

Strukturelle und thermodynamische Studien  
an stäbchenförmigen Molekülen in  
mesoporösem Silizium

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
- Physik und Mechatronik -  
der Universität des Saarlandes

von

Anke Henschel



Saarbrücken  
2009



Tag des Kolloquiums: 16.11.2009

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. C. Becher

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Birringer

Gutachter: PD Dr. rer. nat. P. Huber

Univ.-Prof. Dr. rer. nat. R. Pelster

Akademischer Mitarbeiter: Dr. rer. nat. H. Wolf



# Kurzdarstellung des Inhalts

Thema dieser Dissertation sind strukturelle und thermodynamische Untersuchungen an stäbchenförmigen Molekülen in monolithischem, porösem Silizium. Der Durchmesser der anisotropen Poren dieser einkristallinen Matrix beträgt rund 10 nm. Der Fokus der Untersuchungen liegt auf der Charakterisierung der auftretenden Mesophasen durch temperaturabhängige Röntgendiffraktionsmessungen.

Die Arbeit behandelt das Phasenverhalten sowie die Texturierung von ausgewählten n-Alkanen in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Moleküle, dem Porenfüllgrad und der Porengeometrie. Außerdem werden das Kristallisationsverhalten und die Mesophasen von Ethanol, einem typischen Glasbildner, sowie von mittellangen 1-Alkoholen untersucht. Die Stabilität letzterer wird zudem abhängig von der Wandchemie der porösen Membran analysiert. Der Einfluss der Porengröße auf die Molekülorientierung sowie die Phasensequenz des Flüssigkristalls 8CB sind ein weiterer Themenkomplex.

## Abstract

Subject of this thesis is a structural and thermodynamic study of rod-like molecules confined in monolithic porous silicon, a monocrystalline matrix permeated by anisotropic pores with a mean diameter of 10 nm. The main experimental method to characterize the appearing mesophases will be temperature dependent x-ray diffraction measurements.

The thesis treats the phase transitions and the texture of selected n-alkanes as a function of their chain length, the pore filling fraction and geometry. Furthermore the crystallization behaviour and the appearing mesophases of ethanol, a typical glass former, are studied, as well as medium length 1-alcohols whose stability is also examined dependent on the pore wall chemistry. The influence of confinement and the pore size both on the orientation of the liquid crystal 8CB and the phase sequence are subject of a supplemental paragraph.



Wir müssen unbedingt Raum für Zweifel lassen, sonst gibt es keinen Fortschritt, kein Dazulernen. Man kann nichts Neues herausfinden, wenn man nicht vorher eine Frage stellt. Und um zu fragen, bedarf es des Zweifels.

Richard Phillips Feynman  
(1918-1988)

Für alle, die mir diese Arbeit ermöglicht haben!



# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung und Gliederung der Arbeit</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen</b>	<b>3</b>
1.1 Röntgenbeugung . . . . .	3
1.2 Sorptionsisothermen . . . . .	5
1.3 Gefrier- und Schmelzübergänge in beschränkten Geometrien . . . . .	8
1.4 Poröses Silizium . . . . .	9
1.4.1 Präparation . . . . .	9
1.4.2 Oxidieren . . . . .	10
1.4.3 Silanisieren . . . . .	11
1.5 Elementare Eigenschaften der untersuchten Kondensate . . . . .	12
1.5.1 Alkane . . . . .	12
1.5.2 1-Alkohole . . . . .	17
1.5.3 Flüssigkristalle . . . . .	18
<b>2 Experimentelle Studien an ausgewählten n-Alkanen in porösem Silizium</b>	<b>21</b>
2.1 Füllgradabhängige Studie zu Hexan . . . . .	21
2.2 Aktueller Forschungsstand zu n-Alkanen mittlerer Kettenlänge . . . . .	28
2.3 Strukturuntersuchungen an langkettigen n-Alkanen (mit $l_n \geq d_p$ ) . . . . .	35
2.4 Einfluss des Porendurchmessers $d_p$ auf die Stärke der Texturierung . . . . .	44
<b>3 1-Alkohole in porösem Silizium</b>	<b>47</b>
3.1 Der Glasbildner Ethanol in porösem Silizium . . . . .	47
3.2 Untersuchung der Struktur mittellanger Alkohole in porösem Silizium . . . . .	55
3.3 Struktur von 1-Hexadekanol in Poren größeren Durchmessers (Variation von $d_p$ ) . . . . .	61
3.4 Stabilität von 1-Heptadekanol in oberflächenmodifiziertem porösem Silizium	63
<b>4 Der Flüssigkristall 8CB in porösem Silizium</b>	<b>67</b>
4.1 8CB in 30 nm-Poren . . . . .	68
4.2 8CB in 8 nm-Poren . . . . .	72

<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>77</b>
<b>A Kristallstruktur von Bienenwachs</b>	<b>79</b>
A.1 Bienenwachs im Bulk . . . . .	79
A.2 Bienenwachs in porösem Silizium . . . . .	80
<b>B Dynamische Untersuchungen an stäbchenförmigen Molekülen in porösem Silizium</b>	<b>85</b>
B.1 Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie . . . . .	85
B.2 Neutronenstreuung an Hexatriacontan . . . . .	86
<b>C Experimenteller Aufbau der Röntgenmessungen</b>	<b>91</b>
<b>D Daten der untersuchten Porenkondensate</b>	<b>95</b>
<b>Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit</b>	<b>97</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>99</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>105</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>109</b>

# Einleitung und Gliederung der Arbeit

## Einleitung

In der Technik besteht heutzutage ein erhebliches Interesse an Systemen auf der Nanometerskala. Schließlich ist in der Industrie der Trend zur Miniaturisierung weit verbreitet und noch lange nicht abgeschlossen, wenn man beispielsweise die immer kleiner werdenden Bauteile in der Computertechnologie betrachtet. Auch in der Modifikation von Werkstoffeigenschaften besitzen Nanopartikel entscheidende Bedeutung. Fortschritte sind unter anderem möglich aufgrund der Erforschung ihrer physikalischen Eigenschaften, die sich teilweise erheblich vom makroskopischen Zustand, dem Bulk, unterscheiden. Die Ursache liegt einerseits in Beschränkungen aufgrund der geringen Volumenausdehnung und andererseits in Grenzflächeneffekten. Letztere gewinnen an Bedeutung, da der Oberflächenanteil eines Partikels mit abnehmendem Volumen deutlich zunimmt. Dadurch erhöht sich die Oberflächenenergie, und die Eigenschaften der Partikel können sich wesentlich verändern. Grenzflächen kosten Energie, weshalb ein System normalerweise danach strebt, sie zu minimieren. Deshalb sind viele Nanopartikel instabil und lassen sich nicht mit physikalischen Methoden untersuchen. Eine Ausnahme stellen Porenkondensate - kondensierte Materie in porösen Matrices - dar, da sie freiwillig in beschränkten Geometrien kondensieren und durch die Porendimensionen in einer stabilen Nanostruktur vorliegen.

Studien der letzten Jahrzehnte untersuchten hauptsächlich Kondensate in porösen Gläsern wie Vycor mit einer Porenverteilung, die einem isotropen, dreidimensionalen Netzwerk entspricht. Inzwischen ermöglichen neuere Porensysteme wie monolithisches, poröses Silizium oder Templatprodukte wie SBA-15 mit einer schmalen Porengrößenverteilung ein verbessertes Verständnis von Kapillarkondensaten.

Im Rahmen dieser Abhandlung werden stäbchenförmige Porenkondensate in einkris-

tallinem, porösem Silizium studiert. Untersuchungsmethoden zur strukturellen und thermodynamischen Charakterisierung sind Röntgenstreuung und Sorptionsisothermenmessungen. In Ref. [1] wurden bereits Studien an mittellangen n-Alkanen in vollständig gefüllten Poren einer Siliziummembran durchgeführt. Man beobachtete eine extreme Textur des Porenkondensats. Deswegen besteht eines der Ziele der vorliegenden Arbeit darin, die Änderung der Stärke dieser Textur durch Variation verschiedener Parameter wie Kettenlänge, Porendurchmesser und Füllgrad der Poren zu beschreiben.

## **Gliederung der Dissertation**

Zu Beginn werden die theoretischen Grundlagen der behandelten Techniken und Systeme insbesondere der Durchführung der Röntgenstreuexperimente sowie der Messung und Interpretation von Sorptionsisothermen erläutert. Zudem wird die Theorie der Gefrier- und Schmelzübergänge von Porenkondensaten dargelegt. Präparation und Eigenschaften von porösem Silizium werden vorgestellt, wie auch die elementaren Merkmale der untersuchten stäbchenförmigen Moleküle - n-Alkane, 1-Alkohole und Flüssigkristalle.

Das nächste Kapitel erörtert die strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften ausgewählter n-Alkane in porösem Silizium. Beginnend mit einer Studie zum Einfluss des Porenfüllgrads auf die Strukturierung des kurzkettigen Hexans folgt auf der Basis von Ref. [1] ein Überblick zum aktuellen Forschungsstand zu n-Alkanen mittlerer Kettenlänge. Im Anschluss wird der Einfluss verschiedener Parameter wie Kettenlänge und Porendurchmesser auf die Textur des Porenkondensats untersucht.

Der folgende Komplex beleuchtet die Eigenschaften von 1-Alkoholen in porösem Silizium. Präsentiert werden sowohl eine füllgradabhängige Studie zum Verhalten des Glasbildners Ethanol als auch eine Analyse ausgewählter mittellanger 1-Alkohole. Letztere werden zusätzlich in Abhängigkeit von der Wandchemie der porösen Membran untersucht.

Das nachfolgende Kapitel beinhaltet eine Studie zu Struktur und Phasenverhalten des Flüssigkristalls 8CB in porösem Silizium in Abhängigkeit vom Porendurchmesser.

Zum Abschluss werden die wesentlichen Untersuchungsergebnisse zusammengefasst und interessante Fragestellungen für die Zukunft dargelegt.

Im Anhang dieser Arbeit sind Studien zur Kristallstruktur von Bienenwachs im Bulk und als Porenkondensat in porösem Silizium ausgeführt. Zudem befasst sich ein weiterer Abschnitt mit der Dynamik eines n-Alkans sowohl im Bulk als auch in geometrischer Beschränkung. Weiterhin werden die verwendeten Messaufbauten zur Röntgendiffraktion abgebildet und charakteristische Daten der untersuchten Kondensate zusammengestellt.

# Kapitel 1

## Grundlagen

### 1.1 Röntgenbeugung

Streumethoden sind ein wichtiges Instrument zur Werkstoffprüfung und zur Untersuchung grundlegender Eigenschaften kondensierter Materie. Röntgenstrahlung wechselwirkt mit den Elektronenwolken, weshalb sich ihr Streuquerschnitt mit zunehmender Elektronenzahl in der Atomhülle (Ordnungszahl) vergrößert. Neutronen werden dagegen an den Atomkernen der untersuchten Materie gestreut - ihr Streuquerschnitt ist abhängig von den Eigenschaften der Kerne.

Der Großteil der Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde an einem selbstgebauten Röntgendiffraktometer durchgeführt, dessen wichtigste technische Daten in Ref. [2] beschrieben werden. Die benötigte Röntgenstrahlung wird durch eine Drehanode mit Kupfer (Cu)-Target erzeugt ( $U = 35 \text{ kV}$ ,  $I = 226 \text{ mA}$ ). Die Cu- $K_\alpha$ -Strahlung wird über einen unter  $13^\circ$  zum Röntgenstrahl positionierten (002)-Graphitmonochromator selektiert. Der Röntgenfokus ist ein  $0,5 \times 10 \text{ mm}^2$  großer Strichfokus. Nach Passieren eines primärseitigen Blendensystem erreicht der Strahl auf der Probe eine Breite von etwa 2 mm. Die gewünschte horizontale Divergenz des Primärstrahls beträgt  $0,5^\circ$ . Der gebeugte Strahl durchläuft sekundärseitig weitere Blenden bevor er von einem Einzeldetektor registriert wird. Ein Zweikreisgoniometer mit Schrittmotoren ermöglicht unabhängig voneinander die Positionierung des Probenwinkels  $\omega$  und des Detektorwinkels  $2\Theta$ . Das Auflösungsvermögen  $\Delta 2\Theta$  der verwendeten Geometrie beträgt etwa  $0,2^\circ$ .

Die Röntgenanlage ist derart konstruiert, dass unter  $180^\circ$  zwei Messapparaturen genutzt werden können (Abbildungen siehe Anhang C). Die Strahlführung beider Aufbauten ist identisch, allerdings unterscheiden diese sich in Bezug auf die Untersuchungsmöglichkeiten.

Das erste System wird ausführlich in Ref. [1] beschrieben. Die Probenzelle besteht aus einer Kupfer-Basisplatte, die von einem Peltierelement gekühlt wird, und einem Berylli-

umtopf. Dieses System ist evakuierbar und wird zur besseren thermischen Ankopplung der Probe an die Zelle mit Heliumkontaktgas gefüllt. Eine eingebaute Kaptonheizfolie ermöglicht die Temperierung der Probe im Bereich von 245 K bis 370 K. Um die Probenzelle herrscht in einem evakuierten Aluminiumtopf mit Mylarfenstern ein Isoliervakuum. Der spezielle Aufbau erlaubt theoretisch eine Drehbarkeit des Probentellers um  $360^\circ$ . Das hat zur Folge, dass Messungen an porösen Membranen - ohne Ausbau der Probe - mit Impulsübertrag parallel und senkrecht zur Oberflächennormalen durchgeführt werden können. Für anisotrope Poren, deren Längsachse parallel dieser Normalen orientiert ist, bedeutet dies, dass man Impulsüberträge mit definierter Orientierung zur Porenachse untersuchen kann (siehe Abb. C.1, C.2). Dadurch lassen sich Vorzugsausrichtungen des Kristallgitters des Porenkondensats analysieren.

Der Aufbau des zweiten Systems ist in Ref. [2] dargestellt. Im Unterschied zum ersten ist die Probenzelle auf den Kaltfinger eines Heliumkryostaten montiert. Dadurch erreicht man beim Kühlen Temperaturen von bis zu 20 K. Die Probenzelle sitzt ebenfalls in einem Isoliervakuum - dieses wird in einem Messingtopf mit einem Berylliumring erzeugt - und ist unabhängig evakuierbar. Zudem kann man mit diesem System Sorptionsisothermen aufnehmen und folglich füllgradabhängige Messungen durchführen. Die Probenzelle ist eine Dreieckzelle mit zwei Berylliumfenstern. Die verwendete Probenhalterung erlaubt nur Messungen mit Impulsübertrag parallel zur Probennormalen. Eine Drehbarkeit um  $180^\circ$  wird durch Abschirmeffekte der Kryostathalterung und die Zellgeometrie unterbunden (siehe Abb. C.3, C.4).

Abb. 1.1 zeigt am Beispiel einer porösen Siliziumprobe die relevanten Größen der Röntgenmessungen:

- Streuvektor  $\mathbf{q}$ ,
- $\Phi$ , den Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe, die der  $[100]_{\text{Si}}$ -Richtung (und damit der Porenlängsachse) entspricht und dem Streuvektor  $\mathbf{q}$ , und
- $\chi$ , den Rotationswinkel um die Oberflächennormale. Für  $\chi = 0^\circ$  liegt die  $[011]_{\text{Si}}$ -Richtung in der Streuebene.

Die Messungen wurden häufig als gekoppelte  $\omega$ - $2\Theta$ -Scans, sogenannte Radialscans, durchgeführt.  $\omega$  ist der Winkel zwischen Primärstrahl und Probe und  $2\Theta$  ist der zwischen Primärstrahl und Detektor. Für  $\Theta = 0^\circ$  und  $\omega = 0^\circ$  trifft der Strahl streifend die Probenoberfläche. Eine genauere Beschreibung mit zusätzlichen Abbildungen enthält Ref. [1]. Dabei gilt in solchen Scans  $\omega = \Theta + \Phi$ . Radialscans mit  $\Phi = 0^\circ$  entsprechen Reflexionsmessungen, solche mit  $\Phi = 90^\circ$  Transmissionsmessungen.

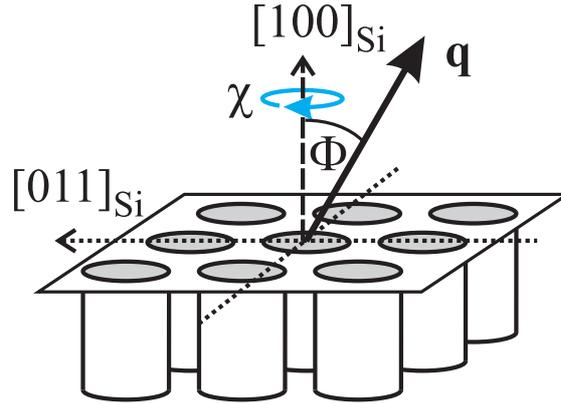


Abbildung 1.1: Streugeometrie der Röntgenmessungen am Beispiel einer porösen Siliziumprobe. Die Porenmünder sind grau unterlegt.  $\mathbf{q}$  ist der Streuvektor;  $\Phi$  der Winkel zwischen der Oberflächennormalen der Probe, die der  $[100]_{\text{Si}}$  entspricht, und  $\mathbf{q}$ .  $\chi$  ist der Rotationswinkel um die Oberflächennormale. Für  $\chi = 0^\circ$  liegt die  $[011]_{\text{Si}}$ -Richtung in der Streuebene.

Ergänzende Polfigurmessungen wurden an einem Philipps XPert Röntgendiffraktometer der Arbeitsgruppe Mücklich durchgeführt. Die Generatoreinstellungen waren  $U = 30 \text{ kV}$  und  $I = 10 \text{ mA}$ . Zudem wurde ein Nickel-Filter eingebaut. Gemessen wurde mit  $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ -Strahlung mit einer Wellenlänge von  $1,54056 \text{ \AA}$ . Primärseitig verwendet man eine parallelisierende Geometrie mit einer Röntgenlinse. Detektorseitig ist eine feste Blende mit  $1^\circ$ -Öffnung eingebaut. Für Polfigurmessungen benötigt man einen Punktfokus. Die Proben wurden für  $\chi \in [0^\circ; 360^\circ]$  und  $\Phi \in [-85^\circ; 85^\circ]$  untersucht mit einer jeweiligen Schrittgröße von  $5^\circ$  (siehe Abschnitt 2).

## 1.2 Sorptionsisothermen

Die Probencharakteristika Porendurchmesser, Porosität und spezifische Oberfläche einer porösen Probe werden über Sorptionsisothermen bestimmt. Dazu benötigt man ein Gasverteilungssystem mit bekannten Volumina und Vorratsbehältern sowie einen kapazitiven Druckaufnehmer - ein Baratron mit adäquatem Messbereich. Bei konstanter Temperatur werden der Probenzelle aus dem Vorratsvolumen definierte Volumina eines Gases zugegeben beziehungsweise entzogen.

Zur Aufnahme von Messpunkten auf dem Adsorptionsast wird im Vorratsvolumen ein höherer Druck  $p_1$  als in der Messzelle eingestellt. Danach öffnet man das Ventil zur Messzelle, deren Temperatur  $T$  unterhalb der Raumtemperatur gehalten wird. Das Gas expandiert in die Probenzelle und kondensiert in der Probe. Man zeichnet die Zeitentwicklung des Drucks auf und wartet bis dieser den Endwert  $p_2$  erreicht. Der Druckausgleich gehorcht einer zeitlich gedehnten exponentiellen Annäherung  $p(t) - p(t = \infty) \propto \exp(-(t/\tau)^\beta)$  (mit  $\tau$ : Relaxationszeit und  $\beta \approx 0,5$ ) [3–5]. Als Grenzwert wurden Druckänderungen von weniger als  $0,01 \text{ mbar}$  in der Minute angesetzt - mindestens wurde jedoch  $5 \text{ min}$  gewartet.

Mit Hilfe der allgemeinen Gasgleichung kann man unter Kenntnis der Parameter des

Gasverteilungssystem die Stoffmengenänderung  $\Delta n = \Delta p \cdot V / (R \cdot T)$  bestimmen.  $\Delta p = p_1 - p_2$  ist der Druckunterschied des Vorratsvolumens vor und nach der Ankopplung der Probenzelle. Analog wird im Desorptionsast der Druck im Vorratsvolumen erniedrigt und der sich einstellende Gleichgewichtsdruck gemessen.

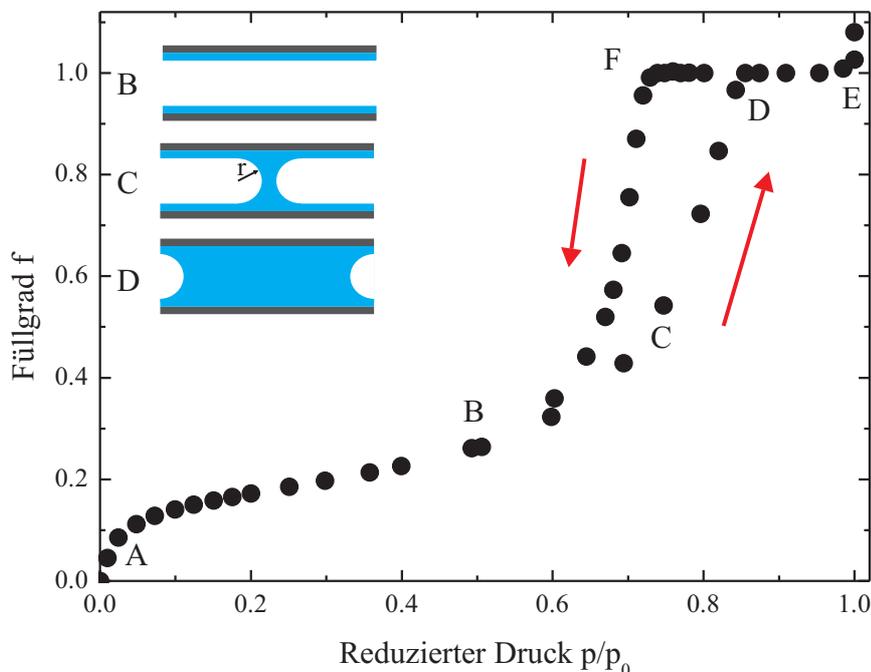


Abbildung 1.2:  $N_2$ -Sorptionsisotherme gemessen an porösem Silizium bei 77,3 K. Das Inset zeigt schematisch die Anordnung des Porenkondensats an charakteristischen Punkten.

Abb. 1.2 zeigt eine charakteristische Stickstoff ( $N_2$ )-Sorptionsisotherme bei 77,3 K gemessen an porösem Silizium. Aufgetragen ist der Füllgrad  $f$ , die adsorbierte Teilchenzahl  $n$  normiert auf die maximale Probenfüllung  $n_0$ , gegen den reduzierten Dampfdruck  $p/p_0$ . Der gemessene  $N_2$ -Sättigungsdampfdruck bei 77,3 K beträgt  $p_0 = 998$  mbar. Das Gleichgewicht zwischen der attraktiven Substrat-Kondensat-Wechselwirkung und der Grenzflächenenergie des flüssigen Porenkondensats und seines Dampfs kennzeichnen den Verlauf der Isotherme - nach IUPAC-Nomenklatur handelt es sich hierbei um eine Isotherme vom Typ IV [6].

Im Anfangsbereich der Isotherme (bis ungefähr Punkt B) wachsen rund zwei Lagen [7] auf der Oberfläche, die man treffend mit dem BET-Modell für Multilagen auf planaren Substraten beschreiben kann [8].

Der vorhergehende Wendepunkt A markiert das Ende des Aufwachsens der ersten Monolage. Zwischen den Punkten A und B erhöht sich der Füllgrad der porösen Membran durch Adsorption zusätzlicher Moleküle und das Wachstum einer weiteren flüssigen Lage.

