H₆NH₂, APTMS) funktionalisiert. 1 g APTMS wird in 49 g 1-Butanol (C₄H₉OH) gelöst. Die Substrate mit Al-Al₂O₃-Nanostrukturen werden mittels Tauchen mit dem Butanol-Silan-Gemisch beschichtet. Anschließend werden sie während einer Stunde bei 130 °C ausgeheizt.

7.7. Zellkultur

7.7.1. Zellkultur

Die Substrate für die Zellkultur werden zunächst bei 180 °C drei Stunden sterilisiert. Adherent wachsende normale humane dermale Fibroblasten (NHDF, PromoCell) werden in Quantum 333-Medium (Q333, PAA-laboratories) in Quadriperm-Kulturschalen (Greiner Bio One GmbH) auf Standard-Glas-Objektträgern kultiviert. Beschichtete Silizium-Substrate werden mittels Fibrinkleber (2 Komponenten Fibrinkleber Tissucol Duo S Fa. Baxter) auf den Glasobjektträgern fixiert. Im Falle von Glassubstraten werden die beschichteten Teile der Objektträger mit dem ergänzenden unbeschichteten Teil der Objektträger anstelle der unbeschichteten Glas-Objektträger eingesetzt. Es wird keine höhere Zellkulturpassagenzahl (P) als P10 benutzt. Zur Quantifizierung der Zelldichte wird das Casy Zell-Zählsystem

(Schärfe System GmbH) entsprechend der Herstellerangaben verwendet. Auf allen Oberflächen werden Zellen mit einer Konzentration von 63 Zellen/mm² ausgesät und nach 3 Tagen (ohne vorherigen Medienwechsel) fixiert. Die Fixierung erfolgt in absolutiertem Methanol bei -20 °C für 10 min. Die fixierten Zellen werden bis zur immunochemischen Färbung bei -20 °C in PBS gepufferten Glycerin aufbewahrt.

7.7.2. Färbung für die Fluoreszenzmikroskopie

Zur Sichtbarmachung des Zellkerns werden die Zellen mit Bisbenzimid (C₂₅H₂₄N₆O·3 HCl) oder mit DAPI (siehe unten) nach Standardverfahren gefärbt.

Für die immunocytochemische Färbung des *α-smooth-muscle*-Aktins werden die Oberflächen mit den Zellen dreimal mit PBS-Tween (0,5 %) zur Permabilisierung gewaschen und dann durch dreißigminütige Behandlung mit PBS-BSA (1 %) blockiert. Alle Schritte der Färbeprozedur werden in einer befeuchteten Dunkelkammer bei Raumtemperatur durchgeführt. Es werden zunächst 75 µl des Antikörpers gegen das *α-smooth-muscle*-Aktin (1:800) in PBS-BSA (1 % , monoklonale anti-*α-smooth-muscle*-Aktins Antikörper aus der Maus (Sigma)) eingesetzt (30 min). Nach drei Waschschritten mit PBS-Tween (0,5 %) werden die primären Antikörper mit einem Cy3-gelabelten sekundären Antikörper sichtbar gemacht (30 Minuten, 1:400 in PBS-BSA (1 %), Cy3-konjugierter AffiniPure anti-Maus-IgG, Dianova). Vor der Fixierung mit Paraformaldehyd (4 %) in PBS werden die Oberflächen mit den Zellen erneut drei Mal gewaschen, um ungebundene Antikörper zu entfernen. Nach Entwässerung in Alkohol (70 % - 80 % - 96 %) werden die Oberflächen bis zur fluoreszenzmikroskopischen Untersuchung zur Gegenfärbung des Zellkerns in 4',6-diamidino-2-phenylindol (DAPI) enthaltendem Medium bei -20 °C gelagert.

7.7.3. Präparation von biologischem Material für die Rasterelektronenmikroskopie

Zur Untersuchung im ESEM werden die Zellen auf den Oberflächen mit Glutaraldehyd (1 %) und Formaldehyd (1 %) in Phosphatpuffer fixiert. Nach mehreren Waschschritten werden sie mit Osmiumtetroxid (1 %) in Phosphatpuffer behandelt und anschließend wiederum gewaschen. Für Untersuchungen bei höherem Vakuum werden die Zellen über eine Ethanolreihe entwässert und anschließend Kritisch-Punkt-getrocknet.

*No one can pass through life, any more than he can pass through a bit of country,
without leaving tracks behind, and those tracks may often be helpful to those
coming after him in finding their way.*

Sir Robert Stephenson Smyth Baden-Powell

Literaturverzeichnis

- [1] GLEITER, H.: Nanocrystalline Materials. In: *Prog. Mater. Sci.* 33 (1989), Nr. 4, S. 223–315
- [2] GLEITER, H.: Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure. In: *Acta Mater.* 48 (2000), Nr. 1, S. 1–29
- [3] LUTHER, W.: Industrial application of nanomaterials - chances and risks. In: *Technology analysis* Bd. 53. Düsseldorf : Future Technologies Division of VDI Technologiezentrum GmbH, 2004
- [4] LUTHER, W. ; MALANOWSKI, N. ; BACHMANN, G. ; HOFFKNECHT, A. ; HOLTMANNSPÖTTER, D. ; ZWECK, A. ; HEIMER, T. ; SANDERS, H. ; WERNER, M. ; MIETKE, S. ; KÖHLER, T.: Nanotechnologie als wirtschaftlicher Wachstumsmarkt. In: *Zukünftige Technologien* Bd. 53. Düsseldorf : Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, 2004
- [5] WEVERS, M. ; WECHSLER, D.: Nanobiotechnologie I: Grundlagen und technische Anwendungen molekularer, funktionaler Biosysteme - Technologieanalyse. In: *Zukünftige Technologien* Bd. 38. Düsseldorf : VDI Technologiezentrum, 2002
- [6] WAGNER, V. ; WECHSLER, D.: Nanobiotechnologie I: Anwendungen in der Medizin und Pharmazie - Technologieanalyse. In: *Zukünftige Technologien* Bd. 50. Düsseldorf : Zukünftige Technologien Consulting der VDI Technologiezentrum GmbH, 2002
- [7] FARKAS, R. ; MONFELD, C. ; SCHMITZ-RODE, T. ; APPELBE, V. ; SCHELHAAS, U. ; STEINBUSCH, U. ; FLOREN, M.G. ; BREMUS-KÖBBERLING, E. ; GILLNER, A. ; KLOCKENBRING, T. ; BARTH, S. ; ZAHN, J. von ; GOTHE, H. ; SCHIFFHORST, G. ; REUCK, V. ; HÄUSSLER, B.: *Nanotechnologie pro Gesundheit: Chancen und Risiken - Innovations- Technikanalyse*. Aachen : Aachener Kompetenzzentrum Medizintechnik, 2004
- [8] RITCHIE, R.: Whither 'nano' or 'bio'? In: *materialstoday* 8 (2005), Nr. 12, S. 72
- [9] SAIKAYA, M.: Biomimetics: Materials fabrication through biology. In: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 96 (1999), Nr. 25, S. 14183–14185

- [10] ZHANG, S.: Fabrication of novel biomaterials through molecular self-assembly. In: *Nature Biotechnol.* 21 (2003), 10, Nr. 10, S. 1171–1178
- [11] JUNG, D.R. ; KAPUR, R. ; ADAMS, T. ; GIULIANO, K.A. ; MRKSICH, M. ; CRAIGHEAD, H.G. ; TAYLOR, D.L.: Topographical and Physicochemical Modification of Material Surface to Enable Patterning of Living Cells. In: *Crit. Rev. Biotechnol.* 21 (2001), Nr. 2, S. 111–154
- [12] CELLPROM CONSORTIUM (Hrsg.): *Cell Programming by Nanoscaled Devices*. Version: 2006. <http://www.cellprom.net>, Abruf: 1. Okt. 2006
- [13] DE AZA, P.N. ; DE AZA, A.H. ; DE AZA, S.: Crystalline Bioceramic Materials. In: *Bol. Soc. Esp. Ceram.* V. 44 (2005), Nr. 3, S. 135–145
- [14] NAJI, A. ; HARMAND, M.-F.: Cytocompatibility of two coating materials, amorphous alumina and silicone carbide, using human differentiated cell cultures. In: *Biomater.* 12 (1991), S. 690–694
- [15] KODAS, T.T. ; HAMPDEN-SMITH, J.M.: *The chemistry of metal CVD*. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo : VCH, 1994
- [16] SPENCER, J.T.: Chemical Vapor Deposition of Metal-Containing Thin-Film Materials from Organometallic Compounds. In: KARLIN, K.D. (Hrsg.): *Progress in Inorganic Chemistry* Bd. 41, John Wiley & Sons, 1994, S. 145–237
- [17] CHOY, K.L.: Chemical vapour deposition of coatings. In: *Prog. Mater. Sci.* 48 (2003), S. 57–170
- [18] Schutzrecht US 575,002 - Patentschrift (12.01.1897). DE LODYGUINE, A. (Erfinder). Pr.: US 457,227 04.01.1893
- [19] HAMPDEN-SMITH, M.J. ; KODAS, T.T.: Chemical vapor deposition of metals: Part 1. An overview of CVD processes. In: *Chem. Vap. Dep.* 1 (1995), Nr. 1, S. 8–23
- [20] FISCHER, R.A.: Erzeugung dünner Schichten: neue Herausforderungen für die Metallorganische Chemie. In: *Chemie in unserer Zeit* 29 (1995), Nr. 3, S. 141–152
- [21] VEITH, M.: Molecular Precursors for (nano) materials - a one step strategy. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (2002), S. 2405–2412
- [22] VEITH, M.: Single Source Precursor CVD for Nano-Scaled Ceramics and Cermets. In: *Materials Science Forum* 343-346 (2000), S. 531–538
- [23] *Kapitel Chemical Vapor Deposition of Aluminium*. In: SIMMONDS, M.G. ; GLADFELTER, W.L.: *The Chemistry of Metal CVD*. Wiley VCH, 1994, S. 45–103

- [24] GOW, T.R. ; LIN, R. ; CADWELL, L.A. ; LEE, F. ; BACKMAN, A.L. ; MASEL, R.I.: Decomposition of Trimethylaluminium on Si (100). In: *Chem. Mater.* 1 (1989), Nr. 4, S. 406–411
- [25] ZIEGLER, K. ; NAGEL, K. ; PFOHL, W.: Metallorganische Verbindungen. XXXVIII Pyrolyse von Aluminiumtrialkylen. In: *Justus Liebigs Ann. Chem.* 629 (1960), Nr. 1, S. 210–221
- [26] BATH, R. ; KOZA, M.A. ; CHANG, C.C. ; SCHWARZ, S.A. ; HARRIS, T.D.: The growth and characterization of AlGaAs using dimethyl aluminium hydride. In: *J. Cryst. Growth* 77 (1986), Nr. 1-3, S. 7–10
- [27] JEGIER, J.A. ; GLADFELTER, W.L.: The use aluminum and gallium hydrides in materials science. In: *Coord. Chem. Rev.* 206-207 (2000), S. 631–650
- [28] GLADFELTER, W.L. ; BOYD, D.C. ; JENSEN, K.F.: Trimethylamine complexes of alane as precursors for the low-pressure chemical vapor deposition of aluminum. In: *Chem. Mater.* 1 (1989), Nr. 3, S. 339–343
- [29] CHEN, K.M. ; CASTRO, T. ; FRANCIOSI, A. ; GLADFELTER, W.L. ; COHEN, P.I.: Heteroepitaxial growth of AlAs using dimethylethylamine alane as an Al precursor. In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992), Nr. 17, S. 2132–2134
- [30] HAYAMA, K. ; TOGUN, T. ; ISHIDA, M.: Heteroepitaxial growth of Al film on Si using dimethylethylamine-alane. In: *J. Cryst. Growth* 179 (1997), Nr. 3-4, S. 438–443
- [31] WONG, P. ; ROBINSON, M.: Chemical Vapor Deposition of polycrystalline Al₂O₃. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 53 (1970), Nr. 11, S. 617–621
- [32] ABOAF, J.A.: Decomposition and Properties of Aluminum Oxide Obtained by Pyrolytic Decomposition of Aluminum Alkoxide. In: *J. Electrochem. Soc.* 114 (1967), S. 948–952
- [33] DUFFY, M.T. ; CARNES, J.E. ; RICHMAN, D.: Dielectric and interface properties of pyrolytic aluminum oxide films on silicon substrates. In: *Metall. Trans.* 2 (1971), S. 667
- [34] DHANAVANTRI, C. ; KAREKAR, R.N. ; RAO, V.J.: Study of graded aluminium oxide films prepared by metal-organic chemical vapour deposition. In: *Thin Solid Films* 127 (1985), Nr. 1, S. 85–92
- [35] CORBACH, H.D. van ; HAANAPPEL, V.A.C. ; FRANSEN, T. ; GELLINGS, P.J.: Al₂O₃ coatings against high temperature corrosion deposited by metal-organic low pressure chemical vapour deposition. In: *Thin Solid Films* 239 (1994), Nr. 1, S. 31–36

- [36] HAANAPPEL, V.A.C ; REM, J.B. ; CORBACH, H.D. van ; FRANSEN, T. ; GELLINGS, P.J.: Properties of alumina films prepared by metal-organic chemical vapour deposition at atmospheric pressure in the presence of small amounts of water. In: *Surf. Coat. Technol.* 72 (1995), S. 1–12
- [37] DESISTO, W.J. ; QIAN, Y-T. ; HANNIGAN, C. ; EDWARDS, J.O. ; KERSHAW, R. ; DWIGHT, K. ; WOLD, A.: Preparation and characterization of alumina films prepared by a novel spray pyrolysis method. In: *Mat. Res. Bull.* 25 (1990), Nr. 2, S. 183–189
- [38] MARUYAMA, T. ; ARAI, S.: Aluminum oxide thin films prepared by chemical vapor deposition from aluminum acetylacetonate. In: *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992), Nr. 3, S. 322–323
- [39] TEMPLE, D. ; REISMAN, A.: Formation of aluminum oxide films from aluminum hexafluoroacetylacetonate at 350–450°C. In: *J. Electron. Mater.* 19 (1990), Nr. 9, S. 995–1002
- [40] GRONER, M.D. ; FABREGUETTE, F.H. ; ELAM, J.W. ; GEORGE, S.M.: Low-Temperature Al₂O₃ Atomic Layer Deposition. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), Nr. 4, S. 639–645
- [41] HAYAMA, K. ; TOGUN, T. ; ISHIDA, M.: Heteroepitaxial growth of Al₂O₃ film on Si using dimethylethylamine-alane and O₂. In: *J. Cryst. Growth.* 179 (1997), Nr. 3-4, S. 433–437
- [42] VEITH, M. ; FABER, S. ; WOLFANGER, H. ; HUCH, V.: (*tert*-Butoxy)aluminium and -gallium Hydrides. In: *Chem. Ber.* 129 (1996), S. 381–384
- [43] VEITH, M. ; FRÈRES, J. ; HUCH, V. ; ZIMMER, M.: Synthesis and Characterization of Novel Siloxyalanes. In: *Organometal.* 25 (2006), S. 1875–1880
- [44] FRÈRES, J.: *Synthese und Charakterisierung neuer Siloxialane und deren Anwendung in der Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCVD)*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 2004
- [45] CAMPBELL, J.P. ; GLADFELTER, W.L.: Synthesis and Structure of Alkoxy- and (Aryloxy)alanes. Observation of a Ring-Opening Reaction Involving Tetrahydrofuran. In: *Inorg. Chem.* 36 (1997), Nr. 18, S. 4094–4098
- [46] HEALY, M.D. ; MASON, M.R. ; GRAVELLE, P.W. ; BOTT, S.G. ; BARRON, A.R.: Sterically Crowded Aryloxide Compounds of Aluminium: Hydrides and Homoleptic Aryloxides. In: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1993), Nr. 3, S. 441–454