In Adsorption bilden sich bei weiterem Erhöhen des Füllgrads zusätzliche Lagen. Im Bereich von Punkt C werden die Multilagen instabil, und im Porenzentrum bildet sich ein

flüssiger Pfropfen. Die attraktive Wechselwirkung dieser Moleküle mit den Porenwänden ist geringer, allerdings reduzieren konkave Menisken die Grenzflächenenergie zwischen der flüssigen und der gasförmigen Phase.

$$k_B \cdot T \cdot \ln(p/p_0) = \frac{-\sigma \cdot \nu \cdot \cos(\theta)}{r} \quad (1.1)$$

Die Kelvin-Gleichung 1.1 beschreibt den Dampfdruck  $p$  einer gekrümmten Oberfläche mit Krümmungsradius  $r$  verglichen mit dem Sättigungsdampfdruck  $p_0$ .  $k_B$  ist die Boltzmann-Konstante,  $\nu$  das Molekularvolumen der Flüssigkeit,  $\sigma$  die Oberflächenspannung von flüssigem Stickstoff und  $T$  die absolute Temperatur. Unter der Annahme einer vollständigen Benetzung der Porenwände durch die Flüssigkeit ist  $\theta = 0^\circ$  und damit gilt  $\cos(\theta) = 1$ . Über einer konkaven Oberfläche reduziert sich der Dampfdruck. Porenflüssigkeit bildet sich deshalb bei Drücken weit unterhalb des Sättigungsdampfdrucks der Bulk-Flüssigkeit [5].

Durch Erhöhen des Füllgrads wandern in Adsorption zwischen den Punkten C und D diese gekrümmten Menisken nach außen. Bei monodisperser Porengrößenverteilung würde man in diesem Bereich eine unendliche Steigung der Kurve erwarten. SBA-15 mit einer engen Porengrößenverteilung - mit nur 2,5% Abweichung vom mittleren Porenradius - kommt diesem idealen Verlauf schon sehr nahe [5]. Für poröses Silizium findet man jedoch eine nicht unbeträchtliche Varianz des Porendurchmessers.

Zwischen D und E werden die konkaven Menisken begradigt. Sobald die Probe bei  $p/p_0 = 1$  vollständig gefüllt ist, bilden sich auch außerhalb der Poren Bulk-Tröpfchen. In Desorption entleeren die Poren in umgekehrter Reihenfolge unter Hysteresebildung.

Das Saam-Cole-Modell [9] beschreibt das Lagenwachstum über eine Verallgemeinerung der Kelvin-Gleichung. Es liefert eine Erklärung der Hysteresebildung und geht dabei von einer unendlich langen, zylindrischen Einzelpore mit Radius  $R$  aus. Die verallgemeinerte Kelvin-Gleichung 1.2 betrachtet den Dampfdruck des konkaven Flüssigkeitsfilms im attraktiven Potenzial  $U(r)$  der Substratwand.

$$k_B \cdot T \cdot \ln(p_\infty/p_0) = -\frac{\sigma \cdot \nu}{r} + U(r) \quad (1.2)$$

$p_\infty$  ist der Druck außerhalb der Poren. Der nicht messbare Druck innerhalb der Poren ist wegen des attraktiven Potenzials  $U(r)$  etwas geringer. Im Porenzentrum ( $r = 0$ ) ist die auf die Teilchen wirkende Kraft gleich Null.

Der in Adsorption aufwachsende Flüssigkeitsfilm wird mit zunehmender Dicke metastabil und dann instabil, woraufhin sich Kapillarkondensat ausbildet. In Desorption bilden sich diese metastabilen Phasen nicht aus. Stattdessen entleeren die Poren durch eine erneute Ausbildung des konkaven Meniskus und dessen Rückzug (ab etwa Punkt F). Deshalb erklären Saam und Cole die Desorption zur thermodynamischen Gleichgewichts-

konfiguration. Als Konsequenz misst man nur im Desorptionsast den Koexistenzdampfdruck zwischen der Flüssigkeit und dem Gas [5, 9].

Die spezifische Porenoberfläche der Matrix erhält man für zylindrische Poren durch Analyse der Monolagenstufe im Bereich von Punkt A aus dem BET-Modell. Porenvolumen und Porosität errechnet man aus der zur vollständigen Porenfüllung benötigten Stoffmenge  $n_0$  (sofern diese Werte nicht gravimetrisch bestimmt werden).

$$R_p - t = \frac{2\sigma \cdot V_{\text{mol}}}{R \cdot T \cdot \ln(p/p_0)} \quad (1.3)$$

Nach Ref. [10] berechnet man über die Kelvin-Gleichung 1.3 aus dem reduzierten Druck direkt den Porenradius  $R_p$ , da Molvolumen  $V_{\text{mol}}$  und Oberflächenspannung  $\sigma$  von flüssigem Stickstoff -  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante - bekannt sind. Zu berücksichtigen ist zusätzlich die Dicke  $t$  der Wandschicht - bestehend aus etwa zwei Monolagen Stickstoff. Man erhält die Porengrößenverteilung der Probe, indem man den Porenradius gegen den Füllgrad aufträgt und nach dem Radius differenziert.

### 1.3 Gefrier- und Schmelzübergänge in beschränkten Geometrien

Moleküle in beschränkten Geometrien unterscheiden sich in ihrem physikalischen Verhalten vom Bulk-Material. Schmelz- und Gefriertemperaturen werden beispielsweise in nanometergroßen Poren deutlich erniedrigt.

Die Clausius-Clapeyron-Gleichung beschreibt den Dampfdruck eines Systems als Funktion der Temperatur, während die Kelvin-Gleichung (Gl. 1.1) diesen Dampfdruck mit dem Porenradius verknüpft. Kombiniert man beide Gleichungen, kann man einen Zusammenhang zwischen der Schmelzpunktniedrigung und dem Radius einer zylindrischen Pore herleiten [11]:

$$\Delta T = -\frac{T_m}{\Delta H_f} \frac{2}{r} (V_l \gamma_l - V_s \gamma_s) \quad (1.4)$$

mit  $T_m$ : Bulk-Schmelztemperatur,  $r$ : Porenradius,  $\Delta H_f$ : Schmelzenthalpie,  $V_l$ ,  $V_s$ : Molvolumen der Flüssigkeit beziehungsweise des Festkörpers und  $\gamma_l$ ,  $\gamma_s$ : zugehörige Oberflächenenergien. Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenenergie wird dabei vernachlässigt. Unter der Annahme, dass die kristalline Phase eines Stoffes durch die flüssige Phase benetzt wird - das heißt  $\gamma_s - \gamma_l = \gamma_{sl}$  - und bei gleichzeitiger Vernachlässigung der Änderung des Molvolumens am Schmelzpunkt vereinfacht sich Formel 1.4 zu:

$$\Delta T = \frac{2V_m T_m \gamma_{sl}}{r \Delta H_f}. \quad (1.5)$$

Die Flüssigkeitstropfenbildung aus der Gasphase startet an den Porenwänden, wie in Abschnitt 1.2 dargelegt. Dies gilt jedoch nicht zwingend für die kristalline Keimbildung, sei es aus der Gasphase oder aus der Flüssigkeit, da die Grenzflächenenergie des festen Kondensats zur Wand oftmals ungünstiger ist. Mit Hilfe eines einfachen thermodynamischen Modells lässt sich der Gefriervorgang in den Poren interpretieren. Zugrunde liegt die Annahme einer Keimbildung im Zentrum der Poren, wobei allerdings eine nicht-gefrierende Flüssigkeitsschicht an den Porenwänden berücksichtigt wird. Diese Schicht hat typischerweise eine Dicke von ein bis zwei Monolagen und führt zu einem effektiv reduzierten Durchmesser des gefrorenen Materials sowie einer reduzierten Schmelzenthalpie  $\Delta H_f$ . Beim Heizen begünstigt diese Schicht die Bildung einer Flüssigkeitsschicht zwischen festem Kondensat und der Porenwand und stabilisiert dadurch den kristallinen Anteil. Die Schmelztemperatur wird gegenüber der Gefriertemperatur erhöht, und man beobachtet folglich eine Hysterese [12].

## 1.4 Poröses Silizium

Der mittlere Porendurchmesser der hauptsächlich untersuchten porösen Materialien liegt in der Größenordnung von 10 nm bei einer Porengrößenverteilung von rund 15 %-20 %. Die Struktur der Porenwände ist verästelt, das heißt die Oberfläche ist nicht glatt, sondern gekennzeichnet durch die Existenz von Vertiefungen auf kleineren Längenskalen [5].

### 1.4.1 Präparation

Poröse Siliziumschichten wurden durch elektrolytisches Ätzen eines p-dotierten (Bor) Silizium (100) Wafers in einer Flusssäurelösung (HF) hergestellt [1, 13–15]. Porendurchmesser, Porosität und Dicke des porösen Siliziums sind von den Ätzparametern (Flusssäurekonzentration, Stromdichte, Dotierung und Ätzzeit) abhängig. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der spezifische Widerstand der Wafer (und damit die Dotierung) sowie die angelegte Stromdichte nicht variiert. Für alle präparierten Schichten betragen sie 0,01-0,02  $\Omega\text{cm}$  beziehungsweise 13  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Durch Elektropolieren am Ende des Ätzprozesses erzeugt man eine freistehende monolithische, poröse Schicht. Die Poren sind parallel angeordnete, nicht verbundene Röhren, deren Porenlängsachsen senkrecht zur Waferoberfläche orientiert sind. Die Porenwände sind relativ rau [16] (siehe Abb. 1.3). Die Matrixoberfläche ist hydrophob. Der mittlere Porendurchmesser der mit den üblichen Ätzbedingungen präparierten Proben liegt in der Größenordnung von rund 10 nm. Die Porosität kann sowohl über Wägemessungen als auch über  $\text{N}_2$ -Sorptionisothermen bestimmt werden (vergleiche Abschnitt 1.2) und liegt bei 50 %.

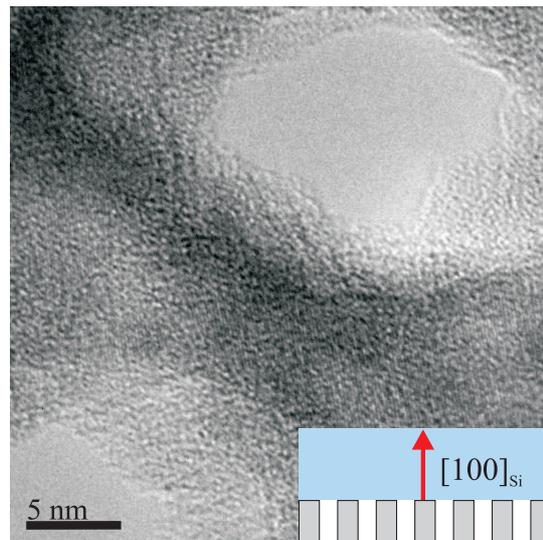


Abbildung 1.3: *Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) -Aufnahme von porösem Silizium. Abgebildet sind zwei Porenmünder (hellgrau) im Siliziumgerüst (dunkelgrau bis schwarz). Der Porenquerschnitt zeigt keinerlei Präferenzen für ausgezeichnete Flächen. Das Inset skizziert den Verlauf der Poren in der porösen Membran.*

Poröses Silizium behält den einkristallinen Charakter des Si-Wafers. Die anisotrope Porenform eröffnet den Zugang zur Orientierung des Kristallgitters des Porenkondensats bezogen auf die Porenachse und das Si-Gitter. Zudem kann die Wechselwirkung des Porenkondensats mit dem Substrat durch Modifikation der Porenwände verändert werden.

### 1.4.2 Oxidieren

Poröses Silizium kann mit Hilfe von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) chemisch oxidiert werden. Dabei bildet sich an der Oberfläche eine polare Silikatglas ( $\text{SiO}_2$ ) -Schicht, deren Dicke von der Reaktionszeit abhängig ist. Durch den Einbau der Sauerstoffatome vergrößert sich das Volumen der Matrix, und somit verringert sich der Porendurchmesser. Die Glasschicht an der Matrixoberfläche kann man in Flusssäure auflösen. Daraufhin erhält man wiederum eine hydrophobe Schicht allerdings mit vergrößertem Porenradius, erhöhter Porosität und etwas glatteren Wänden [16].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Studie zur Änderung der Porosität und des Porendurchmessers während dieser Behandlung an einer porösen Schicht mit  $270\ \mu\text{m}$  Dicke durchgeführt. Die Porosität der unbehandelten Probe betrug 58 % und der Porenradius 4,8 nm. Durch eine 56-stündige Oxidation in  $\text{H}_2\text{O}_2$  verringerte sich die Porosität auf 53 % und der Radius dementsprechend auf 4,5 nm. Eine 24-stündige Weiterbehandlung in Flusssäure erhöhte die Porosität auf 73 % und den Porenradius auf 9,5 nm. Zusätz-

poröses Silizium	Porosität	Porendurchmesser (nm)
unbehandelt	0,55	$7,6 \pm 1$
oxidiert	0,43	$5,4 \pm 0,8$
oxidiert und silanisiert	0,42	$4,4 \pm 0,8$

Tabelle 1.1: *Vergleich der Probenparameter unterschiedlich modifizierter Siliziumproben.* lich aufgenommene TEM-Aufnahmen bestätigten diese durch Sorptionsisothermen und gravimetrische Messungen gewonnenen Ergebnisse.

### 1.4.3 Silanisieren

Oxidiertes poröses Silizium kann in einem weiteren Präparationsschritt silanisiert werden. Dabei werden zwei endständige OH-Gruppen substituiert durch ein  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$  (siehe Abb. 1.4). Der Porenradius nimmt während dieser Behandlung um etwa  $0,3 \text{ \AA}$  ab.

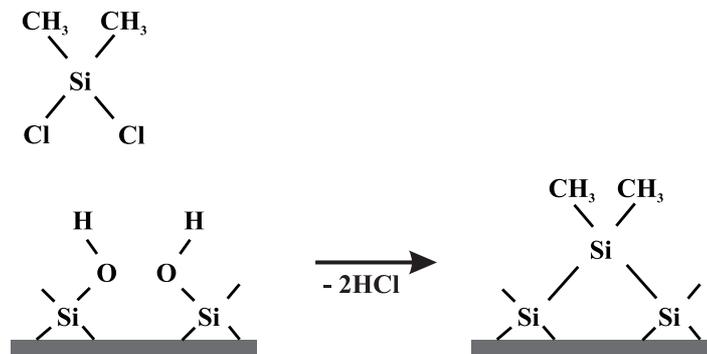


Abbildung 1.4: *Silanisieren von chemisch oxidiertem porösem Silizium.* Durch Substitutionsreaktion der OH-Gruppe an der Oberfläche mit  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  unter Abspaltung von Salzsäure erhält man hydrophobe Methylgruppen an der Oberfläche.

Zum Silanisieren wird das oxidierte Silizium zunächst getrocknet und zusätzlich in Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) gespült, um etwaiges verbliebenes Wasser zu entfernen. Die eigentliche Reaktion findet in einer Silanisierlösung aus 5 % Dichlordimethylsilan ( $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ ) und 95 %  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  statt. Danach wird mehrfach mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gespült, um Rückstände des  $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$  zu entfernen - sonst könnte es später durch Luftfeuchtigkeit zu einer Rückreaktion kommen. Zuletzt wird mit Methanol gespült. Sowohl Raman-Messungen als auch Abb. 1.5 belegen, dass das Silanisieren der präparierten Probe erfolgreich war.

Tab. 1.1 und Abb. 1.5 vergleichen drei unterschiedlich behandelte Membranen. In der Tabelle sind die Probenparameter einer unbehandelten, einer oxidierten und einer zusätzlich silanisierten Schicht dargestellt. Abb. 1.5 zeigt den Vergleich der Form eines Wassertropfens auf diesen unterschiedlich oberflächenmodifizierten Schichten. Der Kontaktwinkel der unbehandelten Matrix ist ungefähr  $50^\circ$ , dadurch ist sie eher hydrophob als



Abbildung 1.5: Aufnahme des Kontaktwinkels von Wasser auf oberflächenmodifiziertem Silizium. a) wie präpariert: der Kontaktwinkel ist  $\approx 50^\circ$ . b) 23h oxidiert in  $H_2O_2$ : die Oberfläche ist hydrophil. c) 23h oxidiert in  $H_2O_2$ , danach silanisiert: der Kontaktwinkel beträgt  $\approx 90^\circ$ .

hydrophil. Die native Oxidschicht, die sich durch Kontakt mit Luft auf der Oberfläche der Matrix bildet, und der physisorbierte Wasserfilm sorgen vermutlich für den reduzierten Kontaktwinkel. Auf oxidiertem Silizium spreitet der Wassertropfen - die Probe ist hydrophil. Silanisiertes oxidiertes Silizium ist dagegen ebenfalls hydrophob mit einem Kontaktwinkel von rund  $90^\circ$ .

## 1.5 Elementare Eigenschaften der untersuchten Kondensate

Kondensierte Materie wird in drei Zustände eingeteilt: gasförmig, flüssig und kristallin. Eine Vielzahl von Substanzen weist jedoch zusätzliche Zustandsformen, sogenannte Mesophasen, zwischen der Flüssigkeit und dem Kristall auf [17]. Im Kristall sind die Molekülschwerpunkte auf einem periodischen, dreidimensionalen Gitter angeordnet. Sind die Moleküle nicht kugelförmig, beobachtet man zudem eine langreichweitige Orientierungsordnung. Im Gegensatz dazu zeichnen sich die Mesophasen aus durch Freiheitsgrade der Translation oder Rotation in mindestens einer Dimension. Eine Flüssigkeit weist dagegen lediglich eine Nahordnung der Moleküle, jedoch keine Fernordnung, auf.

### 1.5.1 Alkane

Einfache, gesättigte Kohlenwasserstoffe werden als Alkane bezeichnet. Sie setzen sich zusammen aus den beiden Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff und können linear (normale oder n-Alkane), verzweigt oder auch zyklisch aufgebaut sein. Die Summenformel der homologen Reihe der nichtzyklischen Alkane lautet  $C_nH_{2n+2}$  (kurz:  $C_n$ ), die der zyklischen  $C_nH_{2n}$ . Alkane bilden das Grundgerüst für viele weitere Stoffgruppen wie Fette, Tenside, Flüssigkristalle und Polymere. So lässt sich beispielsweise aus den Eigenschaften der Kristallphase der Alkane die kristalline Phase von Polyethylen extrapolieren.

Ihre zentrale Bedeutung führte dazu, dass die Eigenschaften der Alkane und Paraffine, hierbei handelt es sich um Mischungen aus Alkanen verschiedener Kettenlänge mit  $18 \leq n \leq 32$ , schon seit Jahrzehnten wissenschaftlich untersucht werden. Dabei wurden

unter anderem Schmelztemperaturen, Kristallwachstum, Kettenbeweglichkeit, Konformationsfehler und Selbstdiffusion analysiert [18–24].

Ein Gesichtspunkt ist die Struktur der kristallinen Tieftemperaturphase. N-Alkane mit  $n \geq 6$  lassen sich anhand ihrer Struktur in drei Kristallgruppen einordnen [25–28]: triklin (für  $n \leq 26$  und  $n$  gerade) [29, 30], monoklin (für  $28 \leq n \leq 36$  und  $n$  gerade) [31] und orthorhombisch (für  $n$  ungerade und  $11 \leq n \leq 39$ ) [32, 33].

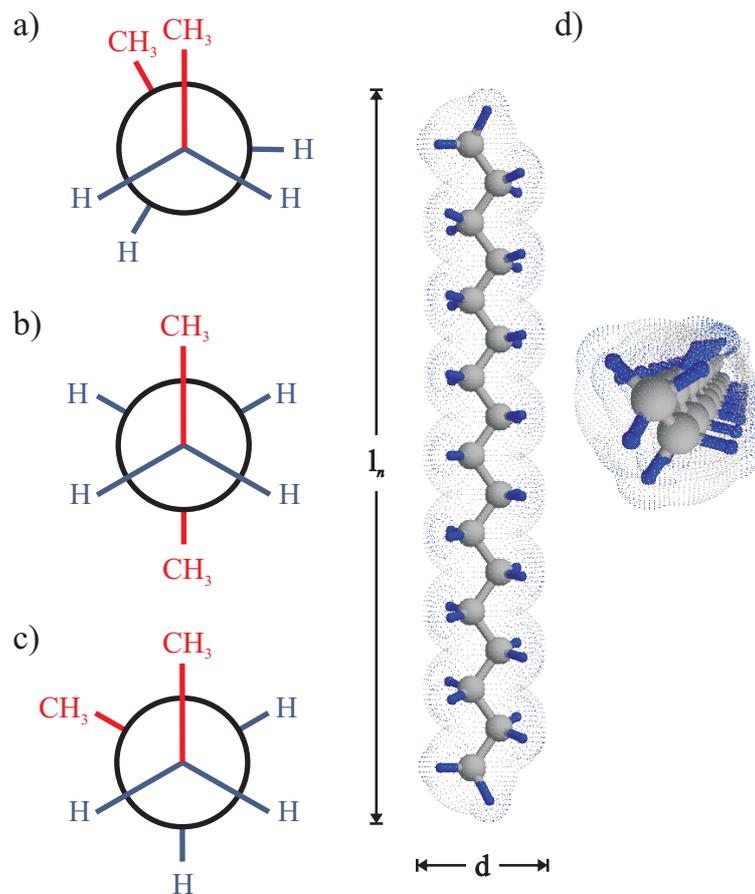


Abbildung 1.6: a)-c) Newman-Projektion verschiedener Konformationen eines Butan-Moleküls (nach Ref. [34]). Das Molekül wird entlang der C-C-Bindung der mittleren C-Atome betrachtet. a) Eklipstische Konformation: der Diederwinkel  $\phi$  zwischen den endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen ist gleich  $0^\circ$ . b)-c) gestaffelte Konformation mit b)  $\phi = 180^\circ$ : „trans“- und c)  $\phi = 300^\circ$ : „gauche“-Anordnung. d) Mittellanges n-Alkan: Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome blau skizziert. Angedeutet sind zudem die zugehörigen Elektronenwolken. Die Kohlenstoffkette ist in einer „all-trans“-Konformation angeordnet.

N-Alkane bevorzugen in der Kristallphase eine gestreckte Konformation, den energetisch günstigsten Zustand [34]. Er entspricht einer gestaffelten „trans“-Anordnung aller benachbarter Einheiten (siehe Abb.1.6). Der Diederwinkel beträgt folglich  $\phi = 180^\circ$ , woraus eine planare Anordnung des Kohlenstoffgerüsts resultiert. Neben dieser Kon-

formation sind weitere gestaffelte Konformationen erlaubt, mit  $\phi = 60^\circ$  und  $\phi = 300^\circ$ , sogenannte „gauche“-Defekte. Diese treten zwar bei längeren Alkanen häufiger auf, allerdings haben sie nur einen geringen Einfluss auf die Kristallstruktur. Die Moleküle können folglich als Stäbchen der Länge  $l_n$  und des Durchmessers  $d = 4 \text{ \AA}$  angesehen werden. Die Moleküllänge  $l_n$  lässt sich berechnen zu

$$l_n = (2,1 + 1,25 \cdot (n - 1)) \text{ \AA}. \quad (1.6)$$

Im flüssigen Zustand werden zwar die Enden häufig abgelenkt, und es treten zusätzliche „gauche“-Defekte auf, jedoch kann man selbst hier die mittellangen n-Alkane als Stäbchen betrachten [35, 36]. Im Kristall stehen die Moleküle zudem parallel zueinander, wobei die endständigen Methylgruppen die Lamellen bilden, die mehr oder weniger senkrecht zur Moleküllängsachse angeordnet sind (siehe Abb. 1.7). Der Azimutwinkel der Rotation der C-C-Ebene um die lange Molekülachse definiert eine Orientierung.

Innerhalb der Ebene sind die Moleküle dicht gepackt auf einem quasihexagonalen zweidimensionalen Gitter angeordnet, das sich mit den beiden Gitterparametern  $a$  und  $b$  beschreiben lässt (siehe Abb. 1.8). Interessanterweise zeigen die orthorhombische und die monokline Kristallphase die gleiche Packung in der  $a$ - $b$ -Ebene, also die gleiche  $-\text{CH}_2$ -Anordnung. Sie unterscheiden sich, wie in Abb. 1.7 skizziert, nur in ihrer vertikalen Verschiebung, das heißt der Neigung der Moleküle [25, 37]. Betrachtet man die Projektion der Moleküle entlang ihrer Längsachse, ordnen sich diese in der Tieftemperaturphase in zwei alternierenden Orientierungen an, was zu einem Fischgrätenmuster, einer „herringbone“-Struktur, führt [38] (siehe Abb. 1.8c).

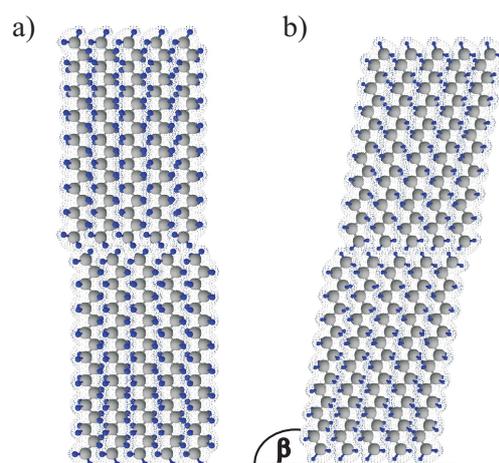


Abbildung 1.7: Darstellung der Anordnung der Alkanmoleküle in der a) orthorhombischen und b) monoklinen Phase. Das Kohlenstoffgerüst ist in grau dargestellt, der Wasserstoff ist blau eingezeichnet. Schematisch skizziert ist die Ausdehnung der Moleküle in Form ihrer Elektronenwolken.

Für kürzere Ketten mit einer geraden Anzahl von Kohlenstoffatomen ist die trikline Phase stabil [39]. Für  $n \leq 36$  dominiert die interlamellare Wechselwirkung zwischen den endständigen Methylgruppen. Die Struktur der kristallinen Tieftemperaturphase längerer Alkane ist üblicherweise orthorhombisch und lässt sich mit der Anordnung der Ketten in kristallinem Polyethylen vergleichen. Allerdings sind die Ketten im Gegensatz zu den Polymermolekülen nicht gefaltet [26].

Beim Übergang von der kristallinen Tieftemperaturphase zur isotropen Flüssigkeit treten eine Reihe sogenannter Rotatorphasen auf [37, 38, 40, 41]. Diese plastischen Phasen zeichnen sich dadurch aus, dass die Moleküle Schichten bilden und eine langreichweitige Ordnung der Schwerpunkte in drei Dimensionen aufweisen, allerdings keine bezogen auf die Rotationsfreiheitsgrade um ihre Längsachsen. Aufgrund ihrer schwachen kristallinen Ordnung werden solche Phasen als plastische Kristalle oder als hochgeordnete smektische Phasen bezeichnet. Sie repräsentieren alle schwach geordneten Zustände, die, verglichen mit den meisten Festkörpern, geringe Wechselwirkungsenergien aufweisen. Man unterscheidet fünf Rotatorphasen. Treten bei einem Alkan mehrere auf, so gilt immer folgende Ordnung mit ansteigender Temperatur [37, 42, 43]:

$$R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{IV}.$$

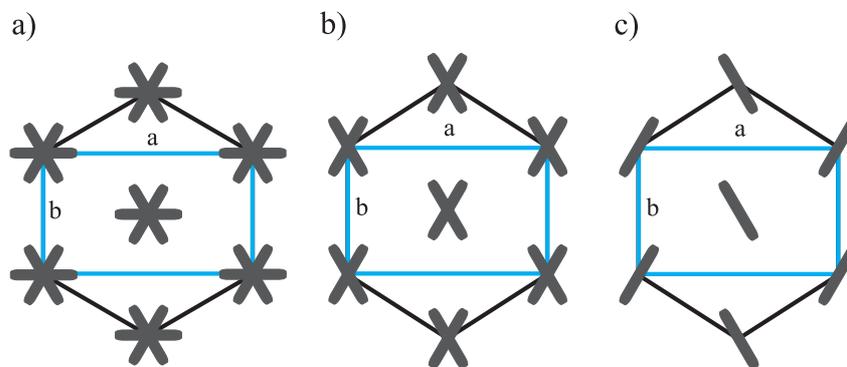


Abbildung 1.8: Anordnung der Moleküle innerhalb der Ebene. Die Alkane wurden dabei entlang ihrer Längsachse in die Ebene projiziert. a)  $R_{II}$ -Phase: durch Rotation der Moleküle um ihre Längsachse erhält man sechs äquivalente Anordnungen. b)  $R_I$ -Phase: die Moleküle springen nur noch zwischen zwei Positionen. c) Orthorhombische Tieftemperaturphase mit langreichweitiger fischgrätenartiger Ordnung.

- In der hochsymmetrischen  $R_{II}$ -Phase stehen die Moleküle senkrecht auf den Schichten, die in einer ABC-Stapelfolge angeordnet sind. Innerhalb dieser Schichten sind die Alkanmoleküle hexagonal dicht gepackt (siehe Abb. 1.8a).
- Durch einen Phasenübergang erster Ordnung bildet sich die  $R_I$ -Phase. Die Moleküllängsachsen stehen ebenfalls senkrecht zu den Schichten, allerdings in einer zwei-

schichtigen AB-Stapelung. Das hexagonale Gitter der  $R_{II}$ -Phase wird beim Übergang uniaxial verzerrt - es bildet sich eine rechtwinklige Struktur (siehe Abb. 1.8b). Diese Rotatorphase ähnelt am meisten der orthorhombischen Tieftemperaturphase.

- Die  $R_V$ -Phase entsteht durch einen Phasenübergang zweiter Ordnung. Sie weist die gleiche Gitterverzerrung  $D$  und Stapelfolge wie die  $R_I$ -Phase auf, allerdings sind die Moleküle um einen Winkel  $\theta$  gegen ihre nächsten Nachbarn verkippt. In der gleichen Richtung ist auch das Gitter verzerrt.
- In der  $R_{IV}$ -Phase sind die Moleküllängsachsen ebenfalls um  $\theta$  verkippt, allerdings ist  $D$  gering und Folge des Verkippens der Moleküle. Die monokline Struktur weist eine einschichtige Stapelfolge auf.
- Ein Phasenübergang zweiter Ordnung führt zur  $R_{III}$ -Phase mit einem triklinen Gitter.

Unter der Annahme, dass die Moleküle parallel zur Schichtnormalen ausgerichtete Stäbchen sind, die quasihexagonal dicht gepackt angeordnet sind, lassen sich nach Ref. [37] die Rotatorphasen durch folgende Parameter unterscheiden:

- die Verzerrung  $D$  des hexagonalen Gitters: Sie wird charakterisiert durch die orthorhombischen Gitterparameter  $a$  und  $b$  der Anordnung der Moleküle innerhalb der Ebene senkrecht zur Schichtnormalen. Verzerrt sich das Gitter nicht entlang einer Symmetrieachse, wird üblicherweise ein schiefes, zweidimensionales Gitter angenommen. Man kann allerdings eine Ellipse durch die sechs nächsten Nachbarn legen und  $D$  definieren als  $D \equiv 1 - (A/B)$  mit  $A$  und  $B$  kleine beziehungsweise große Halbachse der Ellipse. Überträgt man die orthorhombische Nomenklatur auf diesen allgemeinen Ordnungsparameter, so gilt folgende Beziehung:

$$D = 1 - \frac{a}{\sqrt{3} \cdot b} \quad (1.7)$$

Im perfekt hexagonalen Gitter ist  $a = \sqrt{3} \cdot b$  und folglich  $D$  gleich Null.

- die Richtung  $\phi_d$  der Verzerrung  $D$  bezogen auf die nächsten Nachbarn
- die Verkipfung  $\theta$  der Moleküle zur Schichtnormalen
- die Richtung der Molekülverkipfung  $\phi_t$  in Bezug auf den Molekülschwerpunkt [44]
- die Stapelfolge der Schichten

Tabelle 1.2 zeigt parametrisierte Werte für die orthorhombischen, monoklinen und triklinen Kristallstrukturen der Tieftemperaturphase. Die monokline Phase weist dieselbe

Kristallphase	$D$	$\phi_d$ (°)	$\theta$ (°)	$\phi_t$ (°)	$a_0$ (Å)
orthorhombisch	0,133	0	0		4,96
monoklin	0,133	0	27,4	90	4,95
triklin	0,251	15,76	19,4	-19,13	5,36

Tabelle 1.2: Verzerrungsparameter der beobachteten orthorhombischen, monoklinen und triklinen Kristallstrukturen nach Ref. [27, 30, 37]. Die Parameter sind  $D$ : Gitterverzerrung;  $\phi_d$ : Richtung der Verzerrung;  $\theta$ : Molekulare Verkippung;  $\phi_t$ : Richtung der Verkippung und  $a_0$ : hexagonaler Abstand.

lokale Packung wie die orthorhombische Phase auf, allerdings führt die relative Verschiebung der Moleküle entlang ihrer Längsachse zu einer Verkippung.

Zahlreiche Faktoren können die Schichtdicke beeinflussen. Das Verkippen der Moleküllängsachse reduziert die Schichtdicke um  $\cos \theta_{\text{tilt}}$ , wobei  $\theta_{\text{tilt}}$  dem Verkippungswinkel bezogen auf die unverkippten Moleküle - entspricht. Eine Abnahme der effektiven Moleküllänge durch „gauche“-Defekte, die mit steigender Temperatur zunehmen, reduziert ebenfalls die Schichtdicke. Eine Änderung der Stapelfolge kann dagegen die Schichtdicke erhöhen [37].

### 1.5.2 1-Alkohole

1-Alkohole gehören zu den einfachsten substituierten Kohlenwasserstoffen. Eine einzelne Hydroxyl (OH) -Gruppe ersetzt eines der endständigen Wasserstoffatome einer aliphatischen Kette. Das strukturelle und thermodynamische Verhalten mittellanger n-Alkane  $C_n$  und linearer 1-Alkohole  $C_n\text{OH}$  ähneln sich in Bezug auf Phasenübergänge und Effekte durch eine gerade oder ungerade Anzahl an C-Atomen in der Kohlenstoffkette. Der Hauptunterschied besteht darin, dass die Monolage der Alkane durch Bilagen ersetzt wird, die über Wasserstoffbrücken gekoppelt sind. Durch die Ausbildung der Wasserstoffbrücken ist allerdings ein komplizierteres Verhalten zu erwarten [42, 45].

Im Kristall bilden die Alkohole Kopf-Kopf-Schwanz-Schwanz-Bilagen. Die Kristallstruktur ist abhängig von der Anzahl der C-Atome. Ungeradzahlige Alkohole  $C_n\text{OH}$  mit  $12 \leq n \leq 20$  ordnen sich in der  $\beta$ -Phase an. Die Kohlenstoffkette steht dabei senkrecht zur Schichtnormale oder ist geringfügig verkippt. Die Tieftemperaturphase mittellanger geradzahliger Alkohole ist die  $\gamma$ -Phase. Die Moleküle sind in Bezug auf die Schichtnormale um rund  $30^\circ$  verkippt [42, 45]. Die Schichtdicke einer Alkoholbilage bei angenommener verschwindender Verkippung der Moleküle gehorcht in Abhängigkeit von der Kettenlänge  $n$  der Formel:

$$d = (4,00 + 2,56 \cdot n) \text{ \AA}. \quad (1.8)$$

Beim Schmelzen der Tieftemperaturphasen beobachtet man für Alkohole ebenfalls Rotatorphasen mit Rotationen der Moleküle um ihre Längsachsen - ihr Existenzbereich ist für ungeradzahlige Alkohole ausgedehnter als für geradzahlige. Diese Rotatorphasen sehen denen der Alkane sehr ähnlich. Zur Unterscheidung werden sie mit  $R'$  bezeichnet [45]. Im Unterschied zu den Alkanen ist in der  $R_{V'}$ -Phase die Gitterverzerrung  $D$  klein [42]. Wird eine  $R_{II}$ -Rotatorphase abgekühlt, erwartet man das Erscheinen der verzerrten  $R_I$ -Phase. In 1-Alkoholen verhindert die frühzeitige Umwandlung in die Tieftemperaturphase die Beobachtung der  $R_I$ -Phase. In Mischungen kann dagegen die Übergangstemperatur dieser Kristallphase so weit abgesenkt werden, dass sich der  $R_{II'}$ - $R_I$ -Übergang beobachten lässt. Lokale orthorhombische Fluktuationen in der positionsungeordneten hexagonalen  $R_{II'}$ -Phase nehmen zu, wenn man sich der  $R_I$ -Phase nähert [42].

### 1.5.3 Flüssigkristalle

Zwischen der flüssigen und der kristallinen Phase weisen stäbchenförmige Flüssigkristalle eine Vielzahl von Mesophasen auf [17]. Charakteristisch für die isotrope Flüssigkeit ist eine Nahordnung der Molekülschwerpunkte. Beim Kühlen bildet sich die nematische Phase, die sich zudem durch eine langreichweitige Ordnung der Orientierung der Moleküllängsachsen auszeichnet (siehe Abb. 1.9a). Die Moleküle richten sich parallel einer gemeinsamen Achse aus, deren Richtung man mit Hilfe des Direktors  $\mathbf{n}$  beschreibt.

In den smektischen Phasen kann man das System als zweidimensionale Flüssigkeitsschichten betrachten, die mit wohldefiniertem Abstand aufeinander gestapelt sind. Man unterscheidet verschiedene smektische Phasen. In der smektisch A-Phase (SmA) ist der Direktor  $\mathbf{n}$  parallel zur Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  ausgerichtet. In der smektisch C-Phase (SmC) sind dagegen die Moleküle bezogen auf die Schichtnormale verkippt. Der Direktor  $\mathbf{n}$  schließt einen Winkel  $\alpha$  mit der Schichtnormalen  $\mathbf{z}$  ein (siehe Abb. 1.9b beziehungsweise c).

Die Familie der 4- $n$ -alkyl-4'-cyanobiphenyle ( $n$ CB) ist - als Gemisch oder in reiner Form - von primärem Interesse, weil die nematischen und smektischen Phasen nahe der Raumtemperatur über einen größeren Temperaturbereich stabil sind. Der Vertreter 8CB (4-Cyano-4'-Octylbiphenyl) ist ein stäbchenförmiger (kalamitischer) Flüssigkristall. Der aus dem Biphenyl und der Cyanogruppe bestehende Kopf besitzt eine Länge von 12 Å. Der Schwanz, die Alkylkette, hat eine Länge von 10,5 Å und schließt mit der Längsachse des Kopfes einen Winkel von 38° ein [46]. Im Bulk zeigt 8CB beim Heizen die Phasenfolge kristallin (K) - SmA - nematisch (N) - isotrop (I) [47]. In Kapitel 4 wird näher auf diesen Flüssigkristall eingegangen.

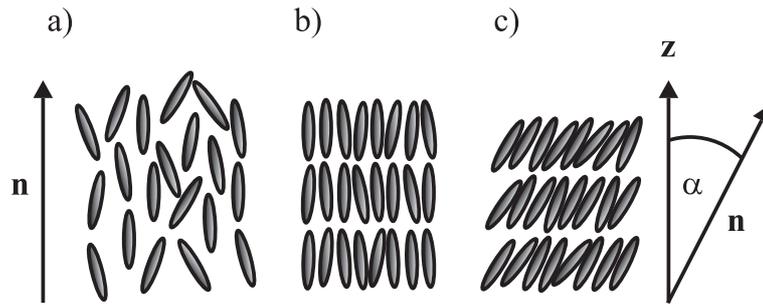


Abbildung 1.9: a) Nematik-Phase eines stäbchenförmigen Flüssigkristalls. Die teilweise Ordnung der Längsachse der Moleküle führt zu einer Orientierung, die sich über den Direktor  $\mathbf{n}$  ausdrückt. b) SmA-Phase: Die Moleküle ordnen sich in Schichten an,  $\mathbf{n}$  steht parallel der Schichtnormalen  $\mathbf{z}$ . c) SmC-Phase: Es bilden sich ebenfalls Schichten, allerdings schließt  $\mathbf{n}$  mit der Schichtnormalen den Winkel  $\alpha$  ein.

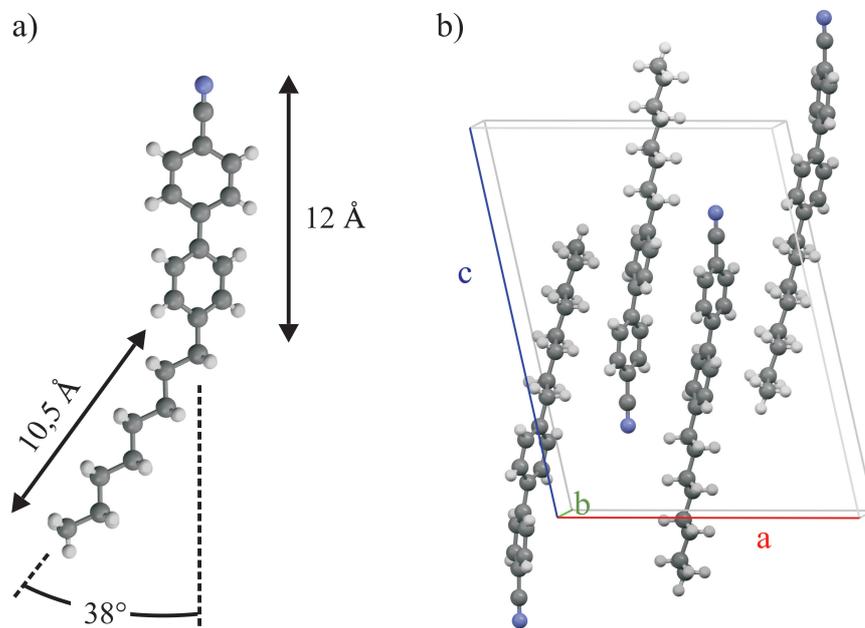


Abbildung 1.10: 8CB: a) Einzelnes Molekül bestehend aus dem Alkylschwanz und dem Kopf mit der Biphenyl- und der Cyanogruppe. b) Kristallstruktur der Tieftemperaturphase nach [48].



# Kapitel 2

## Experimentelle Studien an ausgewählten n-Alkanen in porösem Silizium

Das vorliegende Kapitel behandelt das Struktur- und Phasenverhalten ausgewählter n-Alkane in porösem Silizium. In Ref. [1] wurden bereits Experimente an mittellangen n-Alkanen in vollständig gefüllten Poren durchgeführt. Man beobachtete eine Dominanz spezieller Kristallite mit ausgezeichneten Wachstumsrichtungen. Der folgende Komplex beschäftigt sich nun mit der Fragestellung nach der Robustheit dieser Textur bei Variation verschiedener Parameter wie Füllgrad der Poren, Porendurchmesser  $d_p$  und Molekülkettenlänge  $l_n$ .

### 2.1 Füllgradabhängige Studie zu Hexan

Wie Ref. [1] zeigt, entwickeln n-Alkane in porösem Silizium eine wohldefinierte kristalline Textur, die als Nanoversion des Bridgman-Prozesses der Einkristallzucht interpretiert werden kann [49]. Die Idee ist, dass sich die Kristallite durchsetzen, deren Richtung des schnellsten Wachstums entlang der Porenachse orientiert ist. Eine solche Wachstumsselektion ist selbstverständlich am effizientesten, wenn die Verfestigungsfront über große Distanzen propagieren kann. Dies war für die n-Alkane in Ref. [1] der Fall, da dort die Poren vollständig, das heißt über die gesamte Porenlänge, durch Tränken der Matrix mit dem flüssigen Alkan gefüllt wurden. In teilgefüllten Poren sollte der Bridgman-Prozess weniger effizient sein. Deshalb wurde das Kristallisationsverhalten in porösem Silizium als Funktion des Füllgrads untersucht. Eine kontrollierte Teilfüllung der Kanäle wird über Kondensation aus der Gasphase erreicht. Mit dem zur Verfügung stehenden Equipment kann diese Technik nicht auf die mittellangen n-Alkane angewandt werden. Deswegen bietet es sich an, n-Hexan (C6) zu untersuchen, das einen ausreichend hohen Dampfdruck bis zu Temperaturen genügend weit unterhalb der Raumtemperatur aufweist.

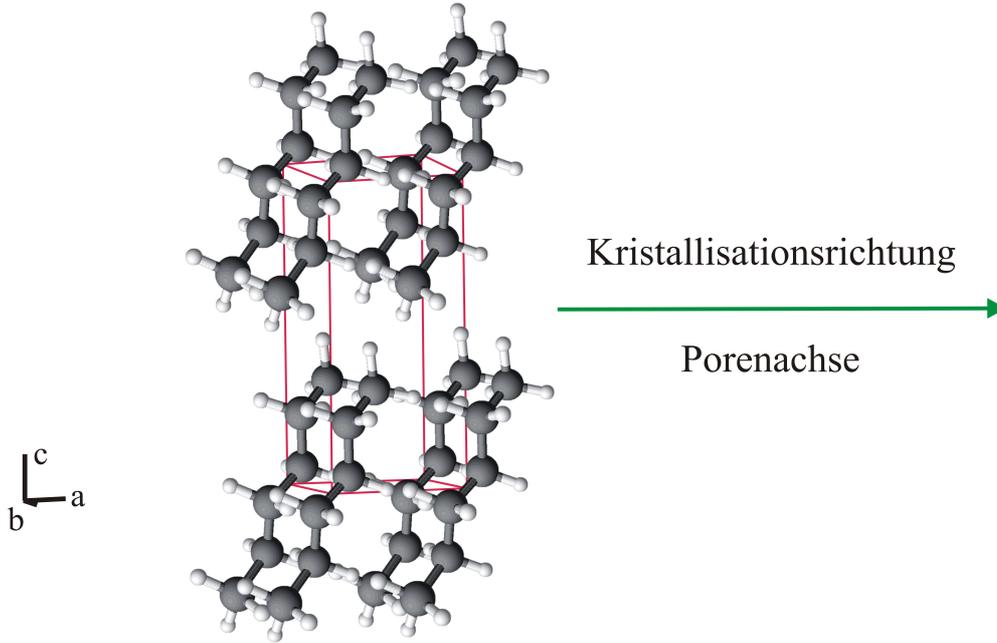


Abbildung 2.1: Orientierung der triklinen Einheitszelle von kristallinem *n*-Hexan in röhrenförmigen Siliziumnanokanälen. Die kristalline (100)-Richtung von *n*-Hexan - die Richtung des schnellsten Kristallwachstums - fällt mit der Längsachse der Kanäle zusammen.

Bulk-Hexan verfestigt aus der Flüssigkeit direkt in eine triklone Kristallstruktur [27]. Dort liegen die Moleküle Seite an Seite in Schichten mit einer kollektiven Verkippung der Moleküllängsachse bezogen auf die Schichtnormale (siehe Abb. 2.1).