- [47] NÖTH, H. ; SCHLEGEL, A. ; KNIZEK, J. ; SCHWENK, H.: Di, Tri-, and Tetranuclear Alkoxyaluminum Hydrides. In: *Angew. Chemie, Intl. Ed. Eng.* 36 (1997), Nr. 23, S. 2640–2643
- [48] NÖTH, H. ; SUCHY, H.: Über Alkoxyalane und Alkoxyaluminium-boranate. In: *Z. Anorg. Allg. Chem.* 358 (1968), S. 44–66
- [49] ROBERTS, C.B. ; TONER, D.D.: Dihydrotrimethylsiloyaluminium. In: *Inorg. Chem.* 9 (1970), Nr. 10, S. 2361–2362
- [50] WIBERG, E. ; GRAF, H. ; SCHMIDT, M. ; USÓN, Z.: Über eine monomere und dimere Form des Aluminiumwasserstoffs AlH_3 . In: *Z. Naturforsch 7b* (1952), S. 578–579
- [51] ASHBY, E.C. ; SANDERS, J.R. ; CLAUDY, P. ; SCHWARTZ, R.: Diethyl Ether Soluble Aluminum Hydride. In: *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973), Nr. 19, S. 6485–6486
- [52] NÖTH, H. ; WIBERG, E.: Chemie des Aluminiumwasserstoffs und seiner Derivate. In: *Fortschr. Chem. Forsch.* 8 (1967), Nr. 3, S. 321–436
- [53] VEITH, M. ; KÄFER, D. ; HUCH, V.: Strontium- und Bariumalkoxostannate(II)-Moleküle mit S_6 -Symmetrie. In: *Angew. Chem.* 98 (1986), Nr. 4, S. 367–368
- [54] Schutzrecht DE 195 29 241 A1 - Offenlegungsschrift (13.02.1997). VEITH, M. ; FABER, S. ; SCHMID, R. ; MRONGA, N. (Erfinder); BASF Aktiengesellschaft (Anmelder). Pr.: 09.08.1995
- [55] VEITH, M. ; FABER, S. ; HEMPELMANN, R. ; JANSSEN, S. ; PREWO, J. ; ECKERLEBE, H.: Synthesis and microstructure of nanostructured Al/ Al_2O_3 (H)-composite. In: *J. Mater. Sci.* 31 (1996), Nr. 8, S. 2009–2017
- [56] DONG, Y. ; BURKHART, M. ; VEITH, M. ; SPRINGBORG, M.: Structural and electronic properties of nanostructured HAIO. In: *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005), Nr. 48, S. 22820–22829
- [57] FABER, S.: *Herstellung von Metall-Metalloxid-Kompositen über "Metal Organic Chemical Vapour Deposition" unter Verwendung neuartiger Precursoren.* Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 1996
- [58] FRITSCHER, E. W.: *Chemical vapour deposition mit Silanen, Heterometallalkoxiden und Hydridoalkoxiden sowie Anwendungen.* Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 1997
- [59] BLIN, J.: *Herstellung und Reaktivität von Hydridoaluminiumalkoxi- und -siloxiverbindungen und Herstellung von Eisen-Zinn heterobimetallischen Komplexen.* Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 1999

- [60] ANDRES, K.: *Umfassende Untersuchungen zur Oxoaluminiumhydridschicht "HAIO" und zu Al/Al₂O₃ Kompositschichten*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 2002
- [61] CHÉTY-GIMONDO: *Etude par ionisation laser couplée à la spectrométrie de masse de films minces d'hydrure d'oxoaluminium et d'oxoborate de gadolinium et de calcium*. Metz, Université de Metz, Diss., 2002
- [62] WOLF, Y.: *Neue Festkörper-Phasengemische im ternären System Wasserstoff-Aluminium-Sauerstoff*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 2005
- [63] BURKHART, M.: *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zu Hydriden des Aluminiums und Galliums*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 2006
- [64] ALTHERR, A.: *Erdalkali-Hydrido-Alkoxo-Aluminate und ihre Verwendung als Single-Source-Precursoren im CVD-Prozeß*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 1999
- [65] LIU, S. ; FOOKEN, U. ; BURBA, C.M. ; EASTMAN, M.A. ; WEHMSCHULTE, R.J.: Synthesis and Characterization of Amorphous Nanostructured HAIO, a Novel Aluminumoxyhydride. In: *Chem. Mater.* 15 (2003), Nr. 14, S. 2803–2808
- [66] ROUXEL, J.: Réseau cristallin de l'oxychlorure d'aluminium. In: *Compt. Rend. Hébd. Acad. Sci.* 248 (1959), Nr. 6, S. 810–812
- [67] LIU, S. ; WEHMSCHULTE, R.J. ; BURBA, C.M.: Synthesis of novel nanostructured γ -Al₂O₃ by pyrolysis of aluminiumoxyhydride-HAIO. In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 3107–3111
- [68] POSSART, W. ; KRÜGER, J.K. ; WEHLACK, C. ; MÜLLER, U. ; PETERSEN, C. ; BACTAVATCHALOU, R. ; MEISER, A.: Formation and structure of epoxy network interphases at the contact to native metal surfaces. In: *C.R.Chimie* 9 (2006), S. 60–79
- [69] WEHLACK, C.: *Möglichkeiten von IR-Spektroskopie und Spektrensimulation für die Untersuchung dünner Epoxidklebstoffschichten auf Aluminium-Substraten*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2001
- [70] PETERSEN, C.: *Lichtmikroskopische und IRspektroskopische Untersuchungen von dünnen Epoxidschichten auf Metallen*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2002
- [71] THEISS, W.: *SCOUT 2 - Spectrum interpretation by simulation*. 1.9000. M. Theiss - Hard- and Software for Optical Spectroscopy, 2001

- [72] STENZEL, O.: *Das Dünnschichtspektrum*. Berlin : Akademie Verlag, 1996
- [73] KIM, C.C. ; GARLAND, J.W. ; ABAD, H. ; RACCAH, P.M.: Modeling the optical dielectric function of semiconductors: Extension of the critical-point parabolic-band approximation. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), Nr. 20, S. 11749–11767
- [74] PALIK, E.D.: *Handbook of optical constants of solids*. Bd. 1. New York : Academic PRes, 1985
- [75] EHRLICH, R. ; YOUNG, A.R. ; M., Bernard ; LICHSTEIN, B.M. ; PERRY, D.D.: The Chemistry of Alane. Some Observations on the Effect of the Coördinating Base on the Aluminum-Hydrogen Absorption in the Infrared. In: *Inorg. Chem.* 2 (1963), Nr. 3, S. 650–652
- [76] AHERN, A.M. ; SCHWARTZ, P.R. ; SHAFFER, L.A.: Characterization of conversion-coated aluminum using Fourier-transformed Infrared and Raman spectrosopies. In: *Appl. Spectrosc.* 46 (1992), Nr. 9, S. 1412–1419
- [77] WONG, J.S. ; YEN, Y.-S.: Intriguing Absorption Band Behaviour of IR Reflectance Spectra of Silicon Dioxide on Silicon. In: *Appl. Spectrosc.* 42 (1988), Nr. 4, S. 598–604
- [78] BERG, S.: *Versuchsführung und Informationsumfang der Brewsterwinkel-Spektroskopie im Vergleich zur Externen Reflexions-Absorptions-Spektroskopie*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 1998
- [79] LAVALLEY, J.-C. ; BENAÏSSA, M.: I.R. Spectroscopic Evidence for Surface Vibrational Modes formed upon Dehydroxylation of Alumina. In: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 14 (1984), S. 908–909
- [80] LAVALLEY, J.C. ; BENAÏSSA, M.: Infrared study of surface modes on alumina. In: CHE, M. (Hrsg.) ; BOND, G.C. (Hrsg.): *Adsorption and Catalysis on Oxide Surfaces*. Amsterdam : Elsevier Science Publishers, 1985, S. 251–261
- [81] IJIMA, S.: Helical microtubules of graphitic carbon. In: *Nature* 354 (1991), S. 56–58
- [82] HU, J. ; ODOM, T.W. ; LIEBER, C. M.: Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. In: *Acc. Chem. Res.* 32 (1999), Nr. 5, S. 435–445
- [83] RAO, C. N. R. ; DEEPAK, F. L. ; GUNDIAH, G. ; GOVINDARAJ, A.: Inorganic nanowires. In: *Prog. Sol. State Chem.* 31 (2003), S. 5–147

- [84] XIA, Y. ; YANG, P. ; SUN, Y. ; WU, Y. ; MAYERS, B. ; GATES, B. ; YIN, Y. ; KIM, F. ; YAN, H.: One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. In: *Adv. Mater.* 15 (2003), Nr. 5, S. 353–389
- [85] ZHANG, Z. ; SUN, S. ; DRESSELHAUS, M. S. ; YING, J. Y. ; HEREMANS, J.: Electronic transport properties of single-crystal bismuth nanowire arrays. In: *Phys. Rev. B* 61 (2000), Nr. 7, S. 4850–4861
- [86] CUI, Y. ; WEI, Q. ; PARK, H. ; LIEBER, C. M.: Nanowire Nanosensors for Highly Sensitive and Selective Detection of Biological and Chemical Species. In: *Science* 293 (2001), Nr. 5533, S. 1289–1292
- [87] PATOLSKY, F. ; LIEBER, C. M.: Nanowire nanosensors. In: *materialstoday* 8 (2005), Nr. 4, S. 20–28
- [88] TEPPER, F. ; LERNER, M. ; GINLEY, D.: Nanosized Alumina Fibers. In: *Am. Ceram. Soc. Bull.* 80 (2001), Nr. 6, S. 57–60
- [89] DUAN, X. ; HUANG, Y. ; CUI, Y. ; WANG, J. ; LIEBER, C. M.: Indium phosphide nanowires as building blocks for nanoscale electronic and optoelectronic devices. In: *Nature* 409 (2001), S. 66–69
- [90] KIND, H. ; YAN, H. ; MESSER, B. ; LAW, M. ; YANG, P.: Nanowire Ultraviolet Photodetectors and Optical Switches. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), Nr. 2, S. 158–160
- [91] WANG, Z. L.: Characterizing the Structure and Properties of Individual Wire-Like Nanoentities. In: *Adv. Mater.* 12 (2000), Nr. 17, S. 1295–1298
- [92] HUANG, Y. ; DUAN, X. ; CUI, Y. ; LAUHON, L. J. ; KIM, K.-H. ; LIEBER, C. M.: Logic Gates and Computation from Assembled Nanowire Building Blocks. In: *Science* 294 (2001), Nr. 5545, S. 1313–1317
- [93] VOLMER, M. ; ESTERMANN, I.: Über den Mechanismus der Molekülabscheidung an Kristallen. In: *Z. Phys.* 7 (1921), S. 13–17
- [94] BRENNER, S. S. ; SEARS, G.W.: Mechanism of whiskers growth-III Nature of growth sites. In: *Acta Metall.* 4 (1956), S. 268–270
- [95] FURUTA, N. ; ITINOSE, H. ; MARUYAMA, N. ; OHASI, Y.: Morphology and Dislocation Structure of Tellurium Whiskers Grown from the Vapor. In: *Jpn. J. Appl. Phys.* 11 (1972), Nr. 8, S. 1113–1118
- [96] GATES, B. ; YIN, Y. ; XIA, Y.: A Solution-Phase Approach to the Synthesis of Uniform Nanowires of Crystalline Selenium with Lateral Dimensions in the Range of 10–30 nm. In: *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000), Nr. 50, S. 12582–12583

- [97] MARTIN, C. R.: Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach. In: *Science* 266 (1994), Nr. 5193, S. 1961–1966
- [98] BARBIC, M. ; MOCK, J. J. ; SMITH, D.R. ; SCHULTZ, S.: Single crystal silver nanowires prepared by the metal amplification method. In: *J. Appl. Phys.* 91 (2002), Nr. 11, S. 9341–9345
- [99] LI, M. ; SCHNABLEGGER, H. ; MANN, S.: Coupled synthesis and self-assembly of nanoparticles to give structures with controlled organization. In: *Nature* 402 (1999), S. 393–395
- [100] JIANG, X. ; WANG, Y. ; HERRICKS, T. ; XIA, Y.: Ethylene glycol-mediated synthesis of metal oxide nanowires. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 695–703
- [101] AJAYAN, P. M. ; LIJIMA, S.: Capillarity-induced filling of carbon nanotubes. In: *Nature* 361 (1993), S. 333–334
- [102] TRENTLER, T. J. ; HICKMAN, K. M. ; GOEL, S. C. ; VIANO, A. M. ; GIBBONS, P. C. ; BUHRO, W. E.: Solution-Liquid-Solid Growth of Crystalline III-V Semiconductors: An Analogy to Vapor-Liquid-Solid Growth. In: *Science* 270 (1995), Nr. 5243, S. 1791–1794
- [103] HEATH, J. R. ; LEGOUES, F. K.: A liquid solution synthesis of single crystal germanium quantum wires. In: *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993), Nr. 3,4, S. 263–268
- [104] WAGNER, R. S. ; ELLIS, W. C.: Vapor-Liquid-Solid Mechanism of single crystal growth. In: *Appl. Phys. Lett.* 4 (1964), Nr. 5, S. 89–90
- [105] BUFFAT, P. ; BOREL, J.-P.: Size effect on the melting temperature of gold particles. In: *Phys. Rev. A* 13 (1976), Nr. 6, S. 2287–2298
- [106] WAUTELET, M. ; DAUCHOT, J. P. ; HECQ, M.: Phase diagrams of small particles of binary systems: a theoretical approach. In: *Nanotechnol.* 11 (2000), S. 6–9
- [107] WU, Y. ; YANG, P.: Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth. In: *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001), Nr. 13, S. 3165–3166
- [108] VALCÁRCEL, V. ; SOUTO, A. ; GUITIÁN, F.: Development of Single-Crystal α -Al₂O₃ Fibers by Vapor-Liquid-Solid Deposition (VLS) from Aluminum and Powdered Silica. In: *Adv. Mater.* 10 (1998), Nr. 2, S. 138–140
- [109] PENG, X.S. ; ZHANG, L.D. ; MENG, G.W. ; X.F., Wang ; WANG, Y.W. ; WANG, C.Z. ; WU, G.S.: Photoluminescence and Infrared Properties of α -Al₂O₃ Nanowires and Nanobelts. In: *J. Phys. Chem B.* 106 (2002), Nr. 43, S. 11163–11167

- [110] WANG, N. ; TANG, Y. H. ; ZHANG, Y. F. ; LEE, C. S. ; LEE, S. T.: Nucleation and growth of Si nanowires from silicon oxide. In: *Phys. Rev. B* 58 (1998), Nr. 24, S. R16 024–R16 026
- [111] LEE, S. T. ; WANF, N. ; ZHANG, Y. F. ; TANG, Y.H.: Oxide-Assisted Semiconductor Nanowire Growth. In: *MRS Bull.* (1999), 08, S. 36–43
- [112] PAN, Z. W. ; DAI, Z. R. ; WANG, Z. L.: Nanobelts of Semiconducting Oxides. In: *Science* 291 (2001), Nr. 5510, S. 1947–1949
- [113] ZHANG, Y. ; WANG, N. ; GAO, S. ; HE, R. ; MIAO, S. ; LIU, J. ; ZHU, J. ; ZHANG, X.: A Simple Method To Synthesize Nanowires. In: *Chem. Mater.* 14 (2002), Nr. 8, S. 3564–3568
- [114] RAO, C. N. R. ; GUNDIAH, G. ; DEEPAK, F. ; GOVINDARAJ, A. ; CHEETHAM, A. K.: Carbon-assisted synthesis of inorganic nanowires. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 440–450
- [115] GUNDIAH, G. ; DEEPAK, F.L. ; GOVINDARAJ, A. ; RAO, C. N. R.: Carbothermal synthesis of the nanostructures of Al_2O_3 and ZnO. In: *Top. Catal.* 24 (2003), Nr. 1-4, S. 137–146
- [116] PATOLSKY, F. ; WEIZMANN, Y. ; WILLNER, I.: Actin-based metallic nanowires as bio-nanotransporters. In: *Nature Mater.* 3 (2004), S. 692–695
- [117] YUAN, Z. ; HUANG, H. ; FAN, S.: Regular Alumina Nanopillar Arrays. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), 02, Nr. 4, S. 303–306
- [118] XIAO, Z.L. ; HAN, C.Y. ; WELP, U. ; WANG, H.H. ; KWOK, W.K. ; G.A., Willing ; HILLER, J.M. ; COOK, R.E. ; MILLER, D.J. ; CRABTREE, G.W.: Fabrication of Alumina Nanotubes and Nanowires by Etching Porous Alumina Membranes. In: *Nano Lett.* 2 (2002), Nr. 11, S. 1293–1297
- [119] PU, L. ; BAO, X. ; ZOU, J. ; FENG, D.: Individual Alumina Nanotubes. In: *Angew. Chem. Intl. Ed.* 40 (2001), Nr. 8, S. 1490–1493
- [120] ZOU, J. ; PU, L. ; BAO, X. ; FENG, D.: Branchy alumina nanotubes. In: *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002), Nr. 6, S. 1079–1081
- [121] MEI, Y.F. ; WU, X.L. ; SHAO, X.F. ; SIU, G.G. ; BAO, X.M.: Formation of an array of isolated alumina nanotubes. In: *Europhys. Lett.* 62 (2003), Nr. 4, S. 595–599
- [122] MEI, Y. F. ; WU, X. L. ; SHAO, X. F. ; HUANG, G. S. ; SIU, G.G.: Formation mechanism of alumina nanotube array. In: *Phys. Lett. A* 309 (2003), S. 109–113