Abb. 2.2 zeigt eine volumetrische Sorptionsisotherme von Hexan in porösem Silizium bei 273 K. Die Stoffmengen Zunahme  $n$  ist auf  $n_0$ , den Wert der kompletten Füllung, normiert, der Dampfdruck  $p$  auf den Sättigungsdampfdruck  $p_0$  bei 273 K. Der reversible Abschnitt am Anfang der Isotherme ist zurückzuführen auf das Wachstum eines adsorbierten Films auf den Porenwänden. Der hysteretische Bereich entsteht durch die Bildung von Kapillarkondensat mit zunehmendem Druck und sein Verdampfen mit abnehmendem Druck. Die Analyse der Isotherme und ergänzende Informationen aus Elektronenmikroskopie-Aufnahmen ergeben einen mittleren Porendurchmesser von 10 nm und eine Porosität von 50 %. Die Probe ist nicht freistehend (vergleiche Abschnitt 1.4), sondern die Poren der porösen Schicht reichen 250  $\mu\text{m}$  in den Wafer. Das Verhältnis der Länge zur Breite der Poren ist folglich größer als  $10^4$ .

Ausgewählte Füllgrade (vergleiche Abb. 2.2) wurden durch Röntgendiffraktion im Temperaturbereich zwischen 180 K - im flüssigen Regime - und 100 K - weit im kristallinen Bereich - untersucht. Gekoppelte  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scans wurden durchgeführt, wobei der Streuvektor senkrecht zum Wafer und damit parallel zur Porenachse orientiert war. Transmissionsmessungen sind in der Dreieckzelle (vergleiche Abschnitt 1.1 und Abb. C.3) nicht möglich. Die

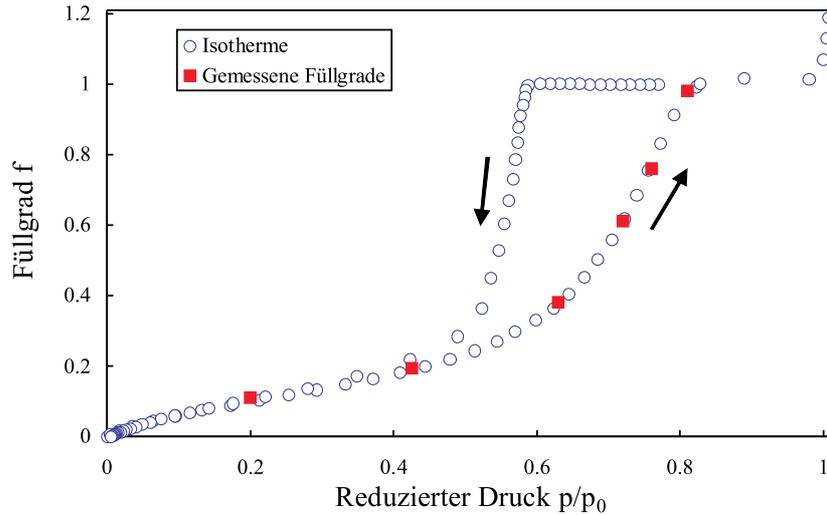


Abbildung 2.2: Volumetrische Sorptionsisotherme von Hexan in porösem Silizium bei 273 K. Die Quadrate markieren die für Röntgendiffraktionsmessungen eingestellten Füllgrade.

gestreute Intensität der leeren Probe ( $f = 0$ ) wurde als Untergrund abgezogen. Abb. 2.3 zeigt die Beugungsbilder des Kühl-/Heizzyklus der Probe mit dem Füllgrad  $f = 0,61$  bei ausgewählten Temperaturen. Die Reflexe wurden auf der Basis einer triklinen ( $P\bar{1}$ ) Struktur indiziert. Die Gitterparameter stammen aus Ref. [39] ( $a = 4,17 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 4,70 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 96,6^\circ$ ,  $\beta = 87,2^\circ$ ,  $\gamma = 105,0^\circ$ ).

In Abb. 2.4 werden die Diffraktogramme aller untersuchten Füllgrade bei 100 K verglichen und zwei Pulverdiffraktogrammen des Bulk-Zustands gegenüber gestellt. Das erste ist mit den Strukturdaten aus [39] berechnet, das zweite, experimentelle, resultiert aus einem schnellen Heiz-/Kühlzyklus, der einen Destillationsprozess einleitet. Im Rahmen dessen verdampft ein Teil des Porenkondensats und kondensiert auf der Oberfläche der Probe, vermutlich als „Schnee“ [7]. Für einen Füllgrad  $f = 0,11$ , der in den Bereich des Filmwachstums fällt (vergleiche Abb. 2.2), sind keine Bragg-Reflexe zu beobachten. Nur der kapillarkondensierte Anteil der Porenfüllung verfestigt in den kristallinen Zustand.

Abb. 2.5 zeigt die Gefrier- und Schmelztemperaturen  $T_f$  und  $T_m$  des kristallinen Anteils des Porenkondensats als Funktion des Füllgrads.  $T_f$  ( $T_m$ ) wird als die Temperatur identifiziert, bei der die erste Andeutung von Bragg-Reflexen beim Kühlen erscheint (beziehungsweise die letzte Andeutung beim Heizen verschwindet). Im Bereich des Gefrierens und Schmelzens wurden die Diffraktogramme in 2 K-Schritten aufgenommen, dadurch liegt die Unsicherheit der angegebenen Übergangstemperaturen in dieser Größenordnung. Bulk-Hexan schmilzt bei 178 K. Der flüssig-fest-Übergang der Porenfüllung ist erniedrigt - verglichen mit dem Bulk-Zustand - und man beobachtet eine Hysterese zwischen Kühlen und Heizen. Ähnliches wurde bereits für eine größere Zahl von Porenkondensaten festge-

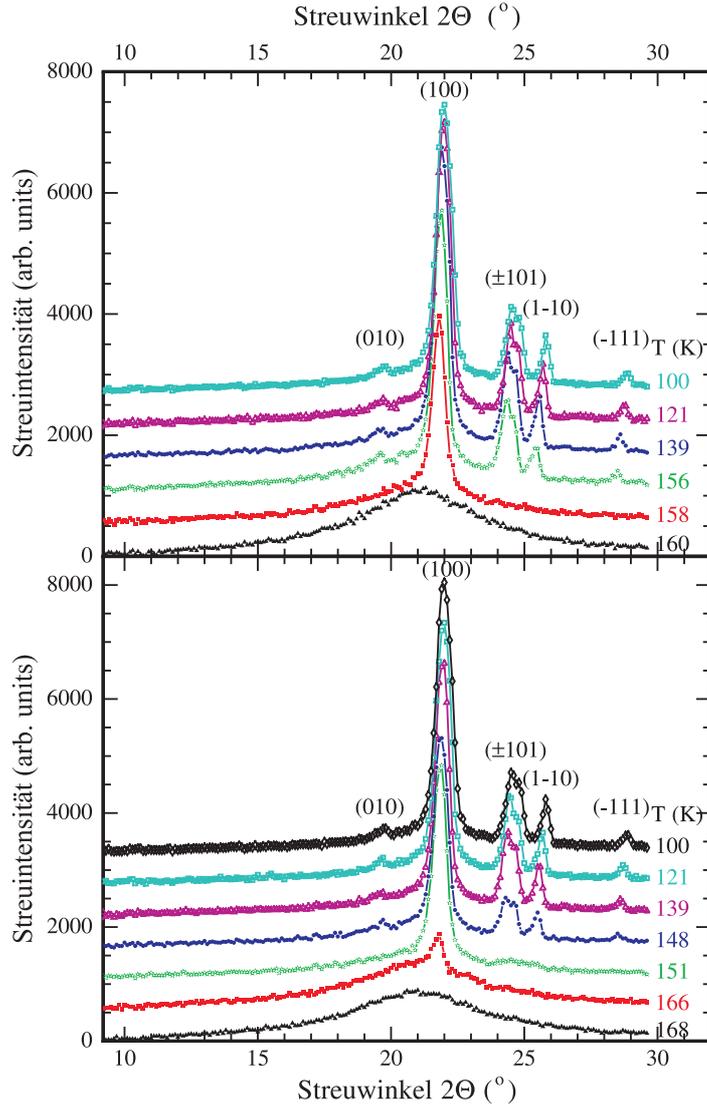


Abbildung 2.3: *Diffraktogramme von Hexan bei einem Füllgrad  $f = 0,61$  für ausgewählte Temperaturen beim Kühlen und Heizen (obere beziehungsweise untere Abbildung). Die Reflexe sind auf der Basis einer triklinen Zelle indiziert.*

stellt [11, 50, 51].

$T_f$  nimmt mit abnehmendem Füllgrad  $f$  ab. Dies ist zurückzuführen auf die Porengrößenverteilung  $P(r)$  in porösem Silizium. Aus der Kelvin-Gleichung 1.1 (vergleiche Abschnitt 1.2) und der Gibbs-Kelvin-Gleichung erhält man eine  $1/r$ -Skalierung des Dampfdrucks.  $r$  ist der Radius des Tropfens. Die engen Porensegmente füllen sich folglich bei der Adsorption als erste. Für endliche Teilfüllungen  $0,2 \leq f \leq 1$  besteht das Kapillarkondensat folglich aus isolierten Flüssigkeitsparzellen, angesiedelt in den Abschnitten mit dem kleinsten verfügbaren Querschnitt entlang der Poren (siehe Abb. 2.6a). Die Länge der besetzten Segmente nimmt mit zunehmendem Füllgrad  $f$  zu (siehe Abb. 2.6b) und nähert sich für  $f \rightarrow 1$  der gesamten Porenlänge [52]. Das Gefrieren in den Poren ist ebenfalls abhängig vom Porendurchmesser - die Gefrierpunktniedrigung skaliert mit  $1/r$  (vergleiche Gl. 1.4). Deshalb verfestigen zuerst die Flüssigkeitsparzellen in den Segmenten mit

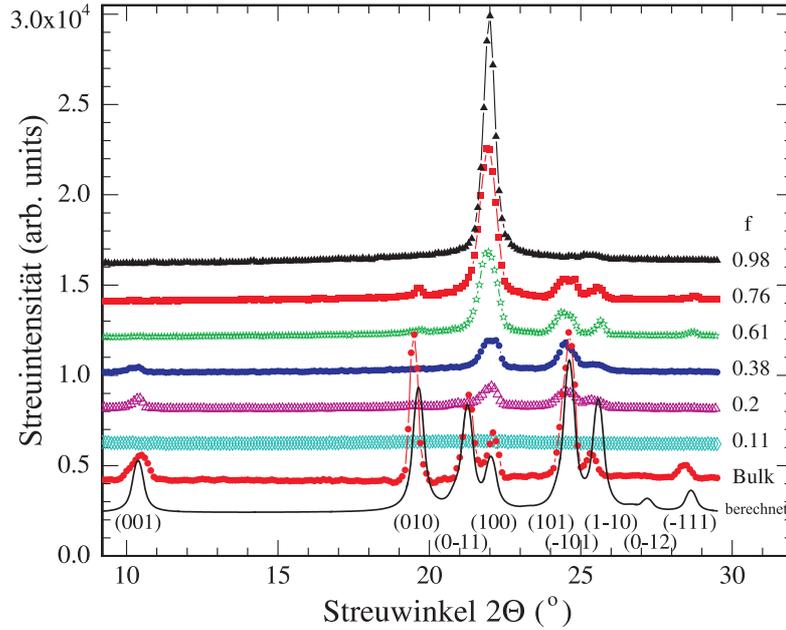


Abbildung 2.4: *Diffraktogramme aller gemessenen Füllgrade  $f$  bei 100 K. Zum Vergleich sind das berechnete und das experimentell gemessene Bulk-Diffraktogramm eingetragen.*

dem größten Porendurchmesser. Zu bemerken ist, dass  $T_m$  dagegen fast unabhängig vom Füllgrad  $f$  ist - auch wenn dies im Folgenden keine direkte Bedeutung hat. Das Schmelzen von Porenfüllungen ist im Gegensatz zum Gefrieren ein mehr kollektiver Effekt, wie beispielsweise in Ref. [53] für Argon in SBA-15 durch Kalorimetrie gezeigt wurde. Das Kristallisieren des Porenkondensats kann zudem zu einer grobkörnigeren Verteilung der Porenfüllung führen, wie optische Transmissionsstudien an Argon in Vycorglas andeuten [54]. Dadurch sind beim Heizen Segmente mit größerem Porendurchmesser gefüllt als beim vorhergehenden Kühlen.

Eine genauere Analyse der Diffraktogramme ergibt, dass alle detektierten Bragg-Reflexe des festen Porenkondensats mit Reflexen von Bulk-Hexan übereinstimmen (siehe Abb. 2.4). Folglich ist die Kristallstruktur des Hexans in den Poren die des Bulk-Festkörpers, mit - innerhalb der experimentellen Genauigkeit - identischen Gitterparametern. Die triklone Struktur des Hexans ist offenbar sehr robust gegenüber Störungen durch die beschränkte Geometrie. Nichtsdestotrotz wird die Bulk-Situation, was die Bragg-Intensitäten betrifft, nie reproduziert. Diese Beobachtung ist einer kristallographischen Textur des Porenfestkörpers zuzuschreiben, bei der die (100)-Ebene bevorzugt senkrecht zur Porenachse ausgerichtet wird. Diese Bevorzugung nimmt mit wachsendem Füllgrad zu und ist beinahe perfekt für  $f = 1$ . In diesem Fall wird das Beugungsbild dominiert von dem (100)-Reflex, andere Reflexe fehlen praktisch. Bei niedrigeren Füllgraden erscheinen zusätzliche Reflexe, aber am stärksten bleiben immer noch die mit einem Miller-Index  $h = \pm 1$  und zwar der (-101)- und (1-10)- zusätzlich zum (100)-Reflex. Letzterer bleibt bis zu einem Füllgrad  $f = 0,2$  der stärkste Reflex.

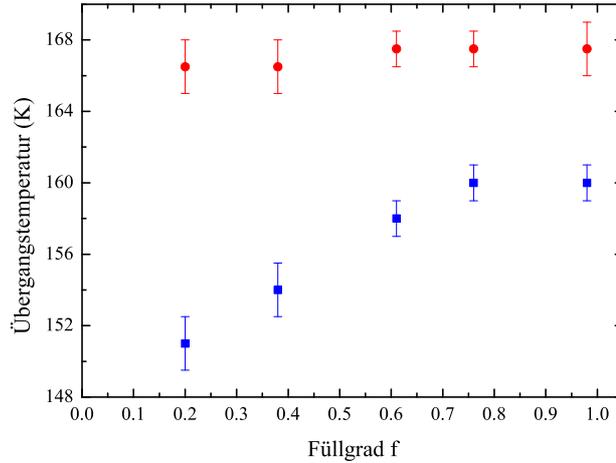


Abbildung 2.5: Phasenübergangstemperaturen von Hexan in porösem Silizium beim Kühlen (Quadrate) und Heizen (Kreise) in Abhängigkeit vom Füllgrad *f*.

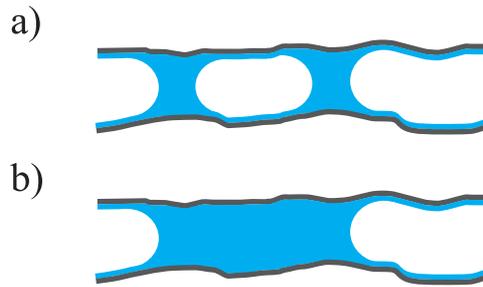


Abbildung 2.6: Schematische Skizze der Anordnung des flüssigen Hexans in den Poren bei verschiedenen Füllgraden. Zu Beginn bilden sich Parzellen in den Porenabschnitten mit geringstem Porendurchmesser. Mit zunehmendem Füllgrad vergrößern sich diese Segmente.

Die Vorzugsorientierung der Porenkristalle ist in Abb. 2.1 dargestellt. Die Richtung des bevorzugten Wachstums liegt innerhalb der Schichten der kristallinen Schichtstruktur. Sie fällt annäherungsweise zusammen mit dicht gepackten Zeilen von Molekülen in solchen Schichten. Der Grad der bevorzugten Anordnung des Porenkondensats lässt sich quantifizieren. Dazu greift man auf Modelle für anisotrope Verteilungsfunktionen der Kristallite und ihren Einfluss auf die Pulverdiffraktogramme zurück. In dieser Arbeit verwendet wurde das Modell von March-Dollase [55, 56], das im Programm Powder Cel implementiert ist [57]. Die mathematische Form des Profils der Polfigur beschreibt Gl. 2.1.

$$O_{hkl} = \sum_{i=1}^{MU} \left( r^2 \cos^2 \alpha_i + \frac{1}{r} \sin^2 \alpha_i \right)^{-3/2} \quad (2.1)$$

$O_{hkl}$  ist die effektive Multiplizität, wobei MU die Multiplizität ohne Vorzugsorientierung

beschreibt.  $\alpha$  ist der Winkel zwischen jeder der interferierenden, symmetrieäquivalenten Netzebene  $\{hkl\}$  und der zuvor definierten Vorzugsrichtung und  $r$  der Texturparameter. Letzterer wurde derart optimiert, dass die beste Übereinstimmung zwischen den bei 100 K gemessenen und berechneten Beugungsbildern erzielt wurde. Für ein Pulver ist der Parameter  $r = 1$  und für die perfekte Ausrichtung der Kristallite mit der (100)-Richtung entlang der langen Kanalachse ist  $r = 0$ . In Abb. 2.7 ist  $r$  gegen den Füllgrad  $f$  aufgetragen. In Übereinstimmung mit der vorherigen qualitativen Diskussion, nimmt die Textur monoton mit dem Füllgrad  $f$  zu, und für  $f = 1$  wird eine 97%ige Ausrichtung des kristallinen Porenkondensats erreicht.

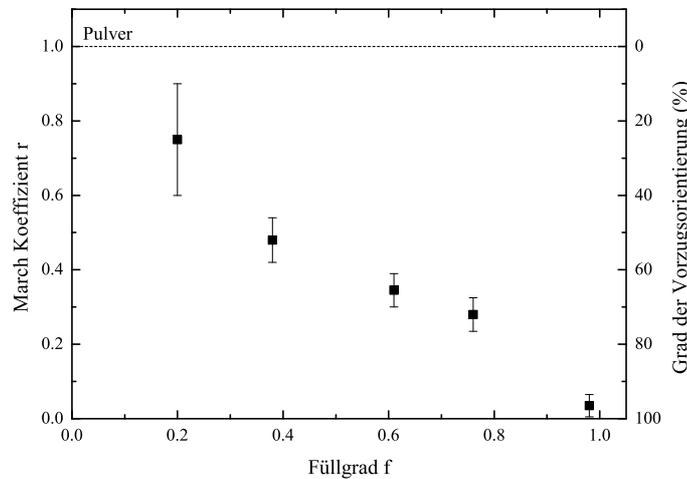


Abbildung 2.7: Texturparameter  $r$  als Funktion des Füllgrads  $f$  bei 100 K. Er wurde bestimmt durch den Vergleich der experimentellen Diffraktogramme und berechneten Texturdiffraktogramme.

Die Studie zum Hexan liefert Informationen darüber, wie die Textur mit zunehmendem Füllgrad zunimmt. Die Ergebnisse unterstützen nachhaltig eine Interpretation in Form eines „Bridgman-artigen“ Wachstumsprozesses der Porenkristallite. Die Ausbreitung der Verfestigungsfront ist am schnellsten entlang der (100)-Richtung. Die Kristallite setzen sich durch, die derart orientiert sind, dass diese kristallographische Richtung parallel der Porenachse steht. Die Länge der Flüssigkeitsparzellen nimmt mit zunehmendem Füllgrad ebenso zu wie der Grad der perfekten Orientierung. Letzteres führt zu einer beinahe perfekten Textur für  $f = 1$ , wenn die Verfestigungsfront über die gesamte Porenlänge propagiert.

Eine Doppelbrechungsstudie zur Anordnung von flüssigem Hexan in anisotropen Poren einer durchoxidierten porösen Siliziummatrix ergibt, dass die Moleküle vollkommen isotrop orientiert sind [58]. Dies belegt, dass die starke Textur im kristallinen Zustand ausschließlich von einem nanoskaligen „Bridgman-Mechanismus“ herrührt und nicht durch

eine vorhergehende Orientierung der Flüssigkeit in den Mesoporen begünstigt wird.

## 2.2 Aktueller Forschungsstand zu n-Alkanen mittlerer Kettenlänge

Eine frühere Untersuchung der Struktur von n-Nonadekan (C19) in porösem Vycorglas hat ergeben, dass die Ordnung der Moleküle innerhalb der Basalebene der Bulk-Phase entspricht. Allerdings bilden sich keine Schichten mit wohldefinierter Stapelfolge aus. Auch die Phasenfolge wird durch die geometrische Beschränkung beeinflusst. Zusätzlich zur R<sub>I</sub>-Phase beobachtet man die vom Bulk-System nicht bekannte R<sub>II</sub>-Phase [38]. Die geradzahigen Alkane Tetradekan (C14) und Hexadekan (C16) in Vycor zeigen im Gegensatz zum Bulk als Zwischenphase die R<sub>I</sub>-Phase [59]. Ähnliches wurde für mittellange n-Alkane in Mikrotropfen [60], Mikrokapseln [61] und in Nanokanälen einer mesoporösen Silikatmatrix [62, 63] beobachtet.

Studien an den mittellangen n-Alkanen C16, Heptadekan (C17), C19 und Pentakosan (C25) in porösem Silizium mit einem Porendurchmesser von rund 10 nm haben ergeben, dass sich die Moleküle in der kristallinen Tieftemperaturphase stark texturiert in den Poren anordnen [1, 64]. Abb. 2.8 zeigt Beugungsbilder von C17 in dieser Matrix in Reflexions- und in Transmissionsgeometrie, also entlang  $q_p$  beziehungsweise  $q_s$ . Die Diffraktogramme wurden mit der in Abb. C.2 gezeigten Zelle aufgenommen. Pulverförmiges C17 würde gleiche Beugungsbilder in Reflexion und in Transmission liefern, wenn man geringe Intensitätsunterschiede aufgrund unterschiedlicher Weglängen des Röntgenstrahls in der Probe in Abhängigkeit vom Streuwinkel  $2\Theta$  berücksichtigt. Stattdessen hängen die Diffraktogramme eindeutig vom Streuwinkel  $\Phi$  ab. Beispielsweise ist die Serie der (00l)-Reflexe (der Layering-Reflexe), die eine Anordnung der Alkanmoleküle in Schichten mit definierter Stapelfolge belegt, nur für Impulsüberträge senkrecht zur Porenachse zu beobachten. Zudem hängt das Beugungsbild vom Rotationswinkel  $\chi$  der Probe um die Oberflächennormale der porösen Schicht ab. Ist  $\chi$  ein Vielfaches von  $90^\circ$ , werden starke Reflexe des Porenkondensats beobachtet (siehe Abb. 2.9). Die Peakintensitäten in porösem Silizium sind etwa um einen Faktor 10 größer als vergleichbare Intensitäten in porösem Glas [38].