- [123] QIU, T. ; WU, X. L. ; HUANG, G.S. ; SIU, G. G. ; MEI, Y. F. ; KONG, F. ; JIANG, M.: Individual alumina nanotubes coaxially wrapping carbon nanotubes and nanowires. In: *Thin Solid Films* 478 (2005), S. 56–60
- [124] TIAN, Y. T. ; MENG, G. W. ; GAO, T. ; SUN, S. H. ; XIE, T. ; PENG, X. S. ; YE, C. H. ; ZHANG, L. D.: Alumina nanowire arrays standing on a porous anodic alumina membrane. In: *Nanotechnol.* 15 (2004), S. 189–191
- [125] QU, L. ; HE, C. ; YANG, Y. ; HE, Y. ; LIU, Z.: Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant. In: *Mater. Lett.* 59 (2005), S. 4034–4037
- [126] KUANG, D. ; FANG, Y. ; LIU, H. ; FROMMEN, C. ; FENSKE, D.: Fabrication of boehmite AlOOH and γ -Al₂O₃ nanotubes *via* a soft solution route. In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 660–662
- [127] LEE, H. C. ; KIM, H. J. ; CHUNG, S. H. ; LEE, K. H. ; C., Lee H. ; LEE, J. S.: Synthesis of Unidirectional Alumina Nanostructures without Added Organic Solvents. In: *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003), Nr. 10, S. 2882–2883
- [128] HOU, H. ; XIE, Y. ; YANG, Q. ; GUO, Q. ; TAN, C.: Preparation and characterization of γ -AlOOH nanotubes and nanorods. In: *Nanotechnol.* 16 (2005), S. 741–745
- [129] TANG, B. ; GE, J. ; ZHUO, L. ; WANG, G. ; NIU, J. ; SHI, Z. ; DONG, Y.: A Facile and Controllable Synthesis of γ -Al₂O₃ Nanostructures without a Surfactant. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* 2005 (2005), Nr. 21, S. 4366–4369
- [130] SATISHKUMAR, B. C. ; GOVINDARAJ, A. ; VOGL, E. M. ; BASUMALLICK, L. ; RAO, C. N. R.: Oxide nanotubes prepared using carbon nanotubes as templates. In: *J. Mater. Res.* 12 (1997), Nr. 3, S. 604–606
- [131] PARK, J.H. ; LEE, M.K. ; RHEE, C.K. ; KIM, W.W.: Control of hydrolytic reaction of aluminum particles for aluminum oxide nanofibers. In: *Mat. Sci. Eng. A* 375-377 (2004), S. 1263–1268
- [132] PROOST, J. ; VAN BOXEL, S.: Large-scale synthesis of high-purity, one-dimensional α -Al₂O₃ structures. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 3058–3062
- [133] VALCÁRCEL, V. ; PÉREZ, A. ; CYRKLAFF, M. ; GUITIÁN, F.: Novel Ribbon-Shaped α -Al₂O₃ Fibers. In: *Adv. Mater.* 10 (1998), Nr. 6, S. 1370–1373
- [134] TANG, C. C. ; FAN, S. S. ; LI, P. ; CHAPELLE, M. Lamy de l. ; DANG, H. Y.: In situ catalytic growth of Al₂O₃ and Si nanowires. In: *J. Cryst. Growth* 224 (2001), S. 117–121

- [135] FANG, X.-S. ; YE, C.-H. ; XU, X.-X. ; XIE, T. ; WU, Y.-C. ; ZHANG, L.-D.: Synthesis and photoluminescence of α - Al_2O_3 nanowires. In: *J. Phys. Cond. Matter* 16 (2004), S. 4157–4163
- [136] ZHAO, Q. ; XU, X. ; ZHANG, H. ; CHEN, Y. ; XU, J. ; YU, D.: Catalyst-free growth of crystalline alumina nanowire arrays. In: *Appl. Phys. A* 79 (2004), S. 1721–1724
- [137] WANG, Z. ; ZHAO, Q. ; ZHANG, Y. ; XIANG, B. ; YU, D.P.: Microstructure characterization of Al_2O_3 nanowires with networked rectangular nanostructure. In: *Eur. Phys. J. D* 34 (2005), S. 303–305
- [138] ZHAO, Q. ; XU, X. ; ZHANG, H. ; CHEN, Y. ; XU, J. ; YU, D.: Synthesis and characterization of single crystalline alumina nanowires. In: *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 15 (2005), Nr. 2, S. 306–309
- [139] ZHOU, J. ; DENG, S. Z. ; CHEN, J. ; SHE, J. C. ; XU, N. S.: Synthesis of crystalline alumina nanowires and nanotrees. In: *Chem. Phys. Lett.* 365 (2002), S. 505–508
- [140] FANG, X.-S. ; YE, C.-H. ; ZHANG, L.-D. ; XIE, T.: Twinning-Mediated Growth of Al_2O_3 Nanobelts and Their Enhanced Dielectric Responses. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 1661–1665
- [141] FANG, X.S. ; YE, C.H. ; PENG, X.S. ; WANG, Y.H. ; WU, Y.C. ; ZHANG, L.D.: Temperature-controlled growth of α - Al_2O_3 nanobelts and nanosheets. In: *J. Mater. Chem.* 13 (2003), S. 3040–3043
- [142] LI, W.-C. ; LU, A.-H. ; WEIDENTHALER, C. ; GODDARD, R. ; BONGARD, F. H.-J. S. H.-J. Schüth: Growth of single crystal α - Al_2O_3 nanofibers on a carbon aerogel substrate. In: *J. Mater. Chem.* 15 (2005), S. 2993–2996
- [143] LI, Y. ; BANDO, Y. ; GOLBERG, D.: Single-Crystalline α - Al_2O_3 Nanotubes Converted from $\text{Al}_4\text{O}_4\text{C}$ Nanowires. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), S. 1401–1405
- [144] HWANG, J. ; MIN, B. ; LEE, J.S. ; KEEM, K. ; CHO, K. ; SUNG, M.-Y. ; LEE, M.-S. ; KIM, S.: Al_2O_3 Nanotubes Fabricated by Wet Etching of $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Core/Shell Nanofibers. In: *Adv. Mater.* 16 (2004), 03, Nr. 4, S. 422–425
- [145] LEE, J. S. ; MIN, B. ; CHO, K. ; KIM, S. ; PARK, J. ; LEE, Y. T. ; KIM, N. S. ; LEE, M. S. ; PARK, S. O. ; MOON, J. T.: Al_2O_3 nanotubes and nanorods fabricated by coating and filling of carbon nanotubes with atomic-layer deposition. In: *J. Cryst. Growth* 254 (2003), S. 443–448
- [146] WU, N.-F. ; CHEN, H.-J. ; CHUEH, Y.-L. ; LIN, S.-J. ; CHOU, L.-J. ; HSU, W.-K.: Doped spiral alumina nanowires. In: *Chem. Comm.* (2005), Nr. 2, S. 204–205

- [147] MA, C. ; BERTA, Y. ; WANG, Z. L.: Patterned aluminum nanowires produced by electron beam at the surface of AlF_3 single crystals. In: *Sol. State Comm.* 129 (2004), S. 681–685
- [148] MAKITA, T. ; DOI, K. ; NAKAMURA, K. ; TACHIBANA, A.: Structures and electronic properties of aluminum nanowires. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), Nr. 1, S. 538–546
- [149] LINNOLAHTI, M. ; PAKKANEN, T.A.: Molecular Structures of Alumina Nanoballs and Nanotubes: A Theoretical Study. In: *Inorg. Chem.* 43 (2004), Nr. 3, S. 1184–1189
- [150] SASAKI, T. ; EGAMI, Y. ; ONO, T. ; HIROSE, K.: First-principles calculation of transport properties of single-row aluminium nanowires suspended between semi-infinite crystalline electrodes. In: *Nanotechnol.* 15 (2004), S. 1882–1885
- [151] MATHUR, S. ; BARTH, S. ; SHEN, H. ; PYUN, J.-C. ; WERNER, U.: Size-Dependent Photoconductance in SnO_2 Nanowires. In: *small* 1 (2005), Nr. 7, S. 713–717
- [152] MATHUR, S. ; SHEN, H. ; SIVAKOV, V. ; WERNER, U.: Germanium Nanowires and Core-Shell Nanostructures by Chemical Vapor Deposition of $[\text{Ge}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]$. In: *Chem. Mater.* 16 (2004), Nr. 12, S. 2440–2456
- [153] SOW, E.: *Noch ohne Titel*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 2007/2008
- [154] BÄUMCHEN, O.: *Benetzungseigenschaften nanostrukturierter Materialien - Rasterkraftmikroskopische Studien an Nanokompositen und benetzungsstrukturierten Oberflächen* -. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diplomarbeit, 2006
- [155] GAO, P. ; WANG, L. W.: Sel-Assembled Nanowire-Nanoribbon Junction Arrays of ZnO . In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), Nr. 49, S. 12653–12658
- [156] JIN, Y. Z. ; ZHU, Y. Q. ; BRIGATTI, K. ; KROTO, H.W. ; WALTON, D. R. M.: Catalysed growth of novel aluminium oxide nanorods. In: *Appl. Phys. A* 77 (2003), S. 113–115
- [157] ZHU, Y. Q. ; JIN, Y. Z. ; KROTO, H. W. ; WALTON, D. R. M.: Co-catalysed VLS growth of novel ceramic nanostructures. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 685–689
- [158] MECKE, K.R.: Integral geometry and statistical physics. In: *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (1998), S. 861–899

- [159] MECKE, K.R. ; STOYAN, D.: Statistical physics and spatial statistics - The art of analysing and modelling spatial structures and patterns formation. In: *Lecture Notes in Physics* Bd. 554. Berlin : Springer, 2000
- [160] BECKER, J. ; GRÜN, G. ; SEEMANN, R. ; MANTZ, H. ; JACOBS, K. ; MECKE, K. R. ; BLOSSEY, R.: Complex dewetting scenarios captured by thin-film models. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 59–63
- [161] BARTHLOTT, W. ; NEINHUIS, C.: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. In: *Planta* 202 (1997), S. 1–8
- [162] SUN, T. ; FENG, L. ; GAO, X. ; JIANG, L.: Bioinspired Surfaces with Special Wettability. In: *Acc. Chem. Res.* 38 (2005), S. 644–652
- [163] CHEN, W. ; FADEEV, A. Y. ; HSIEH, M. C. ; ÖNER, D. ; YOUNGBLOOD, J. ; MCCARTHY, T. J.: Ultrahydrophobic and Ultralyophobic Surfaces: Some Comments and Examples. In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 10, S. 3395–3399
- [164] YOUNG, T.: An essay on the cohesion of fluids. In: *Phil. Trans. R. Soc.* 95 (1805), S. 65–87
- [165] BICO, J. ; MARZOLIN, C. ; QUÉRÉ, D.: Pearl drops. In: *Europhys. Lett.* 47 (1999), Nr. 2, S. 220–226
- [166] CASSIE, A. B. D. ; BAXTER, S.: Wettability of porous surfaces. In: *Trans. Farad. Soc.* 40 (1944), S. 546–551
- [167] QUÉRÉ, D.: Fakir droplets. In: *Nature Materials* 1 (2002), S. 14–15
- [168] LAFUMA, A. ; QUÉRÉ, D.: Superhydrophobic states. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 457–460
- [169] MIWA, M. ; NAKAJIMA, A. ; FUJISHIMA, A. ; HASHIMOTO, K. ; WATANABE, T.: Effects of the Surface Roughness on Sliding Angles of Water Droplets on Superhydrophobic Surfaces. In: *Langmuir* 16 (2000), Nr. 13, S. 5754–5760
- [170] HERMINGHAUS, S.: Roughness-induced non-wetting. In: *Europhys. Lett.* 52 (2000), Nr. 2, S. 165–170
- [171] OTTEN, A. ; HERMINGHAUS, S.: How Plants Keep Dry: A Physicist's Point of View. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 6, S. 2405–2408
- [172] HAZLETT, R.D.: Fractal applications: Wettability and contact angle. In: *J. Coll. Int. Sci.* 137 (1990), S. 527–533
- [173] ONDA, T. ; SHIBUICHI, S. ; SATOH, N. ; TSUJII, K.: Super-Water-Repellent Fractal Surfaces. In: *Langmuir* 12 (1996), Nr. 9, S. 2125–2127

- [174] SHIBUICHI, S. ; ONDA, T. ; SATOH, N. ; TSUJII, K.: Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 19512–19517
- [175] YOSHIMITSU, Z. ; NAKAJIMA, A. ; WATANABE, T. ; HASHIMOTO, K.: Effects of Surface Structure on the Hydrophobicity and Sliding Behavior of Water Droplets. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 5818–5822
- [176] EXTRAND, C. W.: Contact Angles and Hysteresis on Surfaces with Chemically Heterogeneous Islands. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 9, S. 3793–3796
- [177] EXTRAND, C. W.: Model for Contact Angles and Hysteresis and Ultraphobic Surfaces. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 21, S. 7991–7999
- [178] EXTRAND, C. W.: Criteria for Ultralyophobic Surfaces. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 12, S. 5013–5018
- [179] MARMUR, A.: The Lotus Effect: Superhydrophobicity and Metastability. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 9, S. 3517–3519
- [180] ZHAO, N. ; XU, J. ; XIE, Q. ; WENG, L. ; GUO, X. ; ZHANG, X. ; SHI, L.: Fabrication of biomimetic superhydrophobic coating with a micro-nano-binary structure. In: *Macromol. Rap. Comm.* 26 (2005), S. 1075–1080
- [181] ZHAI, J. ; LI, H.J. ; LI, Y.S. ; LI, S.H. ; JIANG, L.: Titel nicht übersetzt. In: *Physics (in Chinesisch)* 31 (2002), S. 483ff
- [182] FENG, L. ; LI, S. ; LI, Y. ; LI, H. ; ZHANG, L. ; ZHAI, J. ; SONG, Y. ; LIU, B. ; JIANG, L. ; ZHU, D.: Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. In: *Adv. Mater.* 14 (2002), Nr. 24, S. 1857–1860
- [183] RICHARD, D. ; QUÉRÉ, D.: Viscous drops rolling on a tilted non-wettable solid. In: *Europhys. Lett.* 48 (1999), Nr. 3, S. 286–291
- [184] NAKAJIMA, A. ; HASHIMOTO, K. ; WATANABE, T.: Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. In: *Monatsh. Chem. Chem. Month.* 132 (2001), S. 31–41
- [185] BLOSSEY, R.: Self-cleaning surfaces - virtual realities. In: *Nature Materials* 2 (2003), S. 301–306
- [186] TADANAGA, K. ; KATATA, N. ; MINAMI, T.: Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997), Nr. 4, S. 1040–1042
- [187] TADANAGA, K. ; KATATA, N. ; MINAMI, T.: Formation Process of Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency by the Sol-Gel Method. In: *J. Am. Ceram. Soc.* 80 (1997), Nr. 12, S. 3213–3216

- [188] INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA: *ICDD Powder Diffraction File*. USA, 1998
- [189] MOULDER, J.F. ; STICKLE, W.F. ; SOBOL, P.E. ; BOMBEN, K. ; CHASTAIN, J. (Hrsg.): *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation (Physical Electronics), 1992
- [190] WERNER, U. ; SOW, E. ; PETERSEN, C. ; VEITH, M.: *TEM-Untersuchungen an eindimensionalen Al-Al₂O₃-Nanostrukturen*. 2006. – unveröffentlichte Ergebnisse
- [191] EINSTEIN, A.: Zur Quantentheorie der Strahlung. In: *Phys. Z.* 18 (1917), S. 121–128
- [192] MAIMAN, T.H.: Stimulated optical radiation in ruby. In: *Nature* 187 (1960), S. 493–494
- [193] BÄUERLE, D.: *Laser processing and chemistry*. Berlin, Deutschland : Springer-Verlag, 1996
- [194] ALLMEN, M. von ; BLATTER, A.: *Laser-beam interaction with materials*. Berlin, Deutschland : Springer-Verlag, 1995
- [195] TASSIN, C. ; LAROUDIE, F. ; PONS, M. ; LELAIT, L.: Improvement of the wear resistance of 316L stainless steel by laser surface alloying. In: *Surf. Coat. Technol.* 80 (1996), Nr. 1-2, S. 207–210
- [196] ROY, A. ; MANNA, I.: Laser surface engineering to improve wear resistance of austempered ductile iron. In: *Mater. Sci. Eng. A* 297 (2001), Nr. 1-2, S. 85–93
- [197] WU, G.Q. ; HUANG, Z.: Superplastic forming/diffusion bonding of laser surface melted TiAl intermetallic alloy. In: *Scripta Mater.* 45 (2001), Nr. 8, S. 895–899
- [198] LAZARE, S. ; SRINIVASAN, R.: Surface Properties of Poly(ethylene terephthalate) Films Modified by Far-Ultraviolet Radiation at 193 nm (Laser) and 185 nm (Low Intensity). In: *J. Phys. Chem.* 90 (1986), S. 2124–2131
- [199] GARRISON, B.J. ; SRINIVASAN, R.: Laser Ablation of organic polymers: Microscopic models for photochemical and thermal processes. In: *J. Appl. Phys.* 57 (1985), Nr. 8, S. 2909–2914
- [200] LAWRENCE, J.: An analysis of the beam interaction characteristics of selected lasers with an alpha-alumina bioceramic. In: *Opt. Laser Eng.* 41 (2004), S. 505–514

- [201] HEINTZE, M. ; SANTOS, P.V. ; NEBEL, C.E. ; STUTZMANN, M.: Lateral structuring of silicon thin films by interference crystallization. In: *Appl. Phys. Lett.* 64 (1994), Nr. 23, S. 3148–3150
- [202] AICHMAYR, G. ; TOET, D. ; MULATO, M. ; SANTOS, P.V. ; SPANGENBERG, A. ; CHRISTIANSEN, S. ; ALBRECHT, M. ; STRUNK, H.P.: Lateral grain growth during the laser interference crystallization of a-Si. In: *Phys. Stat. Sol. A* 166 (1998), Nr. 2, S. 659–666
- [203] NEBEL, C.E. ; CHRISTIANSEN, S. ; STRUNK, H.P. ; DAHLHEIMER, B. ; KARRER, U. ; STUTZMANN, M.: Laser-interference crystallization of amorphous silicon: Applications and properties. In: *Phys. Stat. Sol. A* 166 (1998), Nr. 2, S. 667–674
- [204] KELLY, M.K. ; ROGG, J. ; NEBEL, C.E. ; STUTZMANN, M. ; KÁTAI, Sz.: High-resolution thermal processing of semiconductors using pulsed-laser interference patterning. In: *Phys. Stat. Sol. A* 166 (1998), Nr. 2, S. 651–657
- [205] KELLY, M.K. ; NEBEL, C.E. ; STUTZMANN, M. ; BÖHM, G.: Lateral structuring of III-V quantum well systems with pulsed-laser-induced transient thermal gratings. In: *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996), Nr. 14, S. 1984–1986
- [206] KELLY, M.K. ; AMBACHER, O. ; DAHLHEIMER, B. ; GROOS, G. ; DIMITROV, R. ; ANGERER, H. ; STUTZMANN, M.: Optical patterning of GaN films. In: *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996), Nr. 12, S. 1749–1751
- [207] NEBEL, C.E. ; ROGG, J. ; KELLY, M.K. ; DAHLHEIMER, B. ; ROTHER, M. ; BICHLER, M. ; WEGSCHEIDER, W. ; STUTZMANN, M.: Realization of AlGaAs antidot arrays by pulsed laser interference gratings. In: *J. Appl. Phys.* 82 (1997), Nr. 3, S. 1497–1499
- [208] DANIEL, C. ; BALK, T.J. ; WÜBBEN, T. ; MÜCKLICH, F.: Bio-mimetic scaling of mechanical behavior of thin films, coatings, and surfaces by Laser Interference Metallurgy. In: *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005), Nr. 9, S. 823–826
- [209] KELLY, M.K. ; DAHLHEIMER, B.: Extended resolution for lateral structuring with laser interference gratings using high-index input coupling. In: *Phys. Stat. Sol. A* 156 (1996), Nr. 2, S. k13–k19
- [210] MÜCKLICH, F. ; LASAGNI, A. ; DANIEL, C.: Laser interference metallurgy - Periodic surface patterning and formation of intermetallics. In: *Intermetallics* 13 (2005), Nr. 3-4, S. 437–442
- [211] Schutzrecht EP 0 944 479 B1 - Europäische Patentschrift (18.10.2000). SEGER, O. ; FABER, S. ; VEITH, M. ; FRITSCHER, E. ; DAUSCH, W.M. ; SCHMID, R. (Erfinder); BASF Aktiengesellschaft (Anmelder). Pr.: DE 196 52 242 16.12.1996

- [212] WANG, Q. ; ZHAO, W. ; LOZANO, J. ; SUN, Y.-M. ; WILLSON, C.G. ; WHITE, J.M.: Al/Al₂O₃ film growth and laser-induced transformation. In: *Appl. Surf. Sci.* 183 (2001), S. 182–190
- [213] LASAGNI, A. ; MÜCKLICH, F.: Study of the multilayer metallic films topography modified by laser interference irradiation. In: *Appl. Surf. Sci.* 240 (2005), Nr. 1-4, S. 214–221
- [214] LASAGNI, A. ; MÜCKLICH, F.: Structuring of metallic bi- and tri-nano-layer films by laser interference irradiation: Control of the structure depth. In: *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005), Nr. 1-4, S. 32–37
- [215] LASAGNI, A. ; HOLZAPFEL, C. ; MÜCKLICH, F.: Periodic Pattern Formation of Intermetallic Phases with Long Range Order by Laser Interference Metallurgy. In: *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005), Nr. 6, S. 487–492
- [216] LIU, Z. ; MENG, X.K. ; RECKTENWALD, T. ; MÜCKLICH, F.: Patterned intermetallic reaction of Ni₃Al by laser interference structuring. In: *Mater. Sci. Eng. A* 342 (2003), Nr. 1-2, S. 101–103
- [217] DANIEL, C. ; MÜCKLICH, F. ; LIU, Z.: Periodical micro-nano-structuring of metallic surfaces by interfering laser beams. In: *Appl. Surf. Sci.* 208-209 (2003), Nr. 1, S. 317–321
- [218] DANIEL, C. ; MÜCKLICH, F.: Micro-structural characterization of laser interference irradiated Ni/Al multi-films. In: *Appl. Surf. Sci.* 242 (2005), Nr. 1-2, S. 140–146
- [219] DANIEL, C. ; LASAGNI, A. ; MÜCKLICH, F.: Stress and texture evolution of Ni/Al multi-film by laser interference irradiation. In: *Surf. Coat Technol.* 180-181 (2004), S. 478–482
- [220] DANIEL, C. ; MÜCKLICH, F.: Electrical behavior of periodically microstructured Sn/CuSn₄ contact models under fretting conditions. In: *Wear* 257 (2004), Nr. 3-4, S. 266–270
- [221] LIU, K. W. ; GACHOT, C. ; LEIBENGUTH, P. ; MÜCKLICH, F.: Combinatorial experiment in Ni-Ti thin films by laser interference structuring. In: *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005), Nr. 1-4, S. 550–555
- [222] YU, F. ; LI, P. ; SHEN, H. ; MATHUR, S. ; LEHR, C.-M. ; BAKOWSKY, U. ; MÜCKLICH, F.: Laser interference lithography as a new and efficient technique for micropatterning of biopolymer surface. In: *Biomaterials* 26 (2005), Nr. 15, S. 2307–2312
- [223] YU, F. ; MÜCKLICH, F. ; LI, P. ; SHEN, H. ; MATHUR, S. ; LEHR, C.-M. ; BAKOWSKY, U.: In vitro cell response to a polymer surface micropatterned

- by laser interference lithography. In: *Biomacromolecules* 6 (2005), Nr. 3, S. 1160–1167
- [224] LI, P. ; BAKOWSKY, U. ; YU, F. ; LOEBACH, C. ; MÜCKLICH, F. ; LEHR, C.-M.: Laser ablation patterning by interference induces directional cell growth. In: *IEEE Trans. Nanobiosc.* 2 (2003), Nr. 3, S. 138–145
- [225] LASAGNI, A. ; SEALER, M. ; HOLZAPFEL, C. ; MAIER, W. F. ; MÜCKLICH, F.: Periodical Gratings in Mixed-Oxide Films by Laser-Interference Irradiation. In: *Adv. Mater.* 17 (2005), Nr. 18, S. 2228–2232
- [226] VEITH, M. ; MATHUR, S. ; LECERF, N. ; BARTZ, K. ; HEINTZ, M. ; HUCH, V.: Synthesis of a NdAlO₃/Al₂O₃ Ceramic-Ceramic Composite by Single-Source Precursor CVD. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), Nr. 2, S. 271–274
- [227] VEITH, M. ; MATHUR, S. ; SHEN, H. ; LECERF, N. ; HÜFNER, S. ; JILAVI, M.H.: Single-Step Preparation of Oxide-Oxide Nanocomposites: Chemical Vapor Synthesis of LnAlO₃/Al₂O₃ (Ln = Pr, Nd) Thin Films. In: *Chem. Mater.* 13 (2001), Nr. 11, S. 4041–4052
- [228] LIU, Z.: *Surface structuring with laser interference by high power pulsed UV-laser*. Saarbrücken, Universität des Saarlandes, Diss., 2002
- [229] MATHUR, S. ; VEITH, M. ; SIVAKOV, V. ; SHEN, H. ; GAO, H.-B.: Composition, morphology and particle size control in nanocrystalline iron oxide films grown by single-source CVD. In: *J. Phys. IV JP* 11 (2001), Nr. 3, S. Pr3487–Pr3494
- [230] MATHUR, S. ; VEITH, M. ; SIVAKOV, V. ; SHEN, H. ; HUCH, V. ; HARTMANN, U. ; GAO, H.-B.: Phase selective deposition and microstructure control in iron oxide films obtained by single-source CVD. In: *Chem. Vap. Dep.* 8 (2002), Nr. 6, S. 277–283
- [231] SIVAKOV, V. ; PETERSEN, C. ; DANIEL, C. ; SHEN, H. ; MÜCKLICH, F. ; MATHUR, S.: Laser induced local and periodic phase transformations in iron oxide thin films obtained by chemical vapour deposition. In: *Appl. Surf. Sci.* 247 (2005), Nr. 1-4, S. 513–517
- [232] VEITH, M. ; ANDRES, K. ; PETERSEN, C. ; DANIEL, C. ; HOLZAPFEL, C. ; MÜCKLICH, F.: Periodical Micro-Structuring of Hydride Containing Metastable Aluminiumoxide using Laser Interference Metallurgy. In: *Adv. Eng. Mater.* 7 (2005), Nr. 1-2, S. 27–30
- [233] PETERSEN, C. ; LASAGNI, A. ; HOLZAPFEL, C. ; DANIEL, F. C. M. C. Mücklich ; VEITH, M.: SEM/TEM characterization of periodical novel amorphous/nano-crystalline micro-composites obtained by laser interference structuring: The system HAIO-Al/Al₂O₃. In: *Appl. Surf. Sci.* accepted (2007)

- [234] BENNETT, T.D. ; GRIGOPOULOS, C.P. ; KRAJNOVICH, D.J.: Near-threshold laser sputtering of gold. In: *J. Appl. Phys.* 77 (1995), Nr. 2, S. 849–864
- [235] *Kapitel* Definitions in biomaterials. In: WILLIAMS, D.F.: *Progress in Biomedical Engineering*. New York : Elsevier, 1987
- [236] HENCH, L.L.: Biomaterials. In: *Science* 208 (1980), S. 826–831
- [237] WILLIAMS, D.F.: Review: Tissue-biomaterial interactions. In: *J. Marter. Sci.* 22 (1987), S. 3421–3445
- [238] KASEMO, B.: Biological Surface Science. In: *Surf. Sci.* 500 (2002), S. 656–677
- [239] LANGER, R. ; VACANTI, J.P.: Tissue Engineering. In: *Science* 260 (1993), S. 920–926
- [240] MEYER, U. ; JOOS, U. ; WIESMANN, H.P.: Biological and biophysical principles in extracorporal bone tissue engineering - Part I. In: *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* 33 (2004), S. 325–332
- [241] WIESMANN, H.P. ; JOOS, U. ; MEYER, U.: Biological and biophysical principles in extracorporal bone tissue engineering - Part II. In: *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* 33 (2004), S. 523–530
- [242] MEYER, U. ; JOOS, U. ; WIESMANN, H.P.: Biological and biophysical principles in extracorporal bone tissue engineering - Part III. In: *Int. J. Oral Maxillofac. Surg.* 33 (2004), S. 635–641
- [243] CASTNER, D.G. ; RATNER, B.D.: Biomedical surface science: Foundations to frontiers. In: *Surf. Sci.* 500 (2002), S. 28–60
- [244] TIRRELL, M. ; KOKKOLI, E. ; BIESALSKI, M.: The role of surface science in bioengineered materials. In: *Surf. Sci.* 500 (2002), S. 61–83
- [245] PETRONIS, S.: *Functionalized biomaterial surfaces made by micro- and nanofabrication*. Göteborg, Chalmers University of Technology and Göteborg University, Diss., 2002
- [246] KASEMO, B. ; GOLD, J.: Implant surfaces and interface processes. In: *Adv. Dent. Res.* 13 (1999), S. 8–20
- [247] LO, C.-M. ; WANG, H.-B. ; DEMBO, M. ; WANG, Y.-L.: Cell Movement Is Guided by the Rigidity of the Substrate. In: *Biophys. J.* 79 (2000), S. 144–152
- [248] PELHAM JR., R.J. ; WANG, Y.-L.: Cell locomotion and focal adhesions are regulated by substrate flexibility. In: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 94 (1997), S. 13661–13665