Ausgangspunkt der Interpretation dieser Ergebnisse (siehe Abb. 2.10) ist die Annahme, dass das Alkangitter sechs verschiedene Orientierungen bezüglich des Siliziumgitters aufweist. Die zugrunde liegende Referenzphase ist die orthorhombische Tieftemperaturphase (Fbcm) mit einer zweischichtigen AB-Stapelfolge. Man nimmt nun an, dass die Alkane beim Abkühlen eine (echte oder virtuelle) hexagonale Übergangsphase durchlaufen, wobei sich einer der drei fundamentalen reziproken Gittervektoren  $\{100\}_{\text{hex}}$  parallel

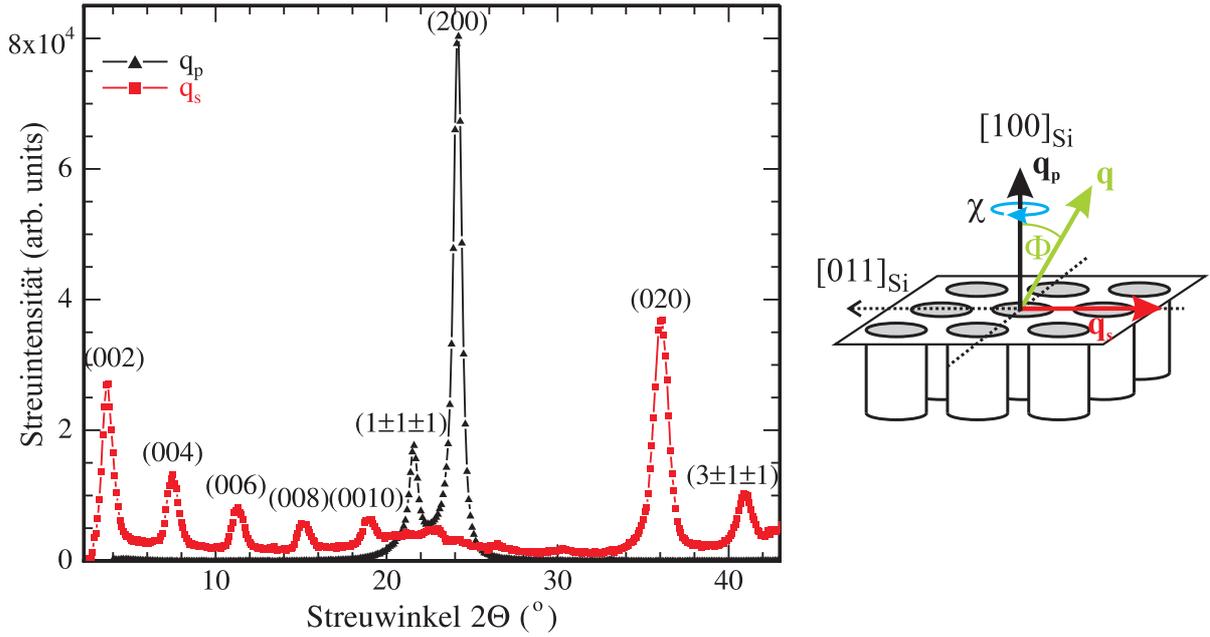


Abbildung 2.8: Radialscans an C17 entlang  $q_p$  und  $q_s$  bei 245 K. Für die Orientierung der Probe gilt  $\chi = 0^\circ$  - der  $[011]_{\text{Si}}$  liegt in der Streuebene. Der Untergrund der leeren Matrix wurde subtrahiert. Die Intensität des  $q_s$ -Scans wurde um den Faktor 5 vervielfacht. Die deutlichen Unterschiede in den beiden Scans belegen eine Textur. Das Inset zeigt nochmals die relevanten Größen der Messungen, den Streuvektor  $q$  und den Winkel  $\Phi$  zwischen der Oberflächennormalen und dem Streuvektor aus Abb. 1.1. Zusätzlich eingetragen sind die Streuvektoren für  $q_p$ - beziehungsweise  $q_s$ -Scans.

zur Porenachse ausrichtet. Beim Übergang von der hexagonalen in die orthorhombische Phase findet eine uniaxiale Gitterverzerrung  $D$  parallel eines dieser drei Gittervektoren statt. Dabei werden drei  $\Phi$ -Domänen ausgebildet, die Winkel von  $0^\circ$  und  $\pm 60^\circ$  mit der Porenachse einschließen. Da die orthorhombische  $a$ -Achse parallel zum reziproken  $\{100\}_{\text{hex}}$ -Gittervektor verläuft, schließt auch sie Winkel von  $0^\circ$  und  $\pm 60^\circ$  mit der Porenachse ein. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit bezeichnen Miller-Indizes ohne tiefgestellten Index die orthorhombische Notation von Reflexen. Die Experimente ergeben, dass sich die  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne zur Majoritätsdomäne entwickelt. Nur sie trägt zur Intensität des dominanten (200)-Reflexes in Abb. 2.8 bei. Folglich wird das Gitter hauptsächlich entlang der Porenachse verzerrt. Die Normale der Alkanschichten steht senkrecht zur Porenlängsachse, da die Layering-Reflexe nur in  $q_s$ -Scans auftauchen (vergleiche Abb. 2.8). Sie steht zudem parallel zur  $[011]$ - oder zur  $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Siliziumgitters, was sich in der vierzähligen Symmetrie in  $\chi$  in Abb. 2.9 ausdrückt.

Ergänzend wurden Rocking-Scans der Alkanreflexe durchgeführt. Hierbei wird der Detektorwinkel  $2\Theta$  festgehalten und die Probe gedreht und damit  $\Phi$  variiert. Unter Berücksichtigung einer endlichen  $\Phi$ -Breite der Reflexe und der vom Streuwinkel  $\Phi$  abhängigen Absorption des Röntgenstrahls in der Probe, wurden die Peakprofile bei geeigneter Form in zwei Komponenten zerlegt. Etwa dieselbe, relativ große  $\Phi$ -Breite konnte bereits in

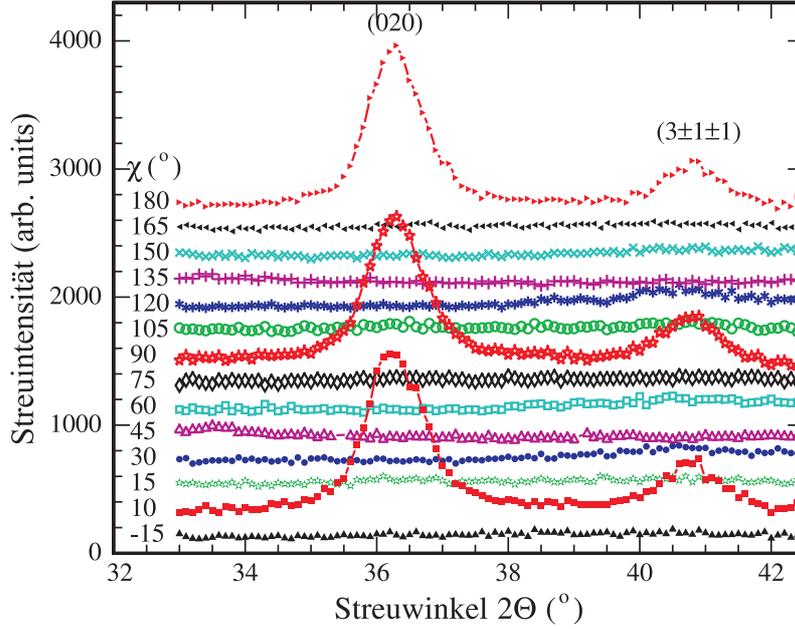


Abbildung 2.9: Ausschnitte aus  $q_s$ -Scans an C25 bei 290 K. Der Rotationswinkel  $\chi$  um die Oberflächennormale der Probe wurde in  $15^\circ$ -Schritten variiert. Der Untergrund wurde abgezogen. Die Intensitäten der Diffraktogramme sind jeweils um einen festen Wert versetzt. Ist  $\chi$  ein Vielfaches von  $90^\circ$  liegt die  $[011]$ - oder die  $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Siliziumgitters in der Streuebene. Man beobachtet dieselbe vierzählige Symmetrie für die  $(020)$ - und  $(3\pm 1\pm 1)$ -Reflexe des Alkans.

Rocking-Scans an Siliziumreflexen in Ref. [1] beobachtet werden. Demnach stammt sie von der Unebenheit der Oberfläche der porösen Siliziumschichten, jedoch nicht von der Mosaikbreite des Alkangitters bezüglich des Siliziumgitters.

Abb. 2.11 bestätigt exemplarisch für C17 die Aufspaltung der hexagonalen  $\{100\}_{\text{hex}}$ -Reflexe. Einer der Scans in Abb. 2.11a trifft den  $(200)$ -Reflex, der direkt auf der  $q_p$ -Achse liegt (vergleiche Abb. 2.10), weshalb das Diffraktogramm eine Symmetrie zu  $\Phi = 0^\circ$  zeigt. Bezogen auf Abb. 2.10 stammt dieser Reflex von den Domänen mit  $\Phi = 0^\circ$  und  $\chi = 0^\circ$  beziehungsweise  $\chi = 90^\circ$ . Der zweite Scan in Abb. 2.11a untersucht die  $(1\pm 11)/(1\pm 1-1)$ -Reflexe der  $\Phi = \pm 60^\circ$ - und  $\chi = 90^\circ$ -Domänen. Diese Reflexe sind zur  $q_p$ -Achse verschoben - um einen Wert, der abhängig von der Stapelfolge und der orthorhombischen Verzerrung  $D$  ist. Ihre gemessene Intensität in Scanrichtung begründet sich in der vertikalen Divergenz des Röntgenstrahls und der unebenen Oberfläche der Probe. Die Schwerpunkte der beiden Kurven liegen bei  $\Phi_0 = \pm(6\pm 1)^\circ$ . Diese Werte sind für eine zweischichtige Stapelung der Alkanmoleküle in der orthorhombischen Phase zu erwarten. Im Gegensatz zu porösen Gläsern [38] bleibt in porösem Silizium nicht nur die Schichtstruktur der Alkane intakt, was man bereits aus dem Erscheinen der Layering-Reflexen in Abb. 2.8 schlussfolgert, sondern auch die zweischichtige Stapelfolge erhalten. Gäbe es beispielsweise keine definierte Stapelfolge, wäre der Miller-Index  $l$  der  $(1\pm 1\pm 1)$ -Reflexe nicht relevant und Abb. 2.11a würde den Formfaktor des Moleküls entlang des  $(1\pm 1)$ -Braggstäbchens zeigen. Der  $(200)$ -

Reflex dieser Abbildung stammt von der Majoritätsdomäne der  $(1\pm 11)/(1\pm 1-1)$ -Reflex von den Minoritätsdomänen. Ihr statistisches Gewicht ist bei 263 K noch ungefähr gleich. Aus Gründen der Peakmultiplizität und unter Berücksichtigung der beiden  $\chi$ -Domänen erwartet man für das Verhältnis  $(1\pm 1\pm 1):(200)$  den Wert 2:1.

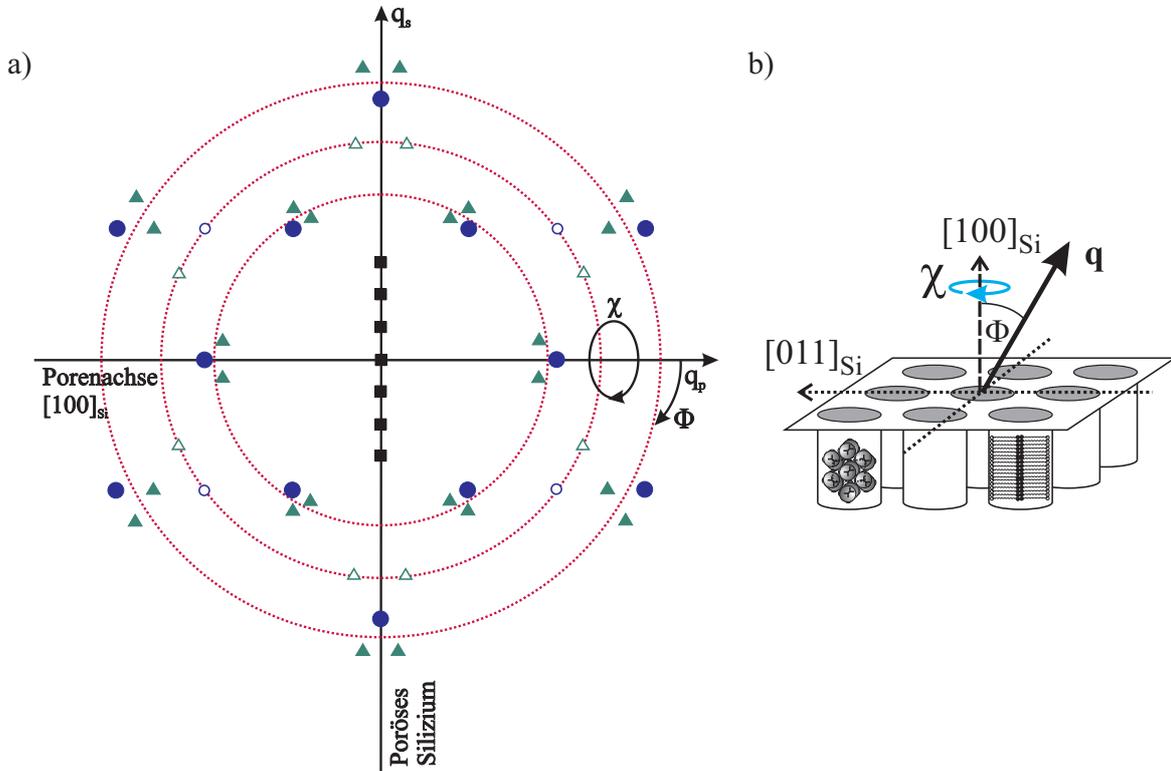


Abbildung 2.10: a) Streuebene im reziproken Raum. Die Probe ist senkrecht zur Streuebene eingebaut.  $q_p$  und  $q_s$  sind die Komponenten des Impulsübertrags parallel und senkrecht zur Porenachse. Zudem sind die für Messungen relevanten Streuwinkel  $\Phi$  und der Rotationswinkel  $\chi$  um die Normale der Probenoberfläche eingezeichnet. Die Abbildung zeigt zu erwartende Bragg-Reflexe eines mittellangen *n*-Alkans bis zu einem Streuwinkel  $2\Theta \approx 42^\circ$  unter der Annahme von sechs orthorhombischen Domänen. Die abgebildeten Reflexe liegen innerhalb der Streuebene beziehungsweise innerhalb der vertikalen Divergenz des Röntgenstrahls. Der innere Ring zeigt die orthorhombischen Peaktripel, die aus der Aufspaltung der  $\{100\}_{hex}$ -Reflexe des hexagonalen Referenzgitters stammen. Der äußere Ring beruht auf der Aufspaltung der  $\{110\}_{hex}$ -Reflexe. Die Reflexe auf dem dazwischenliegenden Ring lassen sich erst in der kristallinen Tieftemperaturphase C beobachten. Kreise und Dreiecke unterscheiden die Majoritäts- beziehungsweise die beiden Minoritätsdomänen (mit  $\Phi = 0^\circ$  beziehungsweise  $\pm 60^\circ$ ). Quadrate repräsentieren die Layering-Reflexe. b) zeigt nochmals die relevanten Größen der Streugeometrie im realen Raum aus Abb. 1.1. Skizziert sind zudem die beiden Vorzugsorientierungen des Porenkondensats zur  $[011]$ - beziehungsweise zur  $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Siliziumgitters.

Der Scan in Abb.2.11b durchläuft die beiden inneren Peaks eines etwa äquivalenten

Peaktripels mit Zentrum bei  $\Phi = 120^\circ$ . Die Schwerpunkte liegen bei  $\Phi_{01} = 118 \pm 0,1^\circ$  und bei  $\Phi_{02} = 123,5 \pm 0,1^\circ$ . Die Peakaufspaltung zwischen beiden Reflexen beträgt  $\Delta\Phi = 5,5 \pm 0,2^\circ$ . Die Stapelfolge hat in diesen Scans einen vernachlässigbaren Einfluss auf die Peakpositionen. Die Aufspaltung stammt hauptsächlich von der Gitterverzerrung  $D$  innerhalb der Schichten. Die berechnete Peakaufspaltung für diese beiden Reflexe unter der Annahme, dass der Miller-Index  $l$  gleich 0 ist, beträgt  $5,1^\circ$ . Dieser Wert ist nur geringfügig kleiner als der für einen Miller-Index  $l = \pm 1$  beobachtete. Bei 270 K ist die Gitterverzerrung gering, und die Peakaufspaltung lässt sich noch nicht auflösen. Bei 245 K, der tiefsten erreichbaren Temperatur des Messaufbaus, ist  $D$  angewachsen, so dass man zwei Peaks unterscheiden kann. Entsprechend dem Inset in Abb. 2.11b stammt der Peak bei kleinerem  $\Phi$  von einer der beiden Minoritätsdomänen mit  $\Phi = \pm 60^\circ$ , der andere repräsentiert die  $\Phi = 0^\circ$ -Majoritätsdomäne. Bei dieser Temperatur besitzt die Majoritätsdomäne etwa das doppelte statistische Gewicht der Minoritätsdomäne. Offensichtlich findet eine temperaturabhängige Umordnung der Domänen statt.

Diese sechs diskreten Domänen beinhalten nicht das gesamte Porenmaterial. In den  $q_s$ -Scans wird im  $2\Theta$ -Bereich der Inplane-Reflexe  $(1\pm 11)/(1\pm 1-1)$  und  $(200)$  ein erhöhter Untergrund beobachtet (siehe Abb. 2.8). In diesem Bereich liegt ebenfalls das erste Maximum des Strukturfaktors des flüssigen Alkans. Folglich gibt es eine flüssigkeitsähnliche oder amorphe Komponente in unmittelbarer Nähe der Porenwände in Nischen. Gelegentlich konnten in Ref. [1] in  $q_s$ -Scans  $(1\pm 11)/(1\pm 1-1)$ - und  $(200)$ -Peaks beobachtet werden, allerdings mit deutlich geringeren Intensitäten als in den entsprechenden  $q_p$ -Scans. Sie stammen von Kristalliten, die nicht den oben vorgestellten Domänenregeln entsprechen. Berücksichtigt man die unterschiedliche Absorption der Röntgenstrahlung in den beiden Streugeometrien, kann man abschätzen, dass mindestens 80 % des kristallinen Anteils des Porenkondensats den Domänenregeln entsprechend orientiert ist.

Wie entsteht jedoch diese Textur? Hexagonal dichtest gepackte (hcp)  $N_2$ -Kristalle in porösem Silizium wurden in Ref. [65] auf zwei Arten präpariert:

- durch Kapillarsublimation und
- durch Kapillarkondensation bei 77 K. Die Probe wurde anschließend abgekühlt, wodurch sich das flüssige Porenkondensat verfestigte.

Im ersten Fall ist die Orientierungsverteilung des hexagonalen Gitters isotrop, und man erhält das Beugungsbild eines Pulvers. Die zweite Methode ergibt ein stark texturiertes Porenkondensat, wobei die hexagonale  $c$ -Achse bevorzugt parallel zur Porenachse orientiert ist.

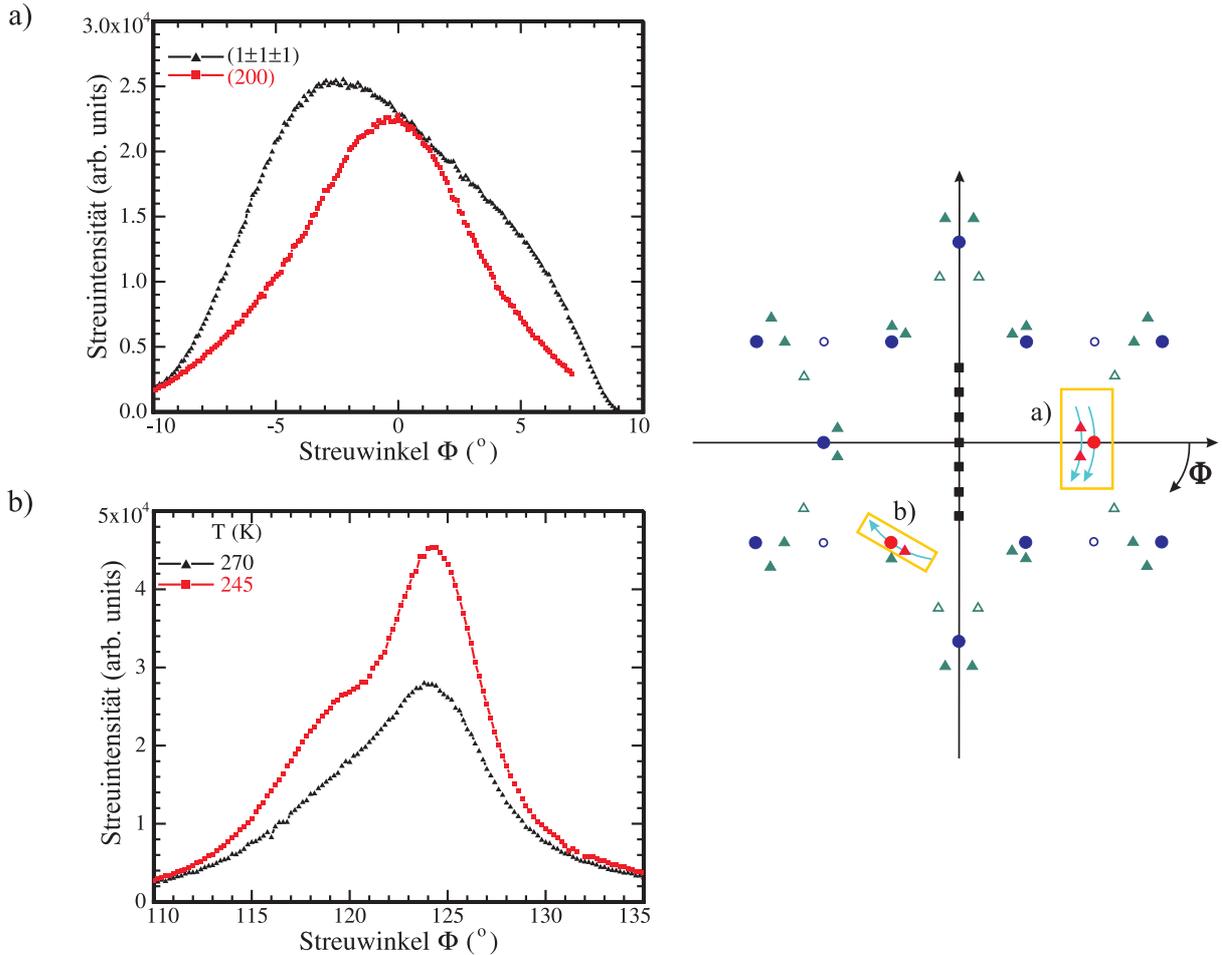


Abbildung 2.11: *Rocking-Scans* der *Inplane-Reflexe* an *C17* in porösem Silizium. a)  $(1\pm 11)/(1\pm 1-1)$ -Peakdoublet und der  $(200)$ -Reflex bei 263 K. b) Die beiden inneren Reflexe des Peaktripels mit Schwerpunkt bei  $\Phi = 120^\circ$ . Die Scans wurden bei 270 K und 245 K aufgenommen. Das Inset zeigt nochmals die Streuebene im reziproken Raum aus Abb. 2.10. Die mit den *Rocking-Scans* untersuchten Reflexe sind markiert. Die jeweiligen Scanrichtungen wurden mit blauen Pfeilen angedeutet.

Offensichtlich wird die Kristallisation durch die Ausbreitung einer Verfestigungsfront entlang einer bevorzugten, speziellen kristallographischen Richtung vorangetrieben. Ein gängiges Prinzip des Wachstums von Einkristallen von P. W. Bridgman besagt, dass sich die schnellstwachsende Kristallisationsrichtung gegenüber anderen Richtungen durchsetzt und ein kristalliner Keim in einer engen Kapillare nur dann eine mikroskopische Größe erreicht, wenn seine Wachstumsrichtung mit ihrer Längsachse zusammenfällt [49, 66].