- [249] FOLCH, A. ; TONER, M.: Microengineering of Cellular Interactions. In: *Annu. Rev. Biomed. Eng.* 02 (2000), S. 227–256
- [250] BLAU, H.M. ; BALTIMORE, D.: Differentiation Requires Continuous Regulation. In: *J. Cell Bio.* 112 (1991), Nr. 5, S. 781–783
- [251] ZAMIR, E. ; GEIGER, B.: Components of cell-matrix adhesion. In: *J. Cell Sci.* 114 (2001), Nr. 20, S. 3577–3579
- [252] GUMBINER, B.M.: Cell Adhesion: The Molecular Basis of Tissue Architecture and Morphogenesis. In: *Cell* 84 (1996), 02, S. 345–357
- [253] GEIGER, B. ; BERSHADSKY, A. ; PANKOV, R. ; YAMADA, K.M.: Transmembrane extracellular matrix-cytoskeleton crosstalk. In: *Nature Rev. Mol. Cell Bio.* 2 (2001), 11, S. 793–805
- [254] PIERSCHBACHER, M.D. ; RUOSLAHTI, E.: Cell attachment activity of fibronectin can be duplicated by small synthetic fragments of the molecule. In: *Nature* 309 (1984), 05, S. 30–33
- [255] RUOSLAHTI, E. ; PIERSCHBACHER, M.D.: New Perspectives in Cell Adhesion: RGD and Integrins. In: *Science* 238 (1987), S. 491–497
- [256] HERSEL, U. ; DAHMEN, C. ; KESSLER, H.: RGD modified polymers: biomaterials for stimulated cell adhesion and beyond. In: *Biomaterials* 24 (2003), Nr. 24, S. 4385–4415
- [257] DURRIEU, M.-C.: Conception, élaboration et caractérisation de matériaux bioactifs - RGD modified materials: biomaterials for improved cell adhesion. In: *ITBM RBM* 26 (2005), S. 229–237
- [258] ARNOLD, M. ; CAVALCANTI-ADAM, E.A. ; GLASS, R. ; BLÜMMEL, W. J. E. J. Eck ; KANTLEHNER, M. ; KESSLER, H. ; SPATZ, J.P.: Activation of Integrin Function by Nanopatterned Adhesive Interfaces. In: *Chem. Phy. Chem.* 5 (2004), S. 383–388
- [259] CHEN, C.S. ; MRKSICH, M. ; HUANG, S. ; WHITESIDES, G. M. ; INGBER, D.E.: Geometric Control of Cell Life and Death. In: *Science* 276 (1997), S. 1425–1428
- [260] PALECEK, S.P. ; LOFTUS, J.C. ; GINSBERG, M.H. ; LAUFFENBURGER, D.A. ; HORWITZ, A.F.: Integrin-ligand binding properties govern cell migration speed through cell-substratum adhesiveness. In: *Nature* 385 (1997), S. 537–540
- [261] MA, P.X. ; ZHANG, R.: Synthetic nano-scale fibrous extracellular matrix. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 46 (1999), S. 60–72

- [262] WEBB, K. ; HLADY, V. ; TRESKO, P.A.: Relative importance of surface wettability and charged functional groups on NIH 3T3 fibroblast attachment, spreading, and cytoskeletal organisation. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 41 (1998), Nr. 3, S. 422–430
- [263] ALTANKOV, G. ; GRINNELL, F. ; GROTH, T.: Studies on the biocompatibility of materials: Fibroblast reorganization of substratum-bound fibronectin on surfaces varying in wettability. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 30 (1996), S. 385–391
- [264] DENIS, F.A. ; HANARP, P. ; SUTHERLAND, D.S. ; GOLD, J. ; MUSTIN, C. ; ROUXHET, P.G. ; DUFRÊNE, Y.F.: Protein Adsorption on Model Surfaces with Controlled Nanotopography and Chemistry. In: *Langmuir* 18 (2002), S. 819–828
- [265] RICH, A. ; HARRIS, A.K.: Anomalous preferences of cultured macrophages for hydrophobic and roughened substrata. In: *J. Cell Sci.* 50 (1981), S. 1–7
- [266] PONSONNET, L. ; REYBIER, K. ; JAFFREZIC, N. ; COMTE, V. ; LAGNEAU, C. ; LISSAC, M. ; MARTELET, C.: Relationship between surface properties (roughness, wettability) of titanium and titanium alloys and cell behaviour. In: *Mater. Sci. Eng. C* 23 (2003), S. 551–560
- [267] DELIGIANNI, D.D. ; KATSALA, N. ; LADAS, S. ; SOTIROPOULOU, D. ; AME-DEE, J. ; MISSIRLIS, Y.F.: Effect of surface roughness of the titanium alloy Ti-6Al-4V on human bone marrow cell response and on protein adsorption. In: *Biomater.* 22 (2001), S. 1241–1251
- [268] DELIGIANNI, D.D. ; KATSALA, N.D. ; KOUTSOUKOS, P.G. ; MISSIRLIS, Y.F.: Effect of surface roughness of hydroxyapatite on human bone marrow cell adhesion, proliferation, differentiation and detachment strength. In: *Biomater.* 22 (2001), S. 87–96
- [269] FLEMMING, R.G. ; MURPHY, C.J. ; ABRAMS, G.A. ; GOODMAN, S.L. ; NEALEY, P.F.: Effects of synthetic micro- and nano-structured surfaces on cell behavior. In: *Biomater.* 20 (1999), S. 573–588
- [270] SINGHVI, R. ; STEPHANOPOULOS, G. ; WANG, D.I.C.: Review: Effects on Substratum Morphology on Cell Physiology. In: *Biotechnol. Bioeng.* 43 (1994), S. 764–771
- [271] CLARK, P. ; CONNOLLY, P. ; CURTIS, A.S.G. ; DOW, J.A.T. ; WILKINSON, C.D.W.: Topographical control of cell behaviour: I. Simple step cues. In: *Development* 99 (1987), S. 439–448
- [272] CLARK, P. ; CONNOLLY, P. ; CURTIS, A.S.G. ; DOW, J.A.T. ; WILKINSON, C.D.W.: Topographical control of cell behaviour: II. multiple grooved substrata. In: *Development* 108 (1990), S. 635–644

- [273] RAJNICEK, A.M. ; BRITLAND, S. ; MCCAIG, C.D.: Contact guidance of CNS neurites on grooved quartz: influence of groove dimensions, neuronal age and cell type. In: *J. Cell Sci.* 110 (1997), S. 2905–2913
- [274] KEMKEMER, R. ; CSETE, M. ; SCHRANK, S. ; KAUFMANN, D. ; SPATZ, J.: The determination of the morphology of melanocytes by laser-generated periodic surface structures. In: *Mater. Sci. Eng. C.* 23 (2003), S. 437–440
- [275] LI, P. ; BAKOWSKY, U. ; YU, F. ; LOEHBACH, C. ; MUECKLICH, F. ; LEHR, C.-M.: Laser Ablation Patterning by Interference Induces Directional Cell Growth. In: *IEEE Trans. Nanobio.* 2 (2003), 09, Nr. 3, S. 138–145
- [276] YU, F. ; MÜCKLICH, F. ; LI, P. ; SHEN, H. ; MATHUR, S. ; LEHR, C.-M. ; BAKOWSKY, U.: In Vitro Cell Response to a Polymer Surface Micropatterned by Laser Interference Lithography. In: *Biomacromol.* 6 (2005), S. 1160–1167
- [277] ROSENBERG, M.D.: Long-range interactions between cell and substratum. In: *Proc. Natl. Acad. Sci.* 48 (1962), S. 1342–1349
- [278] SPATZ, J.P.: Cell-Nanostructure Interactions. In: NIEMEYER, C.M. (Hrsg.) ; MIRKIN, C.A. (Hrsg.): *Nanobiotechnology - Concepts, Applications and Perspectives*. Wiley-VCH, 2004, Kapitel 4, S. 53–65
- [279] WOJCIAK-STOTHARD, B. ; CURTIS, A. ; MONAGHAN, W. ; MACDONALD, K. ; C., Wilkinson.: Guidance and Activation of Murine Macrophages by Nanometric Scale Topography. In: *Exp. Cell Res.* 223 (1996), S. 426–435
- [280] CURTIS, A. ; WILKINSON, C.: New depth in cell behaviour: reactions of cells to nanotopography. In: *Biochem. Soc. Symp.* 65 (1999), S. 15–26
- [281] WOJCIAK-STOTHARD, B. ; CURTIS, A.S.G. ; MONAGHAN, W. ; MCGRATH, M. ; SOMMER, I. ; C., Wilkinson.: Role of the Cytoskeleton in the Reaction of Fibroblasts to Multiple Grooved Substrata. In: *Cell Motil. Cytoskeleton* 31 (1995), S. 147–158
- [282] CURTIS, A.S.G. ; WILKINSON, C.D.W.: Reactions of cells to topography. In: *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 9 (1998), Nr. 12, S. 1313–1329
- [283] CURTIS, A.S.G. ; CASEY, B. ; GALLAGHER, J.O. ; PASQUI, D. ; WOOD, M.A. ; WILKINSON, C.D.W.: Substratum nanotopography and the adhesion of biological cells. Are symmetry or regularity of nanotopography important? In: *Biophys. Chem.* 94 (2001), S. 275–283
- [284] DALBY, M.J. ; RIEHLE, M.O. ; JOHNSTONE, H.J.H. ; AFFROSSMAN, S. ; CURTIS, A.S.G.: Polymer-Demixed Nanotopography: Control of Fibroblast Spreading and Proliferation. In: *Tissue Eng.* 8 (2001), Nr. 6, S. 1099–1108

- [285] DALBY, M.J. ; YARWOOD, S.J. ; RIEHLE, M.O. ; JOHNSTONE, H.J.H. ; AFFROSSMAN, S. ; CURTIS, A.S.G.: Increasing Fibroblast Response to Materials Using Nanotopography: Morphological and Genetic Measurements of Cell Response to 13-nm-High Polymer Demixed Islands. In: *Exp. Cell Res.* 276 (2002), S. 1–9
- [286] DALBY, M.J. ; CHILDS, S. ; RIEHLE, M.O. ; JOHNSTONE, H.J.H. ; AFFROSSMAN, S. ; CURTIS, A.S.G.: Fibroblast reaction to island topography: changes in cytoskeleton and morphology with time. In: *Biomater* 24 (2003), S. 927–935
- [287] DALBY, M.J. ; RIEHLE, M.O. ; JOHNSTONE, H. ; AFFROSSMAN, S. ; CURTIS, A.S.G.: In vitro reaction of endothelial cells to polymer demixed nanotopography. In: *Biomater.* 23 (2002), S. 2945–2954
- [288] CLARK, P. ; CONNOLLY, P. ; CURTIS, A.S.G. ; DOW, J.A.T. ; WILKINSON, C.D.W.: Cell guidance by ultrafine topography *in vitro*. In: *J. Cell Sci.* 99 (1991), S. 73–77
- [289] WEBB, A. ; CLARK, P. ; SKEPPER, J. ; COMPSTON, A. ; WOOD, A.: Guidance of oligodendrocytes and their progenitors by substratum topography. In: *J. Cell Sci.* 108 (1995), S. 2747–2760
- [290] TURNER, S. ; KAM, L. ; ISAACSON, M. ; CRAIGHEAD, H.G. ; SHAIN, W. ; TURNER, J.: Cell attachment on silicon nanostructures. In: *J. Vac. Sci. Technol. B* 15 (1997), Nr. 6, S. 2848–2854
- [291] PRICE, R.L. ; HABERSTROH, K.M. ; WEBSTER, T.J.: Enhanced functions of osteoblasts on nanostructured surfaces of carbon and alumina. In: *Med. Bio. Eng. Comp.* 41 (2003), S. 372–375
- [292] BAUER, L. A. ; BIRENBAUM, N.S. ; MEYER, G.J.: Biological applications of high aspect ratio nanoparticles. In: *J. Mater. Chem.* 14 (2004), S. 517–526
- [293] SIRDESHMUKH, R ; TEKER, K. ; PANCHAPAKESAN, B.: Biological Functionalization of Carbon Nanotubes. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 823 (2004), S. W4.1.1–W4.1.6
- [294] SHIM, M. ; KAM, N.W. ; KAM, S. ; CHEN, R.J. ; LI, Y. ; DAI, H.: Functionalization of Carbon Nanotubes for Biocompatibility and Biomolecular Recognition. In: *Nano Lett.* 2 (2002), Nr. 4, S. 285–288
- [295] KATZ, E. ; WILLNER, I.: Biomolecule-Functionalized Carbon Nanotubes: Applications in Nanobioelectronics. In: *ChemPhysChem* 5 (2004), S. 1084–1104
- [296] LITVINOVA, E.: Nanofiber Alumina Enhances Osteoblast Function for Orthopedic Implants. In: *MRS Bull.* (2003), 12, S. 889–890

- [297] WEBSTER, T.J. ; HELLENMEYER, E.L. ; PRICE, R.L.: Increased osteoblast functions on theta+ delta nanofiber alumina. In: *Biomaterials* 26 (2005), S. 953–960
- [298] PRICE, R.L. ; ELLISON, K. ; HABERSTROH, K.M. ; WEBSTER, T.J.: Nanometer surface roughness increases select osteoblast adhesion on carbon nanofiber compacts. In: *J. Biomed. Mater. Res. A* 70 (2004), S. 129–138
- [299] AOKI, N. ; YOKOYAMA, A. ; NODASAKA, Y. ; AKASAKA, T. ; UO, M. ; SATO, Y. ; TOHJI, K. ; WATARI, F.: Cell Culture on a Carbon Nanotube Scaffold. In: *J. Biomed. Nanotechnol.* 1 (2005), Nr. 4, S. 402–405
- [300] PRICE, R.L. ; GUTWEIN, L.G. ; KALEDIN, L. ; TEPPER, F. ; WEBSTER, T.J.: Osteoblast function on nanophase alumina materials: Influence of chemistry, phase, and topography. In: *J. Biomed. Mater. Res. A* 67 (2003), Nr. 4, S. 1284–1293
- [301] WEBSTER, T.J. ; WAID, M.C. ; MCKENZIE, J.L. ; PRICE, R.L. ; EJIOFOR, J.U.: Nano-biotechnology: carbon nanofibres as improved neural and orthopaedic implants. In: *Nanotechnol.* 15 (2004), S. 48–54
- [302] CHUN, A.L. ; MORALEZ, J.G. ; FENNIRI, H. ; WEBSTER, T.J.: Helical rosette nanotubes: a more effective orthopaedic implant material. In: *Nanotechnol.* 15 (2004), S. S234–S239
- [303] OH, S.-H. ; FIN ONES, R.R. ; DARAIO, C. ; CHEN, L.-H. ; JIN, S.: Growth of nano-scale hydroxyapatite using chemically treated titanium oxide nanotubes. In: *Biomater.* 26 (2005), S. 4938–4943
- [304] RAMANATHAN, K. ; BANGAR, M.A. ; YUN, M. ; CHEN, W. ; MYUNG, N.V. ; MULCHANDANI, A.: Bioaffinity Sensing Using Biologically Functionalized Conducting-Polymer Nanowire. In: *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005), Nr. 2, S. 496–497
- [305] AINSLIE, K.M. ; SHARMA, G. ; DYER, M.A. ; GRIMES, C.A. ; PISHKO, M.V.: Attenuation of Protein Adsorption on Static and Oscillating Magnetostrictive Nanowires. In: *Nano Lett.* 5 (2005), Nr. 5, S. 1852–1856
- [306] BRITLAND, S. ; PERRIDGE, C. ; DENYER, M. ; MORGAN, H. ; CURTIS, C. A. W. A. Wilkinson: Morphogenetic guidance cues can interact synergistically and hierarchically in steering nerve cell growth. In: *Exp. Biol. Online* 1 (1996), Nr. 2
- [307] ANDRADE, J.D. ; HLADY, V.: Protein Adsorption and Materials Biocompatibility: A Tutorial Review and Suggested Hypotheses. In: *Adv. Polym. Sci.* 79 (1986), S. 1–63

- [308] MRKSICH, M.: Tailored substrates for studies of attached cell culture. In: *Cell. Mol. Life Sci.* 54 (1998), S. 653–662
- [309] WÄLIVAARA, B. ; ARONSSON, B.O. ; RODAHL, M. ; LAUSMAA, J. ; TENGVALL, P.: Titanium with different oxides: In vitro studies of protein adsorption and contact activation. In: *Biomaterials* 15 (1994), S. 827–834
- [310] BERGMAN, A. A. ; BUIJS, J. ; HERBIG, J. ; MATHES, D.T. ; DEMAREST, J. J. ; WILSON, C.D. ; REIMANN, C.T. ; BARAGIOLA, R.A. ; HULL, R. ; OSCARSSON, S.O.: Nanometer-Scale Arrangement of Human Serum Albumin by Adsorption on Defect Arrays Created with a Finely Focused Ion Beam. In: *Langmuir* 14 (1998), Nr. 24, S. 6785–6788
- [311] SUTHERLAND, D.S. ; BROBERG, M. ; NYGREN, H. ; KASEMO, B.: Influence of Nanoscale Surface Topography and Chemistry on the Functional Behaviour of an Adsorbed Model Macromolecule. In: *Macromol. Biosci.* 1 (2001), Nr. 6, S. 270–273
- [312] KAPUR, R. ; RUDOLPH, A.S.: Cellular and Cytoskeleton Morphology and Strength of Adhesion of Cells on Self-Assembled Monolayers of Organosilanes. In: *Exp. Cell Res.* 244 (1998), S. 275–285
- [313] MCFARLAND, C.D. ; THOMAS, C.H. ; DEFILIPPIS, C. ; STEELE, J.G. ; HEALY, K.E.: Protein Adsorption and Cell Attachment to Patterned Surfaces. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 49 (2000), S. 200–210
- [314] JENNEY, C.R. ; ANDERSON, J.M.: Alkylsilane-modified surfaces: Inhibition of human macrophage adhesion and foreign body giant cell formation. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 46 (1999), Nr. 1, S. 11–21
- [315] POPAT, K.C. ; MOR, G. ; GRIMES, C.A. ; DESAI, T.A.: Surface Modification of Nanoporous Alumina Surfaces with Poly(ethylene glycol). In: *Langmuir* 20 (2004), S. 8035–8041
- [316] BHATIA, S.K. ; HICKMAN, J.J. ; LIGLER, F.S.: New Approach To Producing Patterned Biomolecular Assemblies. In: *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992), S. 4432–4433
- [317] SCOTCHFORD, C.A. ; COOPER, E. ; LEGGETT, G.J. ; DOWNES, S.: Growth of human osteoblast-like cells on alkanethiol on gold self-assembled monolayers: The effect of surface chemistry. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 41 (1998), S. 431–442
- [318] MARTÍN-PALMA, R.J. ; MANSO, M. ; PÉREZ-RIGUEIRO, J. ; GARCÍA-RUIZ, J.P. ; MARTÍNEZ-DUART, J.M.: Surface biofunctionalization of materials by amine groups. In: *J. Mater. Res.* 19 (2004), Nr. 8, S. 2415–2420

- [319] NANJI, A. ; WUEST, J.D. ; PERU, L. ; BRUNET, P. ; SHARMA, V. ; ZALZAL, S. ; MCKEE, M.D.: Chemical modification of titanium surfaces for covalent attachment of biological molecules. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 40 (1998), S. 324–335
- [320] COOK, J.R. ; CRUTE, L.M. B.E. P. B.E. Patrone ; GABRIELS, J. ; LANE, M.E. ; BUSKIRK, R.G. van: Microporosity of the substratum regulates differentiation of MDCK cells in vitro. In: *In Vitro Cell. Dev. Biol.* 25 (1989), Nr. 10, S. 914–922
- [321] WINKELMANN, M. ; GOLD, J. ; HAUERT, R. ; KASEMO, B. ; SPENCER, N.D. ; BRUNETTE, D.M. ; TEXTOR, M.: Chemically patterned, metal-oxide-based surfaces produced by photolithographic techniques for studying protein- and cell-surface interactions. I: Microfabrication and surface characterization. In: *Biomaterials* 24 (2003), S. 1133–1145
- [322] SCOTCHFORD, C.A. ; BALL, M. ; WINKELMANN, M. ; VÖRÖS, J. ; CSUCS, C. ; BRUNETTE, D.M. ; DANUSER, G. ; TEXTOR, M.: Chemically patterned, metal-oxide-based surfaces produced by photolithographic techniques for studying protein- and cell-surface interactions. II: Protein adsorption and early cell interactions. In: *Biomater.* 24 (2003), S. 1147–1158
- [323] MCKEEHAN, W.L. ; HAM, R.G.: Stimulation of clonal growth of normal fibroblasts with substrata coated with basic polymers. In: *J. Cell Bio.* 71 (1976), S. 727–734
- [324] BOGNER, E. ; DOMINZI, K. ; HAGL, P. ; BERTAGNOLLI, E. ; WIRTH, M. ; GABOR, F. ; BREZNA, W. ; WANZENBOECK, H.D.: Bridging the gap - Biocompatibility of microelectronic materials. In: *Acta Biomater.* 2 (2006), S. 229–237
- [325] RÄISÄNEN, L. ; KÖNÖNEN, M. ; JUHANOJA, J. ; VARPAVAARA, P. ; HAUTANIEMI, J. ; KIVILAHTI, J. ; HORMIA, M.: Expression of cell adhesion complexes in epithelial cells seeded on biomaterial surfaces. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 49 (2000), Nr. 1, S. 79–87
- [326] CHRISTEL, P. ; MEUNIER, A. ; DORLOT, J.M. ; CROLET, J.M. ; WITVOLET, J. ; SEDEL, L. ; BOUTIN, P.M.: Biomechanical Compatibility and Design of Ceramic Implants for Orthopedic Surgery. In: DUCHEYNE, P. (Hrsg.) ; LEMONS, J. (Hrsg.): *Bioceramics: Material Characteristics Versus in Vivo Behavior* Bd. 523. New York : New York Academy of Science, 1988, S. 234
- [327] RATNER, B.D. ; A.S., Hoffmann ; SCHOEN, F.J. ; LEMON, J.E.: *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine.* Publ. Academic Press, 1996

- [328] HERNIGOU, P. ; BAHRAMI, T.: Zirconia and alumina ceramics in comparison with stainless-steel heads. In: *J. Bone Joint Surg.* 85-B (2003), 05, S. 504–509
- [329] JALLOT, E. ; BENHAYOUNE, H. ; KILIAN, L. ; JOSSET, Y.: Kinetics of Short-Term Physicochemical Reactions at the Periphery of Bioactive Glass Particles. A Transmission Electron Microscopy Cryo-X-ray Microanalysis of Diffusible Ions. In: *Langmuir* 19 (2003), Nr. 9, S. 3840–3847
- [330] HAMADOUCHE, M. ; MEUNIER, A. ; GREENSPAN, D.C. ; BLANCHAT, C. ; ZHONG, J.P. ; LA TORRE, G.P. ; SEDEL, L.: Bioactivity of sol-gel bioactive glass coated alumina implants. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 52 (2000), S. 422–429
- [331] KIM, C. Y. ; JEE, S.S.: Hydroxyapatite formation on bioactive-glazed alumina. In: *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003), S. 1803–1811
- [332] SWAN, E.E.L. ; POPAT, K.C. ; GRIMES, C.A. ; DESAI, T.A.: Fabrication and evaluation of nanoporous alumina membranes for osteoblast culture. In: *J. Biomed. Mater. Res. A* 72A (2005), 03, Nr. 3, S. 288–295
- [333] WALPOLE, A.R. ; BRIGGS, E.P. ; KARLSSON, M. ; PALSGARD, E. ; WILSHAW, P.R.: Nano-porous Alumina Coatings for Improved Bone Implant Interfaces. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 34 (2003), Nr. 12, S. 1064–1068
- [334] HE, L.-P. ; MAI, Y.-W. ; CHEN, Z.-Z.: Effects of anodization voltage on CaP/Al₂O₃-Ti nanometre biocomposites. In: *Nanotechnol.* 15 (2004), S. 1465–1471
- [335] KARLSSON, M. ; JOHANSSON, A. ; TANG, L. ; BOMAN, M.: Nanoporous Aluminum Oxide Affects Neutrophil Behaviour. In: *Microscop. Res. Tech.* 63 (2004), S. 259–265
- [336] NISHIO, K. ; NEO, M. ; AKIYAMA, H. ; OKADA, Y. ; KOKUBO, T. ; NAKAMURA, T.: Effects of apatite and wollastonite containing glass-ceramic powder and two types of alumina powder in composites on osteoblastic differentiation of bone marrow cells. In: *J. Biomed. Mater. Res.* 55 (2001), Nr. 2, S. 164–176
- [337] SEDEL, L. ; SIMEON, J. ; MEUNIER, A. ; VILETTE, J.M. ; LAUNAY, S.M.: Prostaglandin E₂ level in tissue surrounding aseptic failed total hips - Effects of materials. In: *Arch. Orthopaed. Trauma Surg.* 111 (1992), Nr. 5, S. 255–258
- [338] MOCHIDA, Y. ; BOEHLER, M. ; SALZER, M. ; BAUER, T.W.: Debris from failed ceramic-on-ceramic and ceramic-on-polyethylene hip prostheses. In: *Clin. Orthopaed. Rel. Res.* 389 (2001), S. 112–125

- [339] BELLOWS, C.G. ; HEERSCHÉ, J.N.M. ; AUBIN, J.E.: Aluminum Accelerates Osteoblastic Differentiation But is Cytotoxic in Long-Term Rat Calvaria Cell Cultures. In: *Calcif. Tissue Int.* 65 (1999), S. 59–65
- [340] YANG, L. ; WATTS, D.J.: Particle surface characteristics may play an important role in phytotoxicity of alumina nanoparticles. In: *Tox. Lett.* 158 (2005), S. 122–132
- [341] JIANG, D. ; TANG, J. ; LIU, B. ; YANG, P. ; KONG, J.: Ultrathin Alumina Sol-Gel-Derived Films: Allowing Direct Detection of the Liver Fibrosis Markers by Capacitance MEasurements. In: *Anal. Chem.* 75 (2003), 09, Nr. 17, S. 4578–4584
- [342] LIU, Z. ; LIU, B. ; KONG, J. ; DENG, J.: Probing Trace Phenols Based on Mediator-Free Alumina Sol-Gel Derived Tyrosinase Biosensor. In: *Anal. Chem.* 72 (2000), 10, Nr. 19, S. 4707–4712
- [343] DESMOULIÈRE, A. ; GEINOZ, A. ; GABBIANI, F. ; GABBIANI, G.: Transforming Growth Factor- β 1 Induces α -Smooth Muscle Actin Expression in Granulation Tissue Myofibroblasts and in Quiescent and Growing Cultured Fibroblasts. In: *J. Cell Biol.* 122 (1993), Nr. 1, S. 103–111
- [344] HINZ, B. ; MASTRANGELO, D. ; ISELIN, C.E. ; CHAPONNIER, C. ; GABBIANI, G.: Mechanical Tension Controls Granulation Tissue Contractile Activity and MYofibroblast Differentiation. In: *Am. J. Pathol.* 159 (2001), Nr. 3, S. 1009–1020
- [345] VAUGHAN, M.B. ; HOWARD, E.W. ; TOMASEK, J.J.: Transforming Growth Factor- β 1 Promotes the Morphological and Functional Differentiation of the Myofibroblast. In: *Exp. Cell Res.* 257 (2000), S. 180–189
- [346] GABBIANI, G.: The myofibroblast in wound healing and fibrocontractive diseases. In: *J. Pathol.* 200 (2003), S. 500–503
- [347] SKALLI, O. ; ROPRAZ, P. ; TRZECIAK, A. ; BENZONANA, G. ; GILLESSEN, D. ; GABBIANI, G.: A Monoclonal Antibody against α -Smooth Muscle Actin: A New Probe for Smooth Muscle Differentiation. In: *J. Cell Biol.* 103 (1986), Nr. 6-2, S. 2787–2796
- [348] TOMASEK, J.J. ; GABBIANI, G. ; HINZ, B. ; CHAPONNIER, C. ; BROWN, R.A.: Myofibroblasts and mechanoregulation of connective tissue remodelling. In: *Nature Rev. Mol. Cell Biol.* 3 (2002), S. 349–363
- [349] VEITH, M. ; KNEIP, S.: New Metal-ceramic composites grown by metalorganic chemical vapour deposition. In: *J. Mater. Sci. Let.* 13 (1994), Nr. 5, S. 335–337

Abbildungsverzeichnis

2.1. Schematische Darstellung der Vorgänge bei der chemischen Gasphasenabscheidung nach [19]	8
2.2. Schematische Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten <i>Cold-Wall-CVD</i> -Reaktors	10
2.3. Molekülstruktur des Precursor <i>Tert</i> -butoxyalan $[H_2AlO^tBu]_2$ nach [42]	15
2.4. Strukturvorschlag des Oxoaluminiumhydrids HAlO mit terminalem Aluminiumhydrid nach [60]	22
2.5. Strukturvorschlag des Oxoaluminiumhydrids HAlO mit verbrückendem Aluminiumhydrid nach [60]	22
2.6. Skizze zur IR-External Reflection Absorption Spectroscopy (IR-ERAS) (nach [69])	28
2.7. Optische Situation im Falle des Zweimedienmodells (nach [69]) . . .	31
2.8. Optische Situation im Falle des Dreimedienmodells (nach [69]) . . .	36
2.9. IR-ERAS-Spektren einer HAlO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf einem Edelmetallsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}=300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h, $d_{\text{Schicht}}=1822\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 70° , p- und s-Polarisation)	38

- 2.10. Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnetes IR-ERAS-Spektrum und gemessenes IR-ERAS-Spektrum einer HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{Substrat}=300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Precursor}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=35 min, $d_{Schicht}=200\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 50° , p-Polarisation) 41
- 2.11. Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren einer HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{Substrat}=300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Precursor}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=35 min, $d_{Schicht}=200\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 30° und 70° , p-Polarisation) 42
- 2.12. Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren einer HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{Substrat}=300\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Precursor}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h, $d_{Schicht}=1822\text{ nm}$, Messparameter: Einfallswinkel 50° , p- und s-Polarisation) 43
- 2.13. Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren von HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{Substrat}=290\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{Precursor}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauern= a) 20 min, b) 60 min, c) 120 min, $d_{Schicht}=$ a) 83 nm, b) 353 nm, c) 690 nm, d) 500 nm (berechnet), Messparameter: Einfallswinkel 50° , p-Polarisation) 45

- 2.14. Mittels Oszilatormodell-Parameterfit-Methode errechnete IR-ERAS-Spektren und gemessene IR-ERAS-Spektren von HAIO-Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} =$ a) $290\text{ }^\circ\text{C}$ und b) $350\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauern = a) 60 min und b) 35 min , $d_{\text{Schicht}} =$ a) 353 nm , b) 301 nm , c) 500 nm (berechnet), Messparameter: Einfallswinkel 50° , p-Polarisation) 47
- 3.1. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Al_2O_3 -Substraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer = 10 min) 59
- 3.2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Silizium- bzw. Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer = 5 min) 62
- 3.3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Silizium- bzw. Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer = 30 min) 64
- 3.4. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von Mikro- und Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} = 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer = 30 min) 65

-
- 3.5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Mikro- und Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ °C}$, Abscheidedauer=120 min) 66
- 3.6. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präparierten Querschnitts durch Mikro- und Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ °C}$, Abscheidedauer=120 min) 67
- 3.7. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eindimensionaler Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf Silizium- bzw. Edelstahlsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ °C}$, Abscheidedauer=1 min) 70
- 3.8. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ °C}$, Abscheidedauer=1 min) 71
- 3.9. Skizze zur Erläuterung der Faltung zwischen AFM-Spitze und kleinen zylinder- oder kugelförmigen Objekten bei rasterkraftmikroskopische Aufnahmen [154] 72
- 3.10. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen einer eindimensionalen Nanostruktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[H_2AlO^tBu]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}\leq 600\text{ °C}$, $T_{\text{Precursor}}\geq 0\text{ °C}$, Abscheidedauer=5 min): Bestimmung des Querschnitts 73