Die anisotrope geometrische Beschränkung in porösem Silizium richtet die dominante Wachstumsrichtung der kristallinen Keime parallel zur langen Porenachse aus. Für Schichtkristalle stäbchenförmiger Moleküle liegt die schnellste Wachstumsrichtung in der *a-b*-Ebene, da die Wechselwirkung über die Lücke zwischen den Schichten (entlang der *c*-Achse) schwächer ist als die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen innerhalb der Schichten. Beim Kristallisieren der Alkane werden dicht gepackte Molekülreihen hinzugefügt (siehe Abb. 2.12). Dadurch bedingt stehen die langen Molekülachsen und die

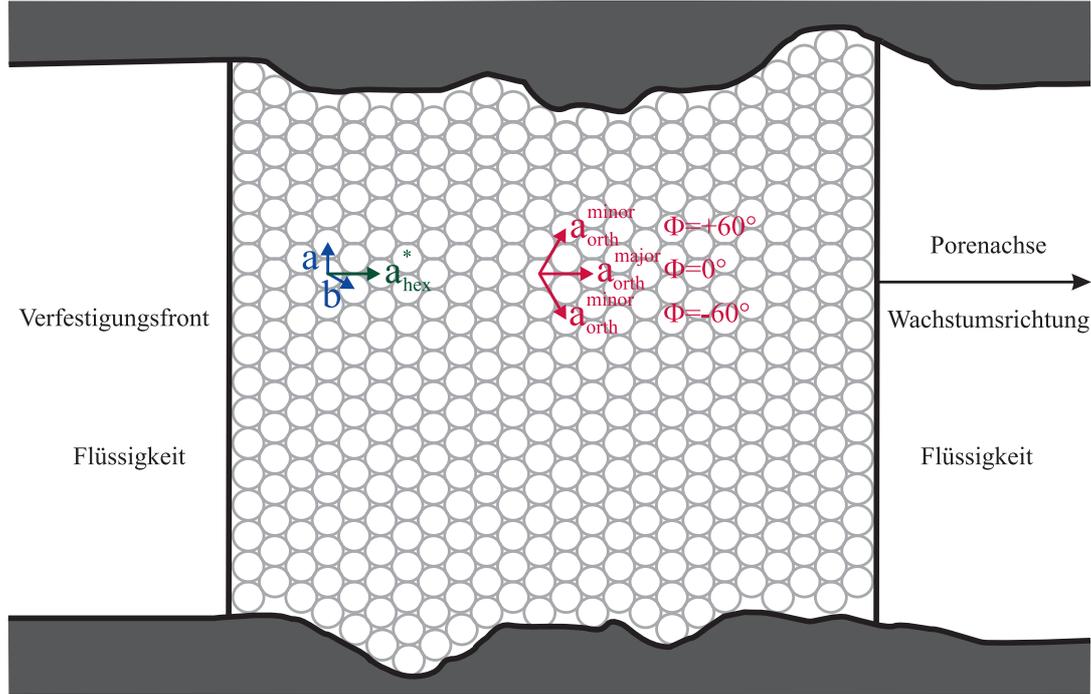


Abbildung 2.12: Kristallisation des Alkans in einer Pore. Die Siliziumwände sind grau unterlegt. Beim Übergang von der hexagonalen in die orthorhombische Phase wird das Gitter entlang eines der  $\{100\}_{\text{hex}}$ -Gittervektoren verzerrt. Daraus resultieren drei  $\Phi$ -Domänen mit  $\Phi = 0^\circ, \pm 60^\circ$ . Die  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne entwickelt sich zur Majoritätsdomäne. Es gilt:  $a_{\text{hex}}^* \parallel a_{\text{ortho}}^{\text{major}}$ .

Schichtnormale senkrecht zur Längsachse der Kanäle.

Das quasihexagonale Alkangitter wird bei tieferer Temperatur  $T$  verzerrt. Diese orthorhombische Verzerrung verläuft entlang einer der drei äquivalenten  $\{100\}_{\text{hex}}$ -Richtungen des quasihexagonalen Gitters - es bilden sich drei  $\Phi$ -Domänen aus. Das statistische Gewicht der  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne nimmt beim Kühlen mit zunehmender Gitterverzerrung  $D$  zu.

Was bevorzugt die  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne bei tiefer Temperatur? Die Kontraktion des orthorhombischen Alkangitters beim Kühlen findet hauptsächlich entlang der  $a$ -Achse statt,  $b$  ist relativ unabhängig von  $T$ . Offensichtlich wird eine Orientierung der Kristallite begünstigt, in der die  $T$ -unabhängige Größe zwischen gegenüberliegende Porenwände geklemmt wird, und die Richtung der maximalen Kontraktion entlang der Porenachse verläuft.

Die  $\chi$ -Textur (vergleiche Abb. 2.9) äußert sich darin, dass die Alkanschichten parallel zur (011)- oder zur (0-11)-Ebene des Siliziumgitters liegen. Für den Fall, dass die Porenwände bevorzugt derartig facettiert wären, wäre das nicht überraschend. Allerdings zeigen TEM-Aufnahmen von porösem Silizium (vergleiche Abb. 1.3), dass die Porenquerschnitte zwar in der Tat nicht kreisförmig sind, sondern ein unregelmäßiges Polygon darstellen - allerdings ohne sichtbare Bevorzugung der (011)- oder (0-11)-Facetten. Eine

Erklärung könnte die Natur der (100)-Wafer liefern. Das durch das Siliziumgitter verursachte Potenzialfeld innerhalb der Pore ist nicht isotrop sondern asymmetrisch und zeigt eine vierzählige Symmetrie. Die Orientierung der Alkanmoleküle richtet sich dann nach diesem äußeren Potenzial. Die Wafer haben bevorzugte Bruchkanten parallel der [011]- beziehungsweise  $[0\bar{1}1]$ -Richtung. Eine andere Erklärung könnte sein, dass diese Facetten beim Ätzprozess glatter sind und die Kristallisation parallel senkrecht dieser Facetten begünstigen. Jedenfalls beweisen die Röntgenmessungen eine Selektion des Wachstums der kristallinen Keime mit Lamellen parallel zu diesen Facetten. Abb. 2.13 zeigt schematisch die Kristallisation der Alkane in den Poren.

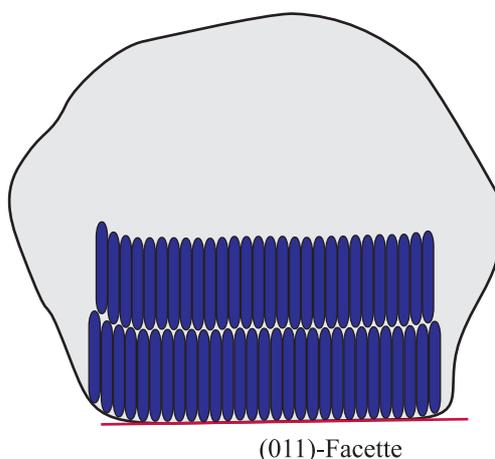


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Kristallisation der mittellangen  $n$ -Alkane senkrecht zur Porenachse. Das Schichtwachstum erfolgt in diesem Querschnitt parallel zur [011]-Siliziumrichtung.

## 2.3 Strukturuntersuchungen an langkettigen $n$ -Alkanen (mit $l_n \geq d_p$ )

Die in Ref. [1] untersuchten  $n$ -Alkane besitzen eine relativ geringe Kettenlänge  $l_n$ . Der Porendurchmesser  $d_p$  beträgt ungefähr das Vier- bis Fünffache der Moleküllänge. Was würde sich nun ändern, wenn der Radius in der Größenordnung oder sogar kleiner als die Länge eines Moleküls wäre? Zu diesem Zweck wurden die  $n$ -Alkane Triacontan (C30), Tetracontan (C40) und Pentacontan (C50) mit den Moleküllängen 3,9 nm, 5,1 nm und 6,3 nm in Proben mit 8 nm Porendurchmesser untersucht.

Eine Übersicht vermittelt Abb. 2.14, die Diffraktogramme der  $q_p$ -Scans dieser drei Alkane mit den kürzerkettigen C17 und C25 aus Ref. [1] bei 245 K vergleicht. Alle Reflexe sind auf der Basis einer Rechteckzelle indiziert. Der Miller-Index  $l$  der Reflexe der lan-

gen Alkane ist 0, da keine Stapelung mehr identifiziert werden kann. Zur vollständigen Indizierung für C17 und C25 siehe Abb. 2.8. Im Vergleich der führenden Inplane-Reflexe fällt auf, dass die starke Dominanz des (20)-Reflexes mit zunehmender Kettenlänge nicht mehr eintritt. Dieser Reflex stammt in der Domänenunterteilung in Abb. 2.10 von der  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne, deren Wachstumsrichtung parallel zur Porenachse liegt. Das Intensitätsverhältnis des (1±1)- zum (20)-Reflex verschiebt sich für C17 erheblich auf die Seite des (20)-Reflexes und beträgt 1:1,15. C25 zeigt zwar keine so deutliche Verschiebung, aber auch hier dominiert die  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne. Für C30, C40 und C50 beobachtet man ein Ungleichgewicht zugunsten des (1±1)-Reflexes. Das untere Inset in Abb. 2.14 zeigt die höheren Ordnungen des (1±1)- und (20)-Reflexes. C40 und C50, deren gestreckte Kettenlänge erheblich größer als der Porenradius ist, zeigen zusätzlich den (02)-Reflex. Diesen Inplane-Reflex höherer Ordnung beobachtet man bei kürzeren Alkanen nur in  $q_s$ -Scans für  $\Phi = 90^\circ$ . Das ist ein Indiz, dass die Texturierung des Porenkondensats mit steigender Kettenlänge abnimmt.

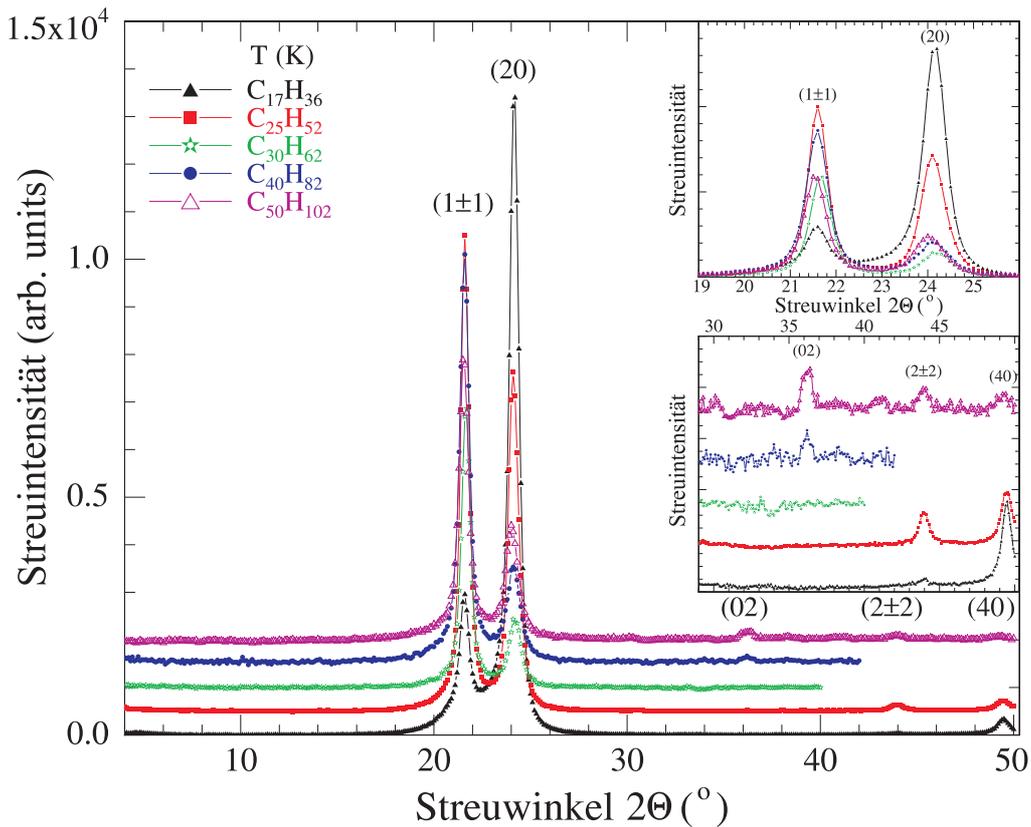


Abbildung 2.14: Radialscans verschiedener *n*-Alkane bei 245 K. Der Streuvektor liegt parallel zur Porenachse ( $\Phi = 0^\circ$ ). Die einzelnen Diffraktogramme sind um einen konstanten Wert versetzt. Die Reflexe wurden auf der Basis einer Rechteckzelle indiziert. Das untere Inset zeigt einen Ausschnitt der Reflexe bei höherem Winkel. Dies sind der (02)-Reflex und die höheren Ordnungen des (1±1)- und des (20)-Reflexes, der (2±2)- beziehungsweise der (40)-Reflex. Das obere Inset zeigt vergrößert die führenden Inplane-Reflexe - hier ohne Offset aufgetragen.

Abb. 2.15 zeigt exemplarisch für C30 temperaturabhängige  $q_s$ -Scans eines langkettigen Alkans. Im Gegensatz zu C17 (vergleiche Abb. 2.8) beobachtet man die führenden Inplane-Reflexe. Sie stammen von Kristalliten, die nicht die Domänenregeln befolgen. Ihr Anteil hat im Vergleich zu kürzeren Alkanen zugenommen. Die Kettenlänge des C30 ist nur noch geringfügig kleiner als der mittlere Porenradius. Bei kleinen Winkeln  $2\Theta$  erscheinen schwache Layering-Reflexe. Die daraus errechnete Kohärenzlänge beträgt  $8,3 \pm 1,5$  nm, sie liegt in der Größenordnung des Porenradius. Die berechnete Schichtdicke ist unter der Annahme einer unkorrelierten Stapelfolge  $3,8 \pm 1$  nm und entspricht etwa der Moleküllänge. Da der Porenradius in porösem Silizium nicht scharf definiert ist (vergleiche Abschnitt 1.4), stammen diese Reflexe vermutlich von wenigen geordneten Alkansichten in Poren mit etwas größerem Radius. C40 und C50 zeigen ähnliche  $q_s$ -Scans. Man beobachtet ebenfalls die führenden Inplane-Reflexe, jedoch sind für kleine Winkel  $2\Theta$  keine Layering-Reflexe mehr erkennbar. Die Moleküle sind zu lang, als dass sich in den Poren noch geordnete Schichten ausbilden könnten.

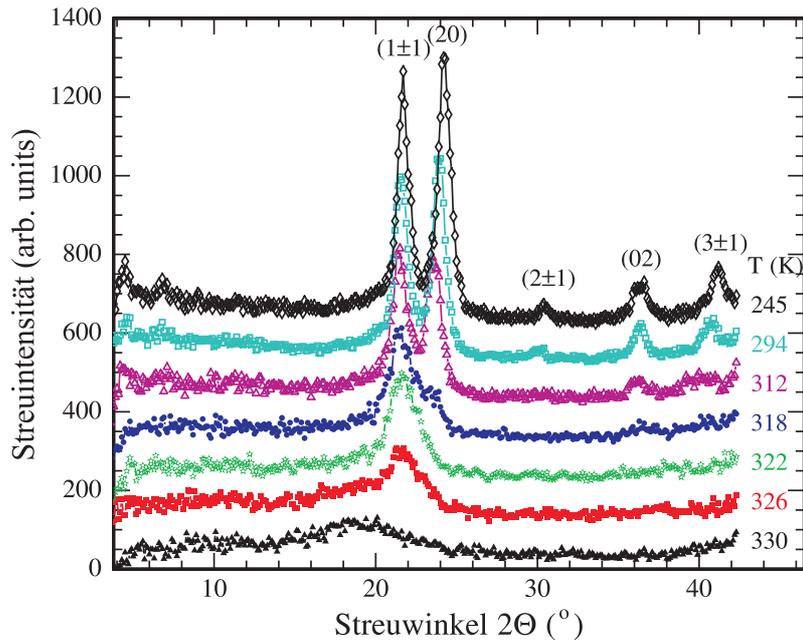


Abbildung 2.15: Temperaturabhängigkeit der Radialscans an C30 mit  $\Phi = 90^\circ$  beim Kühlzyklus. Die einzelnen Diffraktogramme sind um einen konstanten Wert versetzt. Man beobachtet starke Inplane-Reflexe und schwaches Layering.

Analog zu den kurz-kettigen Alkanen wurden  $\Phi$ -Scans der Inplane-Reflexe durchgeführt. Der  $(1\pm 1)$ -Reflex von C30 ist eine Überlagerung aus zwei Kurven mit Schwerpunkten bei  $\Phi_{1\pm 1} = \pm(2, 2 \pm 0, 3^\circ)$ . Man kann sie allerdings nicht mehr mit Hilfe von zwei gleich starken Gauß-Kurven anfitten. Einer der Fits ist mehr als doppelt so intensiv wie der andere. Sie sind um  $\Phi = 0^\circ$  zentriert mit  $\Delta\Phi = 4, 4 \pm 0, 6^\circ$ . Hätten beide Reflexe  $l$ -Anteile, wäre  $\Delta\Phi \approx 6^\circ$ . Folglich stammt der gemessene Wert hauptsächlich von der orthorhombischen

Gitterverzerrung  $D$ , jedoch nicht mehr von einer definierten Stapelfolge der Moleküle. Dadurch ist die Indizierung der Reflexe auf der Basis einer Rechteckzelle gerechtfertigt. Die gleichen Reflexe von C40 und C50 sind nicht mehr um  $\Phi = 0^\circ$  zentriert. Ihr Abstand ist allerdings vergleichbar dem von C30.

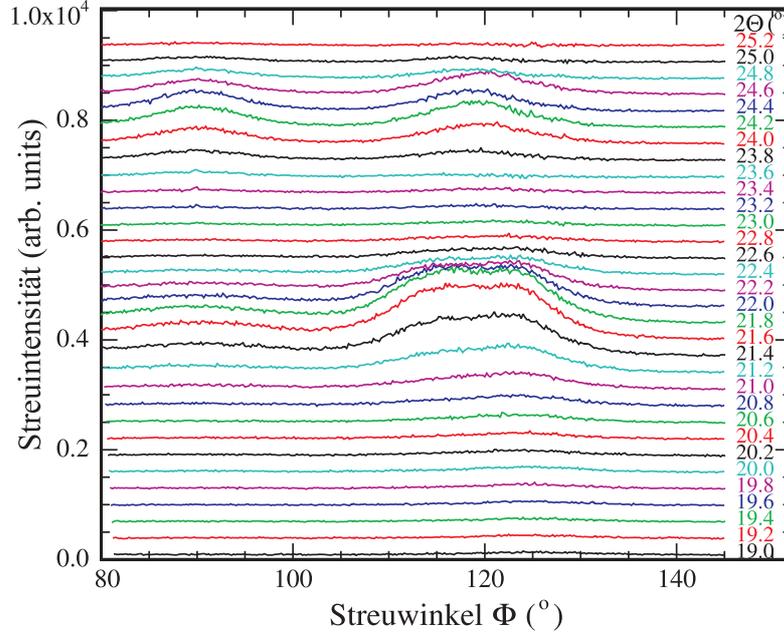


Abbildung 2.16: Serie von  $\Phi$ -Rocking-Scans an C30 in porösem Silizium bei 245 K. Das Zentrum der überlagerten (1-1)/(11)-Reflexe liegt bei  $\Phi = 120^\circ$ , ebenso wie das des (20)-Reflexes. Die Kurven wurden um einen konstanten Wert versetzt. Der Siliziumuntergrund wurde subtrahiert.

Weiterhin wurde in einer Reihe von  $\Phi$ -Rocking-Scans in Transmissionsgeometrie das fundamentale Inplane-Peaktripler von C30 bei  $\Phi = 120^\circ$  für verschiedene Bragg-Winkel  $2\Theta$  und damit für verschiedene Streuvektoren  $q$  aufgenommen. Das Zentrum des Triplers in Abb. 2.16 liegt bei  $120^\circ$ . Die drei abgebildeten Peaks repräsentieren die drei  $\Phi$ -Domänen ( $\Phi = 0^\circ, \pm 60^\circ$ ). Im Gegensatz zum C17 sind diese drei Domänen statistisch gleich gewichtet. Dabei stammen die überlagerten Peaks mit Maximum bei  $2\Theta = 21,6^\circ$  in der Domänensprache von Abschnitt 2.2 von einer Minoritäts- (bei kleinerem  $\Phi$ ) und der Majoritätsdomäne (bei größerem  $\Phi$ ). Diese beiden Peaks sind jedoch gleich gewichtet - ein weiterer Beleg dafür, dass die Unterteilung in Minoritäts- und Majoritätsdomäne für längere Alkane wenig sinnvoll ist. Des Weiteren liegt die Gitterverzerrung nicht ausschließlich in Richtung der drei  $\Phi$ -Domänen ( $\Phi = 0^\circ, \pm 60^\circ$ ). Andere Richtungen sind zu beobachten, die die Reflexe bei  $\Phi = 90^\circ$  verursachen und den gesamten Untergrund in diesen  $\Phi$ -Scans erhöhen. Die genauere Analyse der Aufspaltung des Triplers bei  $\Phi = 120^\circ$  ergibt ein gleichseitiges Dreieck. Dies belegt ebenfalls, dass nur noch die Gitterverzerrung zur Peakaufspaltung beiträgt. Analog durchgeführte  $\Phi$ -Scans an längeren Alkanen zeigen

kein charakteristisches Peaktripel mit gleich gewichteten Domänen.

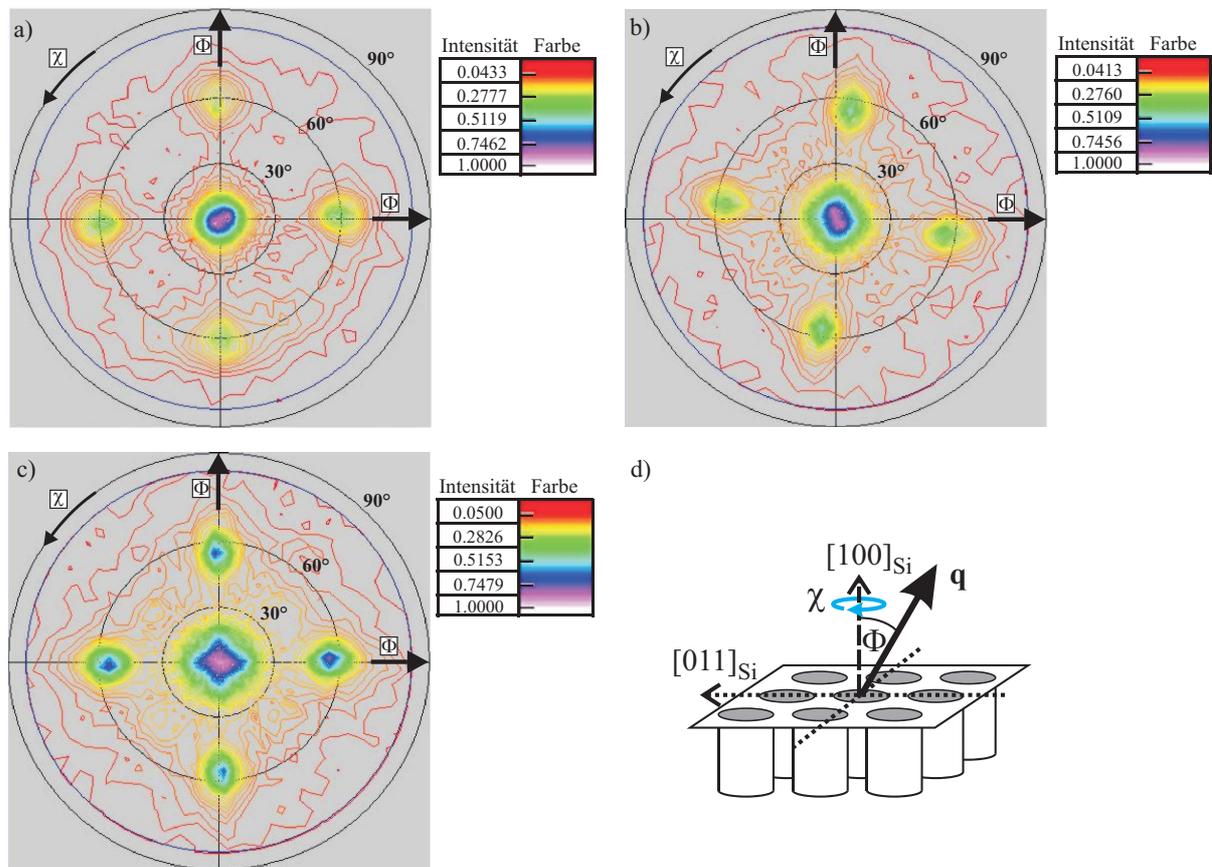


Abbildung 2.17: Polfiguren des  $(1\pm 1)$ -Reflexes verschiedener  $n$ -Alkane in porösem Silizium bei 298 K. a) C25 b) C40 c) C50. Die Legende erläutert den Farbcode der Figuren. Die einzelnen Figuren wurden auf die jeweils gemessene Maximalintensität normiert. Die beiden eingezeichneten  $\Phi$ -Achsen verlaufen parallel der  $[011]$ - und  $[0\bar{1}1]$ -Richtung des Siliziumgitters. Die C40-Probe wurde um einen kleinen Winkel verdreht auf den Halter geklebt - dadurch ist die vierzählige Symmetrie der Reflexe ein wenig gegen die eingezeichnete  $\Phi$ -Achse verschoben. d) Streugeometrie der Polfiguren. Die relevanten Winkel der Polfigurmessungen sind eingezeichnet.