- 3.11. Rasterelektronen- und rasterkraftmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min) 74
- 3.12. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präparierten Querschnitts eindimensionale Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min) 75
- 3.13. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=75 min) 76
- 3.14. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen und der überlagerten Mikrostruktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}\leq 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}\geq 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min) 77
- 3.15. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels fokussiertem Gallium-Ionenstrahl präparierten Querschnitts einer binären Mikro-Nano-Struktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}}\leq 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}\geq 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min) 78
- 3.16. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der binären Mikro-Nano-Struktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}\leq 600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}\geq 0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min) 79

- 3.17. Rasterkraftmikroskopische Aufnahmen der binären Mikro-Nano-Struktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf Siliziumsubstraten erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0 \text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min): Nicht-lineare Höhenskala 80
- 3.18. Skizze zur Verdeutlichung der Vorgehensweise bei Minkowski-Analysen 81
- 3.19. Flächenfunktionale der Minkowski-Analyse der binären Mikro-Nano-Struktur, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ erzeugt wurden: Abhängigkeiten von Precursorfluss und Substrat 82
- 3.20. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Blattoberfläche der Lotus-Pflanzen (*Nelumbo nucifera* nach [162]). 85
- 3.21. Kontaktwinkelmessung an einer Oberfläche, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}} \leq 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} \geq 0 \text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 min: Wassertropfen nach dem Aufbringen auf die Oberfläche mittels einer Kanüle 96
- 3.22. Raumtemperatur-Röntgendiffraktogramm einer Al- Al_2O_3 Schicht, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Kupfersubstrat erzeugt wurde ($T_{\text{Substrat}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=20 min). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File (04-0787): Aluminium (rot), (04-0836): Kupfer (grün) [188] 99
- 3.23. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}} = 600 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s) . . 100

- 3.24. Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s) 101
- 3.25. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat (oben links zu erkennen) erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s) 102
- 3.26. Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s) 103
- 3.27. Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File [188]: Aluminium (04-0790).104
- 3.28. Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=25\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=30 s). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File [188]: $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (46-1131). . 105

-
- 3.29. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h) . . . 105
- 3.30. Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File [188] 106
- 3.31. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Edelstahlsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h) 106
- 3.32. Energiedispersiver Röntgenstrahlanalytik im Transmissionselektronenmikroskop von eindimensionalen Nanostrukturen, die mittels chemischer Gasphasenabscheidung des Precursors $[\text{H}_2\text{AlO}^t\text{Bu}]_2$ auf einem Siliziumsubstrat erzeugt wurden ($T_{\text{Substrat}}=600\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0\text{ }^\circ\text{C}$, Abscheidedauer=2 h) 107
- 4.1. Apparativer Aufbau des Lasersystems nach [208] 114
- 4.2. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer HAIO-Schicht auf Edelstahl vor und nach Laserinterferenzstrukturierung (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266\text{ nm}$, 1 Laserpuls, Fluenz= 250 mJ cm^{-2} , Periode $6,3\text{ }\mu\text{m}$) 125
- 4.3. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer HAIO-Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung: Abhängigkeit der Oberflächenmorphologie von der Fluenz (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266\text{ nm}$, 1 Laserpuls, Periode $6,3\text{ }\mu\text{m}$) 126

-
- 4.4. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts einer HAIO-Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung: a) Übersicht b) - g) Laserinterferenzmaxima mit zunehmender Fluenz (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266$ nm, 1 Laserpuls, Durchschnittliche Fluenz= 330 mJ cm⁻², Periode $6,3$ μ m) 131
- 4.5. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines mittels FIB präparierten Querschnitts einer HAIO-Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (Zweistrahlinterferenz, $\lambda=266$ nm, 1 Laserpuls, Fluenz= 330 mJ cm⁻², Periode $6,3$ μ m) 132
- 4.6. Raumtemperatur-Röntgendiffraktogramm einer HAIO Schicht auf Kupfer vor und nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=266$ nm, Fluenz = 222 mJ cm⁻², 10 Pulse, Winkel zwischen den Strahlen $6,2^\circ$, resultierende Periodizität $1,8$ μ m). Indizierung nach ICDD Powder Diffraction File (04-0836): Kupfer (blau), (10-0425): γ -Aluminiumoxid (grün) [188] 134
- 4.7. Indiziertes Elektronendiffraktogramm (SAED) einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=355$ nm, Fluenz = 210 mJ cm⁻², 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $6,2^\circ$, resultierende Periodizität $3,3$ μ m). 137
- 4.8. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und Elektronendiffraktogramme (SAED) einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=355$ nm, Fluenz= 210 mJ cm⁻², 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $2,4^\circ$, resultierende Periodizität $3,3$ μ m). Die TEM-Aufnahme zeigt ein Laserinterferenzmaximum und ein -minimum. Die Diffraktogramme wurden an den mit Pfeilen markierten Stellen aufgenommen. 138

-
- 4.9. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=266\text{nm}$, 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $2,4^\circ$, resultierende Periodizität $6,3\mu\text{m}$). Die TEM-Aufnahme zeigt einen Wulst am Rande eines Laserinterferenzmaximum 139
- 4.10. Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme und Elektronenbeugung (konvergente Beugung) einer HAIO Schicht auf Edelstahl nach Laserinterferenzstrukturierung (2-Strahl-Interferenz, $\lambda=266\text{nm}$, 1 Puls, Winkel zwischen den Strahlen $2,4^\circ$, resultierende Periodizität $6,3\mu\text{m}$). Die HRTEM-Aufnahme zeigt Bereiche eines Wulsts am Rande eines Laserinterferenzmaximum, die Beugungsaufnahme wurde im entsprechenden Bereich aufgenommen 140
- 4.11. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen einer HAIO-Schicht auf Edelstahl vor und nach Laserinterferenzstrukturierung (Zweistrahlin-terferenz, $\lambda=266\text{ nm}$, Periode $6,3\mu\text{m}$): Abhängigkeit von Fluenz und Pulszahl 142
- 5.1. Schematische Darstellung der grundlegenden Wechselwirkungen zwischen biologischen System und Materialoberfläche. Neben der direkten Wechselwirkung mit Oberflächenstrukturen der gleichen Längenskala (s. links) besteht auch eine vertikale Abhängigkeit, d. h. z. B. dass die Bindungsstärke und Struktur der Wasserschicht auf der Oberfläche die Proteinadsorption und -konformation beeinflusst, was wiederum Einfluss auf die Zellanhaftung und -funktion hat (nach [245]). 146
- 5.2. Lichtmikroskopische Aufnahmen von humanen Endothelzellen auf einer HAIO und einer $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht 167
- 5.3. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von humanen, primären Monocyten auf einer HAIO und einer $\text{Al}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht (Kernfärbung mit 4',6-Diamidino-2-Phenylindol (DAPI)) 168

5.4. Schematische Darstellung der zweistufigen Differenzierung von Fibroblasten zu Myofibroblasten (nach [348]).	169
5.5. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf einer HAIO- und einer Al·Al ₂ O ₃ -Schicht sowie einem unbeschichteten Siliziumwafer (Blau: mittels DAPI gefärbter Zellkern, Rot: mittels Immunofluoreszenzfärbung gefärbte <i>α-smooth-muscle</i> -Aktin-Fasern) . . .	171
5.6. Quantitative Auswertung von fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf HAIO- und Al·Al ₂ O ₃ -Schichten sowie unbeschichteten Siliziumwafern: Zelldichte und Anteil differenzierter Zellen	172
5.7. Fluoreszenzmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf einer mikrostrukturierten Al·Al ₂ O ₃ -Schicht (Blau: mittels DAPI gefärbter Zellkern, Rot: mittels Immunofluoreszenzfärbung gefärbte <i>α-smooth-muscle</i> -Aktin-Fasern)	173
5.8. Durchlichtmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf Al·Al ₂ O ₃ -Schichten: Einfluss der Funktionalisierung mit Aminopropyl-Trimethoxysilan (Kontrolle: NHDF auf Glasoberflächen)	174
5.9. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer Al·Al ₂ O ₃ -Schicht (T _{Substrat} =600 °C, T _{Precursor} =0 °C, t=10 min) auf Glas vor und nach der Funktionalisierung mit Aminopropyl-Trimethoxysilan	175
5.10. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von NHDF auf funktionalisierten Al·Al ₂ O ₃ -Schichten	176
5.11. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (ESEM) von NHDF auf funktionalisierten Al·Al ₂ O ₃ -Schichten	177

Tabellenverzeichnis

2.1. IR-Bandenzuordnung von H-Al und Al-O-Schwingungen in HAIO nach [47; 48; 75; 76]	37
4.1. Schwellenfluenz für Materialablation und Absorptionslänge für verschiedene Laser in α -Al ₂ O ₃ nach [200]	113
5.1. Methoden zur Immobilisierung von aktiven Biomolekülen auf Oberflächen nach [243]	160
5.2. Physikalische Eigenschaften von Al ₂ O ₃ Biokeramiken nach [326], [327] und ISO 6474-81	164
7.1. Zuordnung der Banden im Lösungs-NMR-Spektrum von [H ₂ AlO ^t Bu] ₂	192
A.1. Parameter des Oszillatormodells für eine HAIO-Schicht auf Edelstahl (T _{Substrat} =300°C, T _{Precursor} =0°C, Abscheidedauer=35min, d _{Schicht} =200nm)	241
A.2. Parameter des Oszillatormodells für eine HAIO-Schicht auf Edelstahl (T _{Substrat} =290°C, T _{Precursor} =0°C, Abscheidedauer=20min, d _{Schicht} =83nm)	242
A.3. Parameter des Oszillatormodells für eine HAIO-Schicht auf Edelstahl (T _{Substrat} =290°C, T _{Precursor} =0°C, Abscheidedauer=60min, d _{Schicht} =353nm)	243

A.4. Parameter des Oszillatormodells für eine HAIO-Schicht auf Edelstahl ($T_{\text{Substrat}}=290^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0^{\circ}\text{C}$, Abscheidedauer=120min, $d_{\text{Schicht}}=690\text{nm}$)	244
A.5. Parameter des Oszillatormodells für eine HAIO-Schicht auf Edelstahl ($T_{\text{Substrat}}=350^{\circ}\text{C}$, $T_{\text{Precursor}}=0^{\circ}\text{C}$, Abscheidedauer=35min, $d_{\text{Schicht}}=301\text{nm}$)	245

A. Oszillatormodell-Parameterfit verschiedener HAIO-Schichten auf Edelstahlsubstraten

In den folgenden Tabellen sind die Parameter der Oszillatormodelle (Kim-Oszillatoren) zur Darstellung der komplexen optischen Funktion von verschiedenen HAIO-Schichten, die mittels CVD von *Tert*-butoxyalan auf Edelstahlsubstraten abgeschieden wurden, gegeben. Sie wurden der Spektrensimulationssoftware Scout2 entnommen:

Tabelle A.1.: Parameter des Oszillatormodells für
eine HAIO-Schicht auf Edelstahl ($T_{\text{Substrat}}=300^{\circ}\text{C}$,
 $T_{\text{Precursor}}=0^{\circ}\text{C}$, Abscheidedauer=35min, $d_{\text{Schicht}}=200\text{nm}$)

	Name	Type	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value
1	417	Kim oscillator	Pos.	415	Str.	76,4	Damp.	63,132	GL-switch	15,078
2	435	Kim oscillator	Pos.	385,5	Str.	75,1	Damp.	62,904	GL-switch	15,245
3	459	Kim oscillator	Pos.	533,9	Str.	19,5	Damp.	74,464	GL-switch	8,481
4	476	Kim oscillator	Pos.	545,8	Str.	21,4	Damp.	85,843	GL-switch	11,415
5	485	Kim oscillator	Pos.	559,2	Str.	22,8	Damp.	77,128	GL-switch	12,833
6	494	Kim oscillator	Pos.	580,4	Str.	25,5	Damp.	81,654	GL-switch	13,606
7	513	Kim oscillator	Pos.	547,5	Str.	88,9	Damp.	68,612	GL-switch	15,273
8	519	Kim oscillator	Pos.	565	Str.	121,5	Damp.	66,625	GL-switch	14,681
9	541	Kim oscillator	Pos.	533,3	Str.	116,9	Damp.	52,08	GL-switch	14,449
10	556	Kim oscillator	Pos.	589,6	Str.	126	Damp.	72,682	GL-switch	14,273
11	580	Kim oscillator	Pos.	616,7	Str.	130,9	Damp.	60,196	GL-switch	15,391
12	640	Kim oscillator	Pos.	648,3	Str.	131,8	Damp.	57,074	GL-switch	11,066
13	664	Kim oscillator	Pos.	676,6	Str.	129,6	Damp.	49,801	GL-switch	15,499
14	677	Kim oscillator	Pos.	706,4	Str.	135	Damp.	53,932	GL-switch	14,963
15	712	Kim oscillator	Pos.	729	Str.	92,5	Damp.	60,046	GL-switch	14,817
16	728	Kim oscillator	Pos.	734,7	Str.	99,2	Damp.	60,833	GL-switch	14,201
17	731	Kim oscillator	Pos.	755,7	Str.	100,7	Damp.	59,163	GL-switch	14,214
18	771	Kim oscillator	Pos.	751,4	Str.	100,6	Damp.	60,96	GL-switch	16,339
19	800	Kim oscillator	Pos.	826	Str.	102	Damp.	63,596	GL-switch	14,266
20	803	Kim oscillator	Pos.	782,1	Str.	181,8	Damp.	58,75	GL-switch	12,425
21	837	Kim oscillator	Pos.	830,1	Str.	246,2	Damp.	60,604	GL-switch	11,97
22	909	Kim oscillator	Pos.	879,4	Str.	190,4	Damp.	60,46	GL-switch	14,741
23	935	Kim oscillator	Pos.	924,4	Str.	90,4	Damp.	55,751	GL-switch	14,974
24	1700	Kim oscillator	Pos.	1749,8	Str.	171,8	Damp.	481,453	GL-switch	15,571
25	1963	Kim oscillator	Pos.	1897,3	Str.	121,4	Damp.	135,556	GL-switch	14,978
26	1965	Kim oscillator	Pos.	1950,5	Str.	77,8	Damp.	63,557	GL-switch	11,271
27	1976	Kim oscillator	Pos.	2309,9	Str.	11,6	Damp.	63,345	GL-switch	7,658
28	1978	Kim oscillator	Pos.	2312,4	Str.	12,3	Damp.	71,24	GL-switch	10,775
29	1979	Kim oscillator	Pos.	2313,5	Str.	12,8	Damp.	74,165	GL-switch	14,859
30	3732	Kim oscillator	Pos.	3669,8	Str.	14,1	Damp.	73,39	GL-switch	16,257
31		Dielectric background		1,56	+ i	0				

Tabelle A.2.: Parameter des Oszillatormodells für
eine HAIO-Schicht auf Edelstahl ($T_{\text{Substrat}}=290^{\circ}\text{C}$,
 $T_{\text{Precursor}}=0^{\circ}\text{C}$, Abscheidedauer=20min, $d_{\text{Schicht}}=83\text{nm}$)

	Name	Type	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value
1	417	Kim oscillator	Pos.	415	Str.	15,6	Damp.	77,291	GL-switch	19,099
2	435	Kim oscillator	Pos.	375,4	Str.	11	Damp.	61,298	GL-switch	7,681
3	459	Kim oscillator	Pos.	530,2	Str.	2,8	Damp.	49,304	GL-switch	6,729
4	476	Kim oscillator	Pos.	527,5	Str.	42,3	Damp.	38,037	GL-switch	8,721
5	485	Kim oscillator	Pos.	531,3	Str.	54,3	Damp.	44,658	GL-switch	17,333
6	494	Kim oscillator	Pos.	539,9	Str.	30,6	Damp.	136,41	GL-switch	16,396
7	513	Kim oscillator	Pos.	531,1	Str.	41	Damp.	95,987	GL-switch	20,548
8	519	Kim oscillator	Pos.	532,6	Str.	0,6	Damp.	42,244	GL-switch	22,259
9	541	Kim oscillator	Pos.	525,9	Str.	36,9	Damp.	74,95	GL-switch	16,779
10	556	Kim oscillator	Pos.	546,3	Str.	64,5	Damp.	13,308	GL-switch	15,767
11	580	Kim oscillator	Pos.	567,2	Str.	120,5	Damp.	13,906	GL-switch	10,639
12	640	Kim oscillator	Pos.	602,2	Str.	121,9	Damp.	24,586	GL-switch	14,799
13	664	Kim oscillator	Pos.	624,5	Str.	123,1	Damp.	32,09	GL-switch	18,964
14	677	Kim oscillator	Pos.	652,2	Str.	164,8	Damp.	74,736	GL-switch	13,06
15	712	Kim oscillator	Pos.	677,1	Str.	132,8	Damp.	54,255	GL-switch	13,588
16	728	Kim oscillator	Pos.	696,7	Str.	107,7	Damp.	77,593	GL-switch	16,837
17	731	Kim oscillator	Pos.	716,3	Str.	97,2	Damp.	44,464	GL-switch	18,695
18	771	Kim oscillator	Pos.	706,2	Str.	67,5	Damp.	68,635	GL-switch	19,072
19	800	Kim oscillator	Pos.	858,6	Str.	162,4	Damp.	76,345	GL-switch	10,405
20	803	Kim oscillator	Pos.	753,1	Str.	213,3	Damp.	87,703	GL-switch	20,897
21	837	Kim oscillator	Pos.	815,1	Str.	229,8	Damp.	65,243	GL-switch	11,282
22	909	Kim oscillator	Pos.	888	Str.	192	Damp.	73,393	GL-switch	14,433
23	935	Kim oscillator	Pos.	940,3	Str.	59,4	Damp.	39,115	GL-switch	13,434
24	1700	Kim oscillator	Pos.	1579,2	Str.	1,5	Damp.	415,587	GL-switch	13,987
25	1963	Kim oscillator	Pos.	1904,3	Str.	131,8	Damp.	97,095	GL-switch	22,05
26	1965	Kim oscillator	Pos.	2083,7	Str.	17,8	Damp.	96,853	GL-switch	4,112
27	1976	Kim oscillator	Pos.	2337,6	Str.	11,8	Damp.	54,148	GL-switch	12,602
28	1978	Kim oscillator	Pos.	2339,6	Str.	12,2	Damp.	78,463	GL-switch	7,766
29	1979	Kim oscillator	Pos.	2340,6	Str.	19,1	Damp.	16,721	GL-switch	15,014
30	3732	Kim oscillator	Pos.	3525,4	Str.	14,7	Damp.	43,96	GL-switch	8,275
31		Dielectric background		1,56	+ i	0				

Tabelle A.3.: Parameter des Oszillatormodells für
eine HAIO-Schicht auf Edelstahl ($T_{\text{Substrat}}=290^{\circ}\text{C}$,
 $T_{\text{Precursor}}=0^{\circ}\text{C}$, Abscheidedauer=60min, $d_{\text{Schicht}}=353\text{nm}$)

	Name	Type	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value
1	417	Kim oscillator	Pos.	410	Str.	82,6	Damp.	61,411	GL-switch	12,086
2	435	Kim oscillator	Pos.	385	Str.	85,9	Damp.	50,526	GL-switch	12,402
3	459	Kim oscillator	Pos.	516,2	Str.	26,9	Damp.	72,104	GL-switch	6,262
4	476	Kim oscillator	Pos.	550	Str.	25,7	Damp.	71,241	GL-switch	7,314
5	485	Kim oscillator	Pos.	560	Str.	25,9	Damp.	65,923	GL-switch	9,531
6	494	Kim oscillator	Pos.	570	Str.	27,6	Damp.	67,563	GL-switch	12,787
7	513	Kim oscillator	Pos.	560	Str.	92,7	Damp.	58,18	GL-switch	12,218
8	519	Kim oscillator	Pos.	570	Str.	131,8	Damp.	56,96	GL-switch	11,113
9	541	Kim oscillator	Pos.	540	Str.	132,8	Damp.	50,821	GL-switch	11,674
10	556	Kim oscillator	Pos.	580	Str.	134,1	Damp.	61,544	GL-switch	11,382
11	580	Kim oscillator	Pos.	610	Str.	134,2	Damp.	49,519	GL-switch	12,352
12	640	Kim oscillator	Pos.	640	Str.	130,6	Damp.	59,48	GL-switch	11,201
13	664	Kim oscillator	Pos.	670	Str.	128,3	Damp.	53,102	GL-switch	12,006
14	677	Kim oscillator	Pos.	710	Str.	128,7	Damp.	52,881	GL-switch	12,25
15	712	Kim oscillator	Pos.	725	Str.	87,4	Damp.	60,509	GL-switch	11,583
16	728	Kim oscillator	Pos.	735	Str.	91	Damp.	59,055	GL-switch	9,788
17	731	Kim oscillator	Pos.	760	Str.	89,5	Damp.	55,961	GL-switch	10,754
18	771	Kim oscillator	Pos.	760	Str.	93,9	Damp.	54,413	GL-switch	12,805
19	800	Kim oscillator	Pos.	848,5	Str.	97,3	Damp.	60,719	GL-switch	11,144
20	803	Kim oscillator	Pos.	798,9	Str.	170,4	Damp.	55,631	GL-switch	10,42
21	837	Kim oscillator	Pos.	835,7	Str.	256,5	Damp.	54,8	GL-switch	10,104
22	909	Kim oscillator	Pos.	878	Str.	181,2	Damp.	57,383	GL-switch	12,311
23	935	Kim oscillator	Pos.	920	Str.	95	Damp.	50,709	GL-switch	11,45
24	1700	Kim oscillator	Pos.	1805	Str.	183,2	Damp.	391,332	GL-switch	12,984
25	1963	Kim oscillator	Pos.	1890	Str.	168,9	Damp.	130,441	GL-switch	11,257
26	1965	Kim oscillator	Pos.	1945	Str.	89,2	Damp.	62,056	GL-switch	11,649
27	1976	Kim oscillator	Pos.	2245	Str.	11,5	Damp.	59,238	GL-switch	8,108
28	1978	Kim oscillator	Pos.	2250	Str.	12	Damp.	60,188	GL-switch	11,229
29	1979	Kim oscillator	Pos.	2550	Str.	12,3	Damp.	60,608	GL-switch	12,505
30	3732	Kim oscillator	Pos.	3560	Str.	11,8	Damp.	68,608	GL-switch	11,862
31		Dielectric background		1,56	+ i	0				

Tabelle A.4.: Parameter des Oszillatormodells für
eine HAIO-Schicht auf Edelstahl ($T_{\text{Substrat}}=290^{\circ}\text{C}$,
 $T_{\text{Precursor}}=0^{\circ}\text{C}$, Abscheidedauer=120min, $d_{\text{Schicht}}=690\text{nm}$)

	Name	Type	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value
1	417	Kim oscillator	Pos.	415	Str.	87,2	Damp.	61,966	GL-switch	12,275
2	435	Kim oscillator	Pos.	393,2	Str.	89,7	Damp.	50,711	GL-switch	10,585
3	459	Kim oscillator	Pos.	523	Str.	27,8	Damp.	59,723	GL-switch	6,73
4	476	Kim oscillator	Pos.	542,3	Str.	25,4	Damp.	60,486	GL-switch	8,513
5	485	Kim oscillator	Pos.	553,7	Str.	27,8	Damp.	56,4	GL-switch	11,004
6	494	Kim oscillator	Pos.	562,7	Str.	28,8	Damp.	59,47	GL-switch	12,235
7	513	Kim oscillator	Pos.	553,8	Str.	98,5	Damp.	49,755	GL-switch	12,118
8	519	Kim oscillator	Pos.	557,6	Str.	143,4	Damp.	48,342	GL-switch	12,111
9	541	Kim oscillator	Pos.	544,4	Str.	147,9	Damp.	42,937	GL-switch	12,373
10	556	Kim oscillator	Pos.	571,6	Str.	145,9	Damp.	52,492	GL-switch	12,598
11	580	Kim oscillator	Pos.	597,9	Str.	143,9	Damp.	45,655	GL-switch	12,681
12	640	Kim oscillator	Pos.	628,8	Str.	138,8	Damp.	57,844	GL-switch	11,999
13	664	Kim oscillator	Pos.	656,3	Str.	136,6	Damp.	53,121	GL-switch	12,761
14	677	Kim oscillator	Pos.	693,2	Str.	134,5	Damp.	52,883	GL-switch	12,743
15	712	Kim oscillator	Pos.	717	Str.	90,9	Damp.	60,377	GL-switch	12,235
16	728	Kim oscillator	Pos.	731	Str.	94,5	Damp.	59,195	GL-switch	12,031
17	731	Kim oscillator	Pos.	752,4	Str.	92,6	Damp.	58,673	GL-switch	11,663
18	771	Kim oscillator	Pos.	748,4	Str.	97,4	Damp.	56,288	GL-switch	13,147
19	800	Kim oscillator	Pos.	846,3	Str.	92,7	Damp.	61,355	GL-switch	11,785
20	803	Kim oscillator	Pos.	797,6	Str.	170,3	Damp.	59,446	GL-switch	11,245
21	837	Kim oscillator	Pos.	853,1	Str.	242,7	Damp.	58,176	GL-switch	11,102
22	909	Kim oscillator	Pos.	877,7	Str.	177,4	Damp.	60,437	GL-switch	13,51
23	935	Kim oscillator	Pos.	926,8	Str.	93,4	Damp.	53,41	GL-switch	11,983
24	1700	Kim oscillator	Pos.	1817,3	Str.	246,1	Damp.	372,769	GL-switch	12,302
25	1963	Kim oscillator	Pos.	1905,9	Str.	179,5	Damp.	123,025	GL-switch	11,834
26	1965	Kim oscillator	Pos.	1933,4	Str.	90,4	Damp.	58,528	GL-switch	11,908
27	1976	Kim oscillator	Pos.	2239,4	Str.	11,7	Damp.	54,114	GL-switch	10,791
28	1978	Kim oscillator	Pos.	2241,8	Str.	12,3	Damp.	56,715	GL-switch	11,086
29	1979	Kim oscillator	Pos.	2242,9	Str.	12,3	Damp.	57,887	GL-switch	11,936
30	3732	Kim oscillator	Pos.	3557,7	Str.	11,2	Damp.	62,91	GL-switch	12,739
31		Dielectric background		1,56	+ i	0				

Tabelle A.5.: Parameter des Oszillatormodells für
eine HAIO-Schicht auf Edelstahl ($T_{\text{Substrat}}=350^{\circ}\text{C}$,
 $T_{\text{Precursor}}=0^{\circ}\text{C}$, Abscheidedauer=35min, $d_{\text{Schicht}}=301\text{nm}$)

	Name	Type	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value	Param.	Value
1	417	Kim oscillator	Pos.	415	Str.	69	Damp.	62,784	GL-switch	15,537
2	435	Kim oscillator	Pos.	393	Str.	73,8	Damp.	60,472	GL-switch	16,077
3	459	Kim oscillator	Pos.	523,3	Str.	26,2	Damp.	91,986	GL-switch	7,43
4	476	Kim oscillator	Pos.	542,6	Str.	24,5	Damp.	91,807	GL-switch	10,269
5	485	Kim oscillator	Pos.	554,3	Str.	23,9	Damp.	84,135	GL-switch	11,958
6	494	Kim oscillator	Pos.	563,4	Str.	24,6	Damp.	87,226	GL-switch	15,813
7	513	Kim oscillator	Pos.	554	Str.	77,8	Damp.	74,18	GL-switch	15,892
8	519	Kim oscillator	Pos.	557,8	Str.	103,7	Damp.	72,625	GL-switch	10,616
9	541	Kim oscillator	Pos.	544,4	Str.	106,2	Damp.	64,797	GL-switch	15,568
10	556	Kim oscillator	Pos.	572,3	Str.	109,3	Damp.	79,253	GL-switch	7,423
11	580	Kim oscillator	Pos.	598,6	Str.	111,8	Damp.	65,966	GL-switch	10,126
12	640	Kim oscillator	Pos.	629,2	Str.	110,7	Damp.	63,813	GL-switch	9,157
13	664	Kim oscillator	Pos.	656,7	Str.	113	Damp.	46,861	GL-switch	9,241
14	677	Kim oscillator	Pos.	693,6	Str.	123,3	Damp.	41,267	GL-switch	12,348
15	712	Kim oscillator	Pos.	717,5	Str.	86,9	Damp.	52,89	GL-switch	14,153
16	728	Kim oscillator	Pos.	731,4	Str.	103,3	Damp.	51,38	GL-switch	11,739
17	731	Kim oscillator	Pos.	752,9	Str.	115	Damp.	47,699	GL-switch	12,863
18	771	Kim oscillator	Pos.	748,9	Str.	112,7	Damp.	49,923	GL-switch	15,193
19	800	Kim oscillator	Pos.	846	Str.	118,8	Damp.	51,935	GL-switch	11,198
20	803	Kim oscillator	Pos.	801,9	Str.	249	Damp.	45,734	GL-switch	9,028
21	837	Kim oscillator	Pos.	852,7	Str.	258,1	Damp.	53,91	GL-switch	8,738
22	909	Kim oscillator	Pos.	878,1	Str.	165,6	Damp.	58,059	GL-switch	11,382
23	935	Kim oscillator	Pos.	927,2	Str.	118,8	Damp.	53,063	GL-switch	12,567
24	1700	Kim oscillator	Pos.	1814,2	Str.	129,2	Damp.	499,135	GL-switch	16,632
25	1963	Kim oscillator	Pos.	1906,4	Str.	117	Damp.	158,397	GL-switch	15,942
26	1965	Kim oscillator	Pos.	1914,6	Str.	70,5	Damp.	73,395	GL-switch	14,52
27	1976	Kim oscillator	Pos.	2242,1	Str.	14,5	Damp.	78,922	GL-switch	14,458
28	1978	Kim oscillator	Pos.	2244,5	Str.	14,8	Damp.	78,511	GL-switch	15,148
29	1979	Kim oscillator	Pos.	2245,6	Str.	14,9	Damp.	79,306	GL-switch	16,143
30	3732	Kim oscillator	Pos.	3562	Str.	15,1	Damp.	86,566	GL-switch	17,385
31		Dielectric background		1,56	+ i	0				

Lebenslauf

- 08.03.1977 geboren in München
- 1983 - 1987 Grundschule in Saarbrücken - Scheidt
- 1987 - 1996 Deutsch-Französisches-Gymnasium in Saarbrücken
- 09.1992 - 12.1992 Shore Regional Highschool, West-Long-Branch,
New Jersey, USA
- 20.06.1996 Deutsch-Französisches Abitur am Deutsch-
Französischen Gymnasium Saarbrücken
- 09.1996 - 09.1997 Zivildienst
- 10.1997 - 09.1999 4 Semester Studium der Werkstoffwissenschaften an
der Universität des Saarlandes
- 27.07.1999 Diplomvorprüfung
- 09.1999 - 12.2000 Studium an der Europäischen Ingenieurhochschule
für Materialwissenschaften (Ecole Européenne
d'Ingénieurs en Génie des Matériaux EEIGM) in
Nancy/ Frankreich
- 04.2001 - 09.2002 Studium der Werkstofftechnik (UdS/EEIGM) an
der Universität des Saarlandes
- 27.09.2002 Doppeldiplom Werkstofftechnik der Universität des
Saarlandes und der Ecole Européenne d'Ingénieurs
en Génie des Matériaux, Diplomarbeit zum Thema
Lichtmikroskopische und IR-spektroskopische
Untersuchungen von dünnen Epoxidschichten auf
Metallen
- 11.2002 - 09.2006 Wissenschaftliche Hilfskraft am Lehrstuhl für
Anorganische Chemie
- 12.2002 - 09.2006 Wissenschaftlicher Mitarbeiter / Projektmitarbeiter
am Leibniz-Institut für Neue Materialien, Abteilung
CVD-Technologie
- seit 09.2006 Projektleiter bei Saint-Gobain Sekurit Deutschland