Durchgeführte Texturmessungen belegen zudem eine vierzählige Symmetrie des Alkangitters in Übereinstimmung mit den  $[011]$ - und  $[0\bar{1}1]$ -Richtungen des Siliziumgitters. In Abb. 2.17 sind Polfiguren des  $(1\pm 1)$ -Reflexes von C25, C40 und C50 in porösem Silizium dargestellt. Die  $\Phi$ -Breite der Reflexe nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu. Analysiert man den um  $\Phi = 0^\circ$  zentrierten Reflex, beträgt sie für C25 rund  $37^\circ$  wächst für C40 an auf  $47^\circ$  und erreicht für C50  $54^\circ$ . Das entspricht einer Erhöhung von fast 50%. Die  $60^\circ$ -Symmetrie der Inplane-Reflexe bezüglich  $\Phi$  verschmiert zudem, und andere Orientierungen der Kristallite gewinnen an Bedeutung. Die Schärfe der Peaks und damit der Grad der Texturierung in  $\chi$  reduziert sich erheblich von C25 bis C50. Allerdings ist die Anordnung immer noch nicht vergleichbar mit dem Ring eines Pulvers. Eine  $90^\circ$ -Symmetrie und damit eine Vorzugsausrichtung der Moleküle ist weiterhin zu beobachten.

Die Symmetrie in  $\chi$  ist eindeutig auf das poröse Silizium zurückzuführen. Untersucht man die Polfigur von C19 in porösem Aluminiumoxid, das eine amorphe Struktur aufweist, so erhält man in  $\chi$  die isotrope, ringförmige Verteilung eines Pulvers.

Abb.2.18 vergleicht das Beugungsbild der Inplane-Reflexe von C50 bei 245 K für  $\Phi = 0^\circ$ ,  $90^\circ$  und  $120^\circ$ . Die unterschiedliche Absorption in den Radialscans ist bereits berücksichtigt. Für  $\Phi = 0^\circ$  und  $120^\circ$  würde man nach der Domäneneinteilung Inplane-Reflexe erwarten. Im Gegensatz dazu sollte ein Scan mit  $\Phi = 90^\circ$  keine solchen Reflexe zeigen (vergleiche Abb.2.8 für  $\Phi = 0^\circ$ ,  $90^\circ$ ). Wie man der Abbildung entnehmen kann, treten sie allerdings auch dort auf. Diese Reflexe stammen von Kristalliten, die nicht die Domänenregeln erfüllen. Da die Poren hoch gefüllt sind - die gemessenen Füllgrade liegen bei  $95\% \pm 5\%$  -, unterliegen die Moleküle mit einer Länge von mehr als 5 nm erheblichen räumlichen Beschränkungen in 8 nm-Poren. Sie müssen Kompromisse beim Arrangieren eingehen, wodurch die Unordnung mit steigender Kettenlänge zunimmt. Vom Kristallisieren der Polymere ist bekannt, dass die Molekülkette üblicherweise nicht in gestreckter Form vorliegt. Stattdessen ordnen sich Kettensegmente parallel zueinander an - die Molekülketten werden gefaltet [26, 67–70]. Möglicherweise beobachtet man für die langkettigen Alkane in porösem Silizium ein ähnliches Phänomen. Durch Rückfalten der Ketten könnten sich die Moleküle in den Poren geordneter arrangieren.

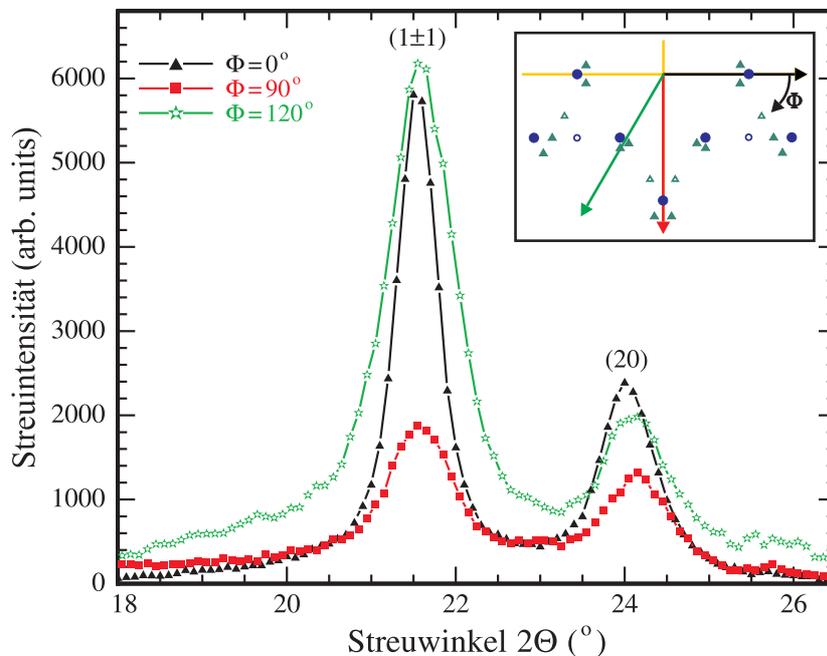


Abbildung 2.18: Radialscans der Inplane-Reflexe an C50 für verschiedene  $\Phi$  bei 245 K. Die Absorption in der Probe ist bereits berücksichtigt. Das Inset zeigt einen Ausschnitt des reziproken Raums aus Abb. 2.10 inklusive der Scanpfade und die im Fall der Gültigkeit der Domäneneinteilung erlaubten Reflexe. Man beobachtet jedoch in allen Scans die Inplane-Reflexe.

Die Gitterparameter  $a$  und  $b$  können aus den Positionen der  $(1\pm 1)$ - und der  $(20)$ -Reflexe aus  $q_p$ -Scans beziehungsweise der  $(02)$ - und  $(3\pm 1)$ -Reflexe höherer Ordnung aus  $q_s$ -Scans abgeleitet werden. Man berechnet sie beispielsweise mit Hilfe der Formeln 2.2 und 2.3:

$$a = \frac{\lambda}{\sin \Theta_{(20)}} \quad (2.2)$$

$$b = \frac{\lambda}{4 \sin^2 \Theta_{(11)} - \sin^2 \Theta_{(20)}} \quad (2.3)$$

Der Diffraktionsaufbau erlaubt keine Messungen der absoluten Werte der Gitterparameter. Die uniaxiale Gitterverzerrung  $D$  ist über die Peakaufspaltung zugänglich und dadurch weniger anfällig für systematische Fehler. Für alle untersuchten Alkane stimmen die Werte des porenkondensierten Materials relativ gut mit den Bulk-Daten überein [1, 40, 41], wenn man eine Erniedrigung der Übergangstemperaturen  $\Delta T$  von etwa 12 bis 15 K berücksichtigt.

Wie man Abb. 2.19 entnimmt, weisen die Werte der Gitterverzerrung der Porenkondensate in der Tieftemperaturphase (mit  $D \approx 0,133$ ) auf eine orthorhombische (beziehungsweise monokline) Kristallstruktur der untersuchten Alkane hin (vergleiche Abschnitt 1.5.1). Sowohl C25 als auch C30 durchlaufen beim Übergang aus der Flüssigkeit die hexagonale  $R_{II}$ -Phase. Der Wert der Gitterverzerrung ist gleich Null [37]. Mit Übergang in die  $R_I$ -Phase wächst  $D$  deutlich an. Bulk-C30 durchläuft die Phasenfolge flüssig -  $R_{IV}$  -  $R_{III}$  - C [37]. Jedoch zeichnet diese beiden Rotatorphasen eine Gitterverzerrung zwischen 0,03 und 0,06 aus - größer als die für hohe Temperaturen und erheblich geringer als die für tiefere Temperaturen in den Poren beobachtete. Die Winkelaufspaltung der Inplane-Reflexe dieser Rotatorphase ist wesentlich kleiner. In der monoklinen  $R_{IV}$ -Phase beträgt sie  $0,2^\circ$  und in der triklinen  $R_{III}$ -Phase mit drei unterscheidbaren Peaks  $0,2^\circ$  bzw  $0,1^\circ$ . Dagegen beobachtet man in beschränkten Geometrien in der zweiten Rotatorphase eine Winkelaufspaltung von etwas mehr als  $2^\circ$ . Dies spricht für die Bildung der orthorhombischen unverkippten  $R_I$ -Phase. Die geometrische Beschränkung in porösem Silizium begünstigt folglich eine unverkippte Anordnung längerer Alkane [59, 64].

Die Kohärenzlänge  $K_L$  des  $(20)$ -Reflexes (des Inplane-Reflexes der  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne, der direkt durch den Radialscan getroffen wird) belegt ebenfalls, dass die Texturierung des Porenkondensats abnimmt (siehe Abb. 2.20).  $K_L$  steigt für C17 auf 16 nm, und die maximale Schärfe des Reflexes ist vermutlich noch nicht erreicht. Für C25 beträgt sie 15 nm. Derart hohe Werte werden für C30, C40 und C50 nicht mehr gemessen. Hier liegt die maximale Kohärenzlänge nur noch bei 12 nm. Abb. 2.20 belegt zudem, dass die Phasenfolge der untersuchten Alkane unterschiedlich ist. C50 zeigt nur den Übergang von der Flüssigkeit in die C-Phase, folglich ist mit Auftauchen des  $(20)$ -Reflexes  $K_L$  praktisch

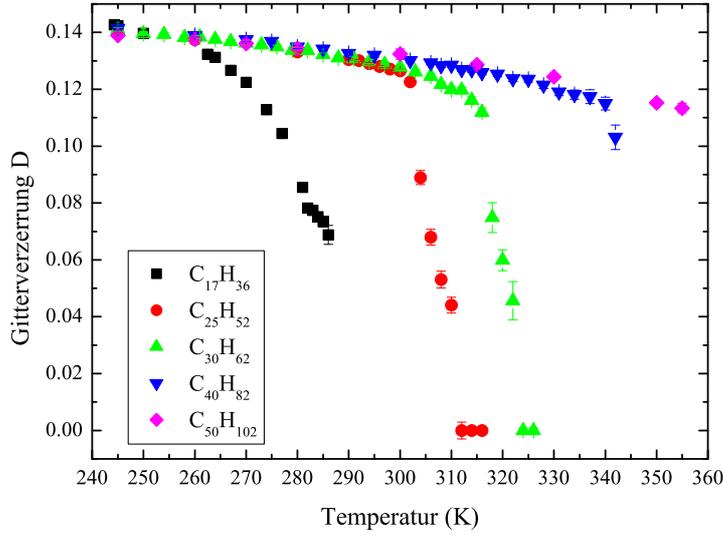


Abbildung 2.19: Gitterverzerrung ausgewählter Alkane im Bereich von C17 bis C50 (mit Ausnahme von C50 alle beim Kühlen). Der Maximalwert von  $D$  für tiefe Temperaturen entspricht ausnahmslos dem der orthorhombischen Kristallstruktur.

konstant. Für C40 nimmt  $K_L$  mit Übergang von der  $R_I$ - in die C-Phase zu. C30 und C25 zeigen eine konstante Kohärenzlänge in der  $R_{II}$ -Phase. Erst mit Übergang in die  $R_I$ -Phase beobachtet man mit dem Anwachsen der Gitterverzerrung eine Zunahme von  $K_L$ . C17 zeigt keine  $R_{II}$ -Phase.  $K_L$  nimmt hier parallel zum Wachstum der Majoritätsdomäne in der  $R_I$ -Phase mit abnehmender Temperatur zu.

Tab. 2.1 listet die gemessenen Übergangstemperaturen der untersuchten langkettigen *n*-Alkane in porösem Silizium auf. Verglichen mit denen des Bulk-Materials [37, 71–73] (siehe Anhang D) sind sie deutlich erniedrigt. Man beobachtet eine Hysterese zwischen Kühlen und Heizen. Das Verhältnis der Gefrierpunkt- zur Schmelzpunkterniedrigung beträgt ungefähr  $2 \pm 0,4$ . Dieser Wert ist etwas größer als ein Verhältnis von 1,5, das von Christenson in Ref. [11] angegeben wurde. Allerdings wurde dort ein vereinfachtes Modell verwendet ohne Berücksichtigung der Rauigkeit der Porenoberfläche oder einer Porengrößenverteilung, die gerade in porösem Silizium nicht zu vernachlässigen sind. Beides hat Einfluss auf die Phasenübergangstemperaturen und somit die Hysterese.

Abb. 2.21 zeigt das Phasendiagramm des Kühlzyklus der *n*-Alkane in porösem Silizium. Das kurzkettige C6 (siehe Abschnitt 2.1) weist nur einen Phasenübergang von der flüssigen in die in diesem Fall triklin, kristalline Phase auf. Die mittellangen Alkane C16 und C17 gehen von der Flüssigkeit in die Rotatorphase  $R_I$  und anschließend in die kristalline Tieftemperaturphase über. Diese ist für C16 monoklin und für C17 orthorhombisch. C19, C25 und C30 zeigen zwischen der Flüssigkeit und der orthorhombischen

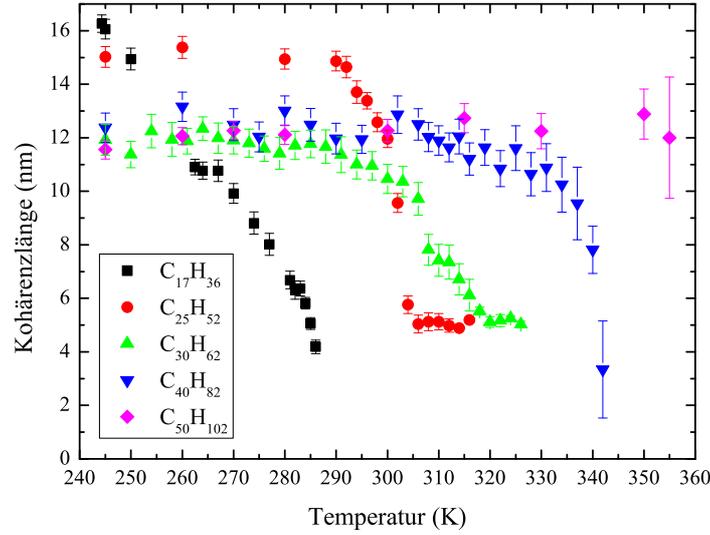


Abbildung 2.20: Kohärenzlänge des (20)-Reflexes ausgewählter Alkane im Bereich von C17 bis C50 (mit Ausnahme von C50 alle beim Kühlen). Während für C50  $K_L$  praktisch konstant ist, nimmt sie für C40 mit Übergang in die C-Phase zu. C30 und C25 zeigen mit dem Auftauchen des (20)-Reflexes beim Übergang von der  $R_{II}$ - in die  $R_I$ -Phase ein deutliches Anwachsen von  $K_L$ . C17 zeigt keine  $R_{II}$ -Phase -  $K_L$  nimmt parallel zum Wachstum der Majoritätsdomäne mit abnehmender Temperatur zu.

N-Alkan		$T_{fl./R_{II}}$ (K)	$T_{R_{II}/R_I}$ (K)	$T_{R_I/C}$ (K)	$T_{fl./C}$ (K)
C30	Kühlen	$326 \pm 1$	$322 \pm 1$	$306 \pm 1,5$	
	Heizen	$332 \pm 1$	$328 \pm 1$	$316 \pm 1,5$	
C40	Kühlen	$342 \pm 1$		$336 \pm 1,5$	
	Heizen	$348 \pm 1$ K		$344 \pm 1,5$ K	
C50	Kühlen				$349 \pm 1$
	Heizen				$357 \pm 1$

Tabelle 2.1: Phasenübergangstemperaturen der langkettigen  $n$ -Alkane in porösem Silizium.

Tieftemperaturphase zuerst die hexagonale  $R_{II}$ - und anschließend die orthorhombische  $R_I$ -Phase. C40 durchläuft nur noch die Phasenfolge flüssig- $R_I$ -C, wogegen C50 direkt aus der Flüssigkeit in die C-Phase übergeht. Die einzelnen Phasenübergänge wurden mit Hilfe des Erscheinens charakteristischer Peaks der verschiedenen Phasen bestimmt. Wie bereits in Ref. [64] festgestellt, weist im Gegensatz zum Bulk porenkondensiertes C19 die  $R_{II}$ -Rotatorphase auf und C16 vor dem Übergang in die triklinen Tieftemperaturphase die orthorhombische  $R_I$ -Phase. Im Gegensatz zum Bulk weist C30 die unverkippte  $R_{II}$ -Phase auf und C40 kurzzeitig die  $R_I$ -Phase. In Poren wird also die Entstehung unverkippter, orthorhombischer Rotatorphasen begünstigt [59, 64]. Die Tieftemperaturphase von C30, C40 und C50 scheint ebenfalls orthorhombisch zu sein. Sowohl C30 als auch C40 zeigen im Bulk eine monokline Struktur [26]. Allerdings wird für die langkettigen Alkane die

Schichtbildung in den Poren durch Unordnung und den geringen Porenradius zerstört. Dadurch erübrigt sich die Frage nach einem Verkippungswinkel der Moleküle in Bezug auf die Schichtnormale - und damit die Frage nach einer monoklinen oder orthorhombischen Struktur [59].

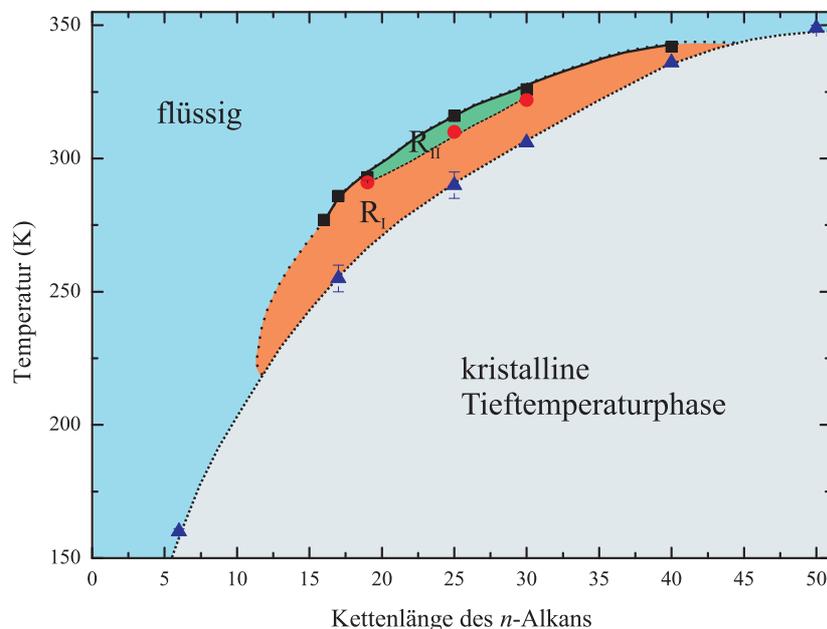


Abbildung 2.21: Phasendiagramm des Kühlzyklus der untersuchten *n*-Alkane in porösem Silizium.

## 2.4 Einfluss des Porendurchmessers $d_p$ auf die Stärke der Texturierung

Nachdem der vorhergehende Abschnitt belegt, dass der Grad der Texturierung in porösem Silizium mit zunehmender Kettenlänge abnimmt, stellt sich nun die Frage, wie sich ein größerer Porendurchmesser auf die Orientierung der Moleküle auswirkt.

Der Porendurchmesser der porösen Schicht lässt sich erhöhen (vergleiche Kapitel 1.4), indem das Plättchen in einem ersten Präparationsschritt chemisch in  $H_2O_2$  oxidiert und das entstandene Silikatglas durch Flusssäure aufgelöst wird. Für den Porendurchmesser der hier untersuchten Probe gilt:  $d_p = 17 \pm 1,5$  nm. Als Porenkondensat wird C17 gewählt aufgrund seiner starken Textur in Poren mit 10 nm Durchmesser (siehe Abschnitt 2.2).

Abb. 2.22 zeigt den Vergleich der Diffraktogramme für Radialsans entlang  $q_p$  und  $q_s$ . Die beiden Scans sind wie schon in den kleineren Poren (siehe Abb. 2.8) nicht vergleichbar. Für Radialsans mit  $\Phi = 0^\circ$  beobachtet man die  $(1\pm 1\pm 1)/(200)$ -Inplane-Reflexe, für

solche mit  $\Phi = 90^\circ$  dagegen die Layering-Reflexe und die höheren Inplane-Reflexe (020) und  $(3\pm 1\pm 1)$ . Zusätzlich erscheint bei tieferen Temperaturen der  $(2\pm 10)$ -Reflex, der charakteristische Peak der orthorhombischen Tieftemperaturphase - in Abb. 2.8 war er bei gleicher Temperatur noch nicht eindeutig zu identifizieren. Im Gegensatz zu den entsprechenden Scans in unbehandeltem porösem Silizium aus Abb. 2.8 wird der (200)-Reflex nicht zum Majoritätsreflex, obwohl er ebenfalls mit abnehmender Temperatur anwächst. Das integrierte Intensitätsverhältnis der Inplane-Reflexe  $(1\pm 1\pm 1)/(200)$  aus  $\Phi$ -Scans beträgt bei 245 K 2:1, wie aus Gründen der Peakmultiplizität und zweier  $\chi$ -Domänen zu erwarten ist.

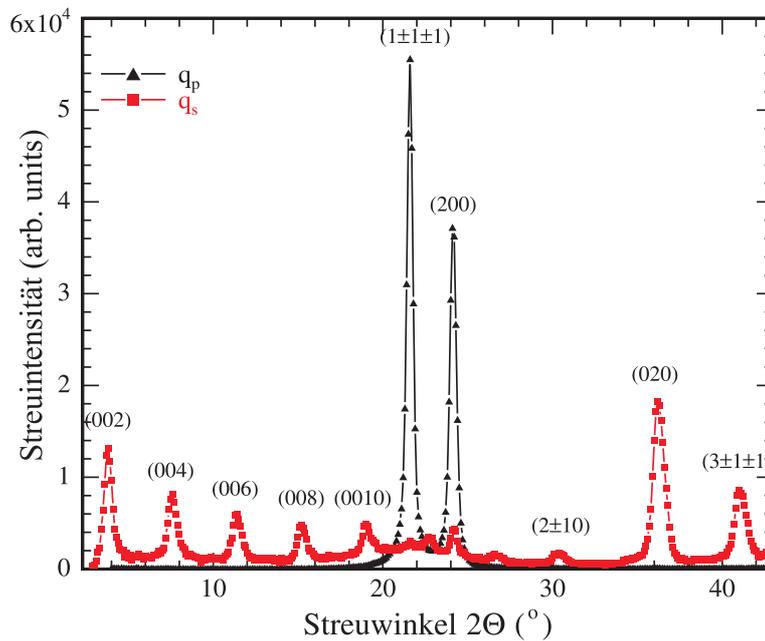


Abbildung 2.22: Vergleich der  $q_p$ - und  $q_s$ -Scans von C17 in porösem Silizium mit größerem Porendurchmesser bei 245 K. Die Diffraktogramme zeigen eine Abhängigkeit vom Streuwinkel  $\Phi$ . Die Textur ist weniger stark ausgeprägt als in vergleichbaren Scans in unbehandeltem porösem Silizium (siehe Abb. 2.8). Der (200)-Reflex wird nicht zum Majoritätsreflex.

Abb. 2.23 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Kohärenzlänge des (200)-Reflexes aus  $q_p$ -Scans und des (004)-Reflexes (unter Annahme einer zweischichtigen Stapelung) aus  $q_s$ -Scans. Die Kohärenzlänge des (004) ist über den gesamten Temperaturbereich praktisch konstant. Sie beträgt bei 245 K  $17,8 \pm 0,8$  nm und entspricht unter Berücksichtigung der Fehlerbalken ungefähr dem Porendurchmesser. Die Schichtdicke der Bilage liegt bei  $4,64 \pm 0,03$  nm in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von 4,687 nm [74]. Die Kohärenzlänge des (200)-Reflexes, der in  $q_p$ -Scans direkt getroffen wird, beträgt bei 245 K  $22,7 \pm 0,9$  nm. Dabei nimmt  $K_L$  mit abnehmender Temperatur zu. Unterhalb 270 K wird beim Kühlen mit dem  $R_1$ -C-Übergang ein deutlicher Anstieg von  $K_L$  beobachtet. Der Kühl- und Heizzyklus zeigen, dass sich die Kohärenzlängen ebenso wie die Über-

gangstemperaturen in den Poren hysteretisch verhalten. Der Wert der Gitterverzerrung  $D = 0,141 \pm 0,003$  ist ähnlich dem in den kleinen Poren der unbehandelten Probe und entspricht einer orthorhombischen Struktur.

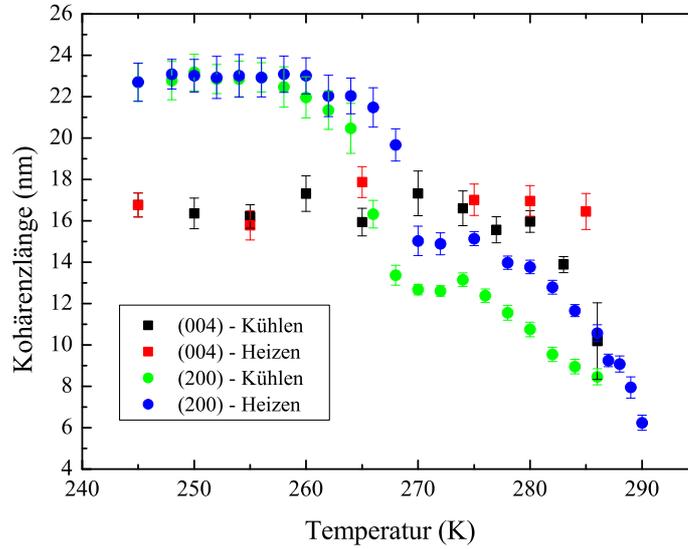


Abbildung 2.23: Temperaturabhängigkeit der Kohärenzlänge eines Layering-Reflexes (aus  $q_s$ -Scans) und eines Inplane-Reflexes (aus  $q_p$ -Scans) von C17 in porösem Silizium mit einem Porendurchmesser von 17 nm. Während die Kohärenzlänge der Layering-Reflexe praktisch konstant ist und in der Größenordnung des Porendurchmessers liegt, nimmt die der Inplane-Reflexe mit abnehmender Temperatur deutlich zu.

Die Übergangstemperaturen flüssig- $R_I$  liegen beim Kühlen bei  $287 \pm 0,5$  K und beim Heizen bei  $292 \pm 0,5$  K und damit etwa 1 K höher als in den kleineren Poren. Bei  $268 \pm 1$  K beim Kühlen und bei  $270 \pm 1$  K beim Heizen beobachtet man den  $R_I$ -C-Phasenübergang.

Insgesamt lässt sich feststellen, dass die deutliche Textur bezüglich unterschiedlicher Scanrichtungen und die vierzählige Symmetrie der Reflexe zum Siliziumgitter erhalten bleibt. Allerdings ist beim hexagonal-orthorhombisch-Übergang die Stärke des Wachstums der Majoritätsdomäne mit der Gitterverzerrung entlang der Porenachse abhängig vom Porendurchmesser. In größeren Poren nimmt die Richtwirkung der Kapillare erheblich ab [66]. Die beiden äquivalenten Minoritätsdomänen, deren Richtung der Gitterverzerrung Winkel von  $\pm 60^\circ$  mit der Majoritätsdomäne einschließt, können sich ebenfalls durchsetzen. Die drei Domänen sind gleichgewichtet.

# Kapitel 3

## 1-Alkohole in porösem Silizium

Nachdem das vorhergehende Kapitel einen Überblick über n-Alkane verschiedener Kettenlänge gegeben hat, werden nun die Struktur und das Phasenverhalten ausgewählter 1-Alkohole analysiert. Im Gegensatz zu kurzkettigen n-Alkanen handelt es sich bei den korrespondierenden Alkoholen häufig um Glasbildner. Morishige *et al.* [75] haben eine interessante Arbeit zu Methanol in pulverförmigen Silikatmatrizes verfasst. Sie untersuchten die Abhängigkeit des Phasenverhaltens vom Porenradius. Dabei beobachteten sie für größere Porenradien den Übergang von der Flüssigkeit in die kristalline Phase, allerdings unterhalb eines kritischen Radius ausschließlich einen Übergang von der flüssigen in die amorphe Phase. Es stellt sich nun die Frage, wie sich die beschränkte Geometrie in porösem Silizium auf einen solchen Glasbildner auswirkt und welchen Einfluss der Füllgrad der Poren auf das strukturelle und thermodynamische Verhalten ausübt. Als Porenkondensat wurde Ethanol gewählt, da in der Literatur bereits Untersuchungen zum Bulk vorhanden sind - sowohl das Phasenverhalten als auch die Strukturen betreffend [76–79].

Mittellange 1-Alkohole zeigen ähnliche Kristallstrukturen und Mesophasen wie die entsprechenden n-Alkane [42, 45]. Deswegen ist es ein naheliegender Schritt nach C16, C17 und C19 das Verhalten von Hexadekanol (C16OH), Heptadekanol (C17OH) und Nonadekanol (C19OH) in porösem Silizium zu untersuchen.

### 3.1 Der Glasbildner Ethanol in porösem Silizium

Ethanol zeigt bereits im Bulk einen auffälligen Polymorphismus [78, 79] (vergleiche Abb. 3.1). Bei ausreichend langsamem Abkühlen kristallisiert es in einer monoklinen Struktur, in der die Hälfte der Moleküle in einer Trans- die andere Hälfte in einer Gauche-Konformation angeordnet sind [77]. Man beobachtet eine remanente Konformations- aber keine Orientierungsentropie. Bei schnellem Abkühlen (schneller als eine kritische Rate  $r_c = 6 \text{ K/min}$  [78]) wird der Übergang von der flüssigen in die monokline Phase umgangen, und Ethanol bildet letztendlich einen Glaszustand mit eingefrorener Orientierungs- und möglicherweise auch Konformationsunordnung („strukturelles Glas“). Für dazwi-

schenliegende Kühlraten oder spezielle Temperprozeduren kristallisiert die Flüssigkeit in einer anderen Modifikation mit einem kubisch raumzentrierten (bcc) Schwerpunktgitter und dynamisch ungeordneten Orientierungen der Moleküle („plastische Phase“). Bei tieferen Temperaturen  $T$  frieren diese Orientierungen ein, allerdings bleibt das Gitter bcc. Dieser Zustand wird als „Orientierungsglas“ bezeichnet [80]. Demzufolge beobachtet man in Abb. 3.1 zwei Übergänge von der Flüssigkeit in die kristalline Phase (bei  $T_m$  und  $T_{m'}$ ) und zwei Glasübergänge (bei  $T_g$  und  $T_{g'}$ ).

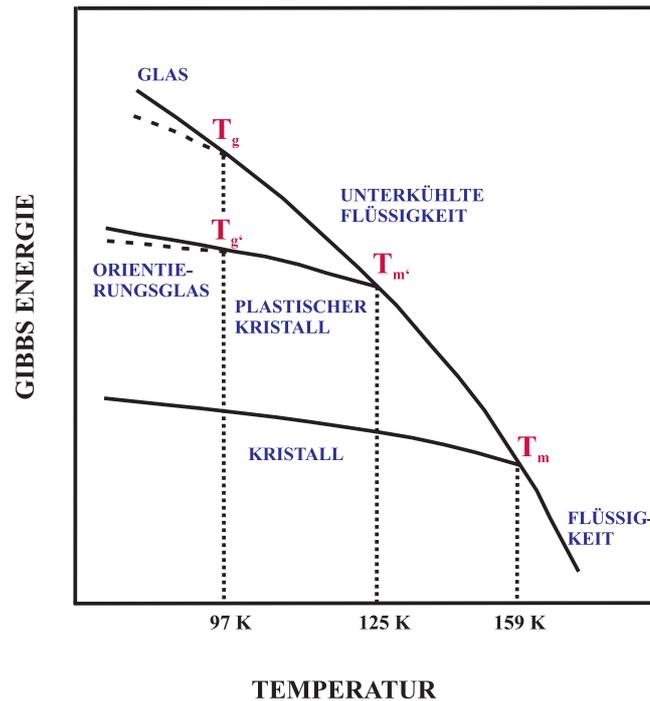


Abbildung 3.1: Phasendiagramm von Bulk-Ethanol nach Ref. [78].

Ethanol wurde in mesoporöses Silizium einkondensiert. Die poröse Schicht wurde analog der Hexanprobe (vergleiche Abschnitt 2.1) präpariert, wenn auch mit geringerer Ätzdauer, weshalb die Porentiefe 190  $\mu\text{m}$  beträgt. Die Analyse der gemessenen  $\text{N}_2$ -Sorptionisotherme ergibt einen Porendurchmesser von  $9,5 \pm 0,5$  nm und eine Porosität von 50 %. Das Siliziumsubstrat wurde in die Zelle aus Abschnitt 1.1 eingebaut - derselbe Aufbau wurde bereits für die Hexanmessungen verwendet. Die maximale Kühlrate  $r$  in dem für Ethanol interessanten  $T$ -Bereich von 150 K bis 80 K beträgt 0,5 K/min. Die Kühl- und Heizscans wurden zur Aufnahme von Röntgendiffraktogrammen unterbrochen. Typischerweise dauerte eine solche Aufnahme  $\Delta t = 4$  h. In diesen Fällen ist die effektive Kühl- und Heizrate viel geringer  $r = \Delta T / \Delta t$ , beispielsweise 0,04 K/min für  $\Delta T = 10$  K.  $\Delta T$  ist hierbei die Temperaturdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Diffraktogrammen.

Eine Adsorptions-Desorptions-Isotherme wurde für Ethanol bei 277 K im flüssigen

Regime gemessen (siehe Abb. 3.2). Die Beugungsbilder gekoppelter  $\Theta$ - $2\Theta$ -Scans wurden für ausgewählte Füllgrade ( $f = 0, 13, 0,42, 0,71, 0,91$ ) als Funktion der Temperatur aufgenommen.

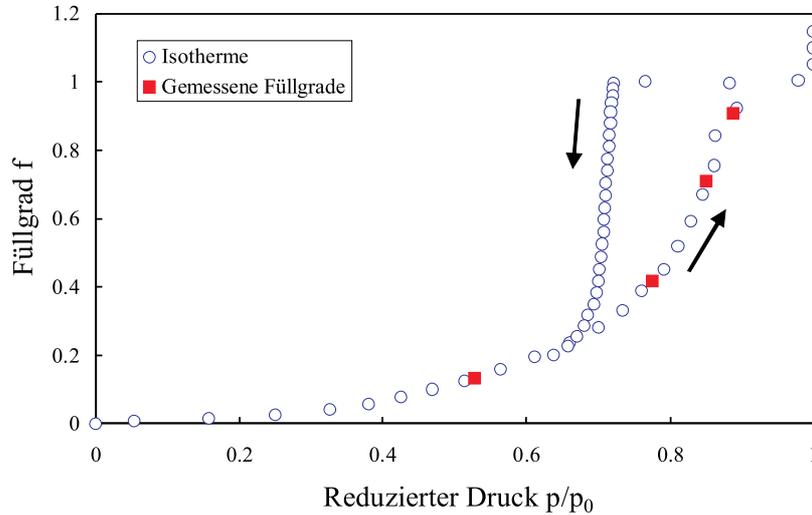


Abbildung 3.2: Volumetrische Sorptionsisotherme von Ethanol bei 277 K. Aufgetragen ist der reduzierte Druck gegen den Füllgrad der Probe. Ebenfalls eingetragen sind die für Temperaturscans präparierten Füllgrade. Für niedrige Drücke beobachtet man im Gegensatz zu Abb. 1.2 keine Monolagenstufe.

Im Unterschied zu der vorhergehenden  $N_2$ - oder  $C_6$ -Isotherme (siehe Abb. 1.2 und 2.2) zeigt die Ethanol-Isotherme keine Monolagenstufe. Dieser Verlauf ist charakteristisch für eine Isotherme vom Typ V nach IUPAC-Nomenklatur [6]. Ihr Verlauf begründet sich in einer schwachen Wechselwirkung zwischen dem Ethanol und der hydrophoben Porenwand - im Gegensatz zu einer attraktiven Wechselwirkung zwischen  $N_2$  beziehungsweise  $C_6$  und Silizium. Bei niedrigen Drücken werden nur wenige Ethanolmoleküle auf den Porenwänden adsorbiert. Die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung ist von wesentlicher Bedeutung, da eine weitere Adsorption von Teilchen durch die bereits adsorbierten Teilchen begünstigt wird. Dadurch beobachtet man mit zunehmendem Druck im Adsorptionszweig einen steilen Anstieg des Füllgrades.

Der Verlauf der Isotherme erlaubt die Unterscheidung zwischen der Wandschicht bei niedrigeren Füllgraden ( $f = 0, 13$ ) und dem zusätzlichen Kapillarkondensat bei höheren Füllgraden ( $f = 0, 71$  und  $0, 91$ ). Da die Adsorptions-Desorptions-Schleife aufgrund der Porengrößenverteilung verschmiert ist, ist der Füllgrad  $f$ , bei dem das Kapillarkondensat im Adsorptionsast als erstes erscheint, nicht exakt bekannt. Insbesondere ist a priori nicht klar, ob für  $f = 0, 41$  schon ein geringer Anteil an Kapillarkondensat vorhanden ist. Für alle untersuchten Füllgrade kann man jedoch ausschließen, dass Bulk-Kondensat außerhalb der Poren sitzt. Dessen Erstarren könnte leicht als Keim für das Verfestigen der Porenfüllung dienen.

Die Probe war derart orientiert, dass die Messungen mit Impulsübertrag parallel zur Porenachse durchgeführt wurden. In den Diffraktogrammen wurde die Streuintensität der leeren Probe ( $f = 0$ ) jeweils als Untergrund abgezogen. Die Beugungsbilder für  $f = 0,13$  und  $0,42$  zeigen ausschließlich zwei breite Maxima. Das erste ist zentriert bei etwa  $2\Theta = 23^\circ$ , während sich das zweite über einen Winkelbereich von etwa  $35^\circ$  bis  $45^\circ$  erstreckt. Abgesehen von einer geringen Verschiebung des ersten Maximums sind diese Charakteristika unabhängig von der Temperatur. Man kann sie als das erste und zweite Maximum des Strukturfaktors eines flüssigen oder glasähnlichen adsorbierten Films an den Porenwänden interpretieren, dessen maximale Dicke bis zu drei Monolagen entspricht. Sogar für einen schlechten Glasbildner wie Argon wird der Übergang eines solchen Films in den kristallinen Zustand durch die starke Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle mit dem rauen Substrat unterdrückt [7, 81].

In Abhängigkeit von der Temperatur-Zeit-Geschichte zeigen die Messungen mit  $f = 0,71$  und  $0,91$  unterschiedliche Beugungsbilder. Das Experiment mit hohem Füllgrad ( $f = 0,91$ ) startete mit einem Kühlzyklus mit der höchstmöglichen Rate ( $r = 0,5 \text{ K/min}$ ) direkt auf  $50 \text{ K}$ . Das dort aufgenommene Beugungsbild weist keine Bragg-Reflexe auf, was beweist, dass man in porösem Silizium das Kristallisieren des Ethanol mit erheblich geringeren Kühlraten als der kritischen Rate  $r_c$  des Bulk-Systems unterdrücken kann. Danach wurden Diffraktogramme während eines Kühl- und Heizzyklus mit reduzierter Rate  $r$  aufgenommen. Die Beugungsbilder eines Kühl- und Heizzyklus mit einer gemäßigten Kühlrate von  $0,08 \text{ K/min}$  (für  $f = 0,91$ ) sind ebenfalls die einer Flüssigkeit beziehungsweise eines Glases und zeigen keine Bragg-Reflexe (siehe Abb. 3.3). Offensichtlich ist selbst diese Rate schnell genug, die Keimbildung der bcc und der monoklinen Phase zu umgehen und bei niedrigen Temperaturen ein strukturelles Glas zu bilden.

Langsame Kühl- und Heizzyklen von  $160 \text{ K}$  bis auf  $50 \text{ K}$  und wieder zurück auf  $160 \text{ K}$  wurden mit einer effektiven Kühlrate von  $0,008 \text{ K/min}$  durchgeführt. Die Ergebnisse der beiden Füllungen sind - abgesehen von einer höheren Streuintensität für  $f = 0,91$  und geringfügigen Verschiebungen der Übergangstemperaturen - identisch. Abb. 3.4 zeigt Diffraktogramme für  $f = 0,91$ . Beim Kühlen bleibt in Abb. 3.4 das Beugungsbild des flüssigen Zustands bis  $110 \text{ K}$  erhalten - also bis deutlich unterhalb der Schmelztemperatur  $T_m = 159 \text{ K}$  der monoklinen Phase des Bulk [79]. Bei  $108 \pm 1 \text{ K}$  erscheint ein starker Bragg-Reflex, der leicht als der führende (110)-Reflex der bcc-Phase identifiziert werden kann [76, 83]. Man beobachtet zudem eine schwache Peakandeutung für  $33^\circ < 2\Theta < 34^\circ$ , die von der Flanke des (200)-Reflexes des Siliziumsubstrats stammt und zumindest bei tiefen Temperaturen vom (200)-Reflex der bcc-Phase. Da Röntgenbeugungsbilder plastischer Kristallphasen gewöhnlich nicht mehr als ein oder zwei Bragg-Reflexe beinhalten (vergleiche Ref. [76] für Bulk-Ethanol), findet man keine Hinweise auf weitere höhere Ordnungen der bcc-Reflexe. Die schnelle Abnahme der Bragg-Intensitäten mit zuneh-

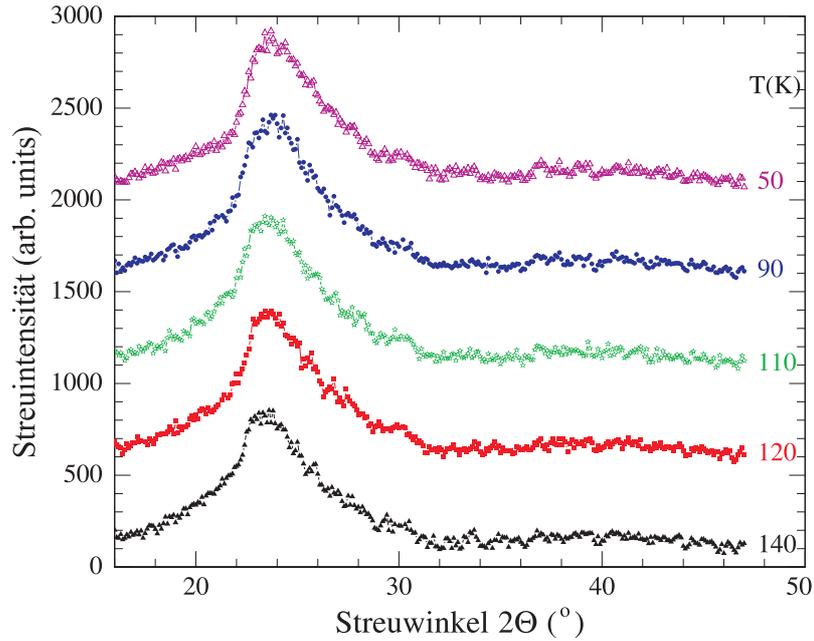


Abbildung 3.3: Füllgrad  $f = 0,91$ . Gezeigt wird der Kühlzyklus mit einer Kühlrate von  $0,08 \text{ K/min}$  für ausgewählte Temperaturen. Man beobachtet zwei breite Reflexe einer amorphen Struktur aber keine scharfen Bragg-Peaks.

mendem Streuwinkel ist zurückzuführen auf eine Kombination des Molekülformfaktors und des großen Debye-Waller-Faktors dieser teilweise ungeordneten Phasen [82].

Beim Heizen verschwindet der  $(110)_{\text{bcc}}$ -Reflex bei einer um etwa 3 K höheren Temperatur als die, bei der er beim Kühlen erschienen ist. Sie ist niedriger als die Schmelztemperatur  $T_{\text{m}'} = 125 \text{ K}$  des Bulk. Gleichzeitig wachsen eine Reihe von Bragg-Reflexen, die sich leicht einer monoklinen Phase, analog dem Bulk-Zustand, zuordnen lassen. Mit Hilfe der strukturellen Daten in [77] wurde ein Pulverdiffraktogramm berechnet. Die gemessenen Bragg-Winkel stimmen überein mit den Bulk-Daten [77], die Bragg-Intensitäten unterscheiden sich jedoch ein wenig. Das ist ein Hinweis auf eine bevorzugte kristallographische Orientierung der monoklinen Kristallite zur Porenachse, jedoch ist die Textur nicht so extrem wie für C6 in Abschnitt 2.1 und die mittellangen n-Alkane in Abschnitt 2.2. Die monokline Phase schmilzt in porösem Silizium bei  $147 \pm 1,5 \text{ K}$ , rund 12 K unterhalb der Bulk-Schmelztemperatur.

Abb. 3.5 zeigt die  $T$ -Abhängigkeit charakteristischer Bragg-Reflexe für  $f = 0,71$ . Man erhält ebenfalls drei Übergangstemperaturen:  $T_1$ , die Schmelztemperatur der monoklinen Phase,  $T_2$  die Erstarrungstemperatur der bcc-Phase und  $T_3$  die Temperatur des bcc-monoklin-Übergangs.  $T_1$ ,  $T_2$  und  $T_3$  sind etwa  $147 \pm 1,5 \text{ K}$ ,  $106 \pm 1 \text{ K}$  und  $109 \pm 1,5 \text{ K}$ .  $T_1$  ist etwa 8 % niedriger als die Schmelztemperatur  $T_{\text{m}}$  der monoklinen Phase von Bulk-Ethanol. Ähnliche Erniedrigungen der Schmelztemperatur in Poren wurden für andere Molekülkondensate beobachtet. Für CO in der porösen Silikatmatrix SBA-15 mit ver-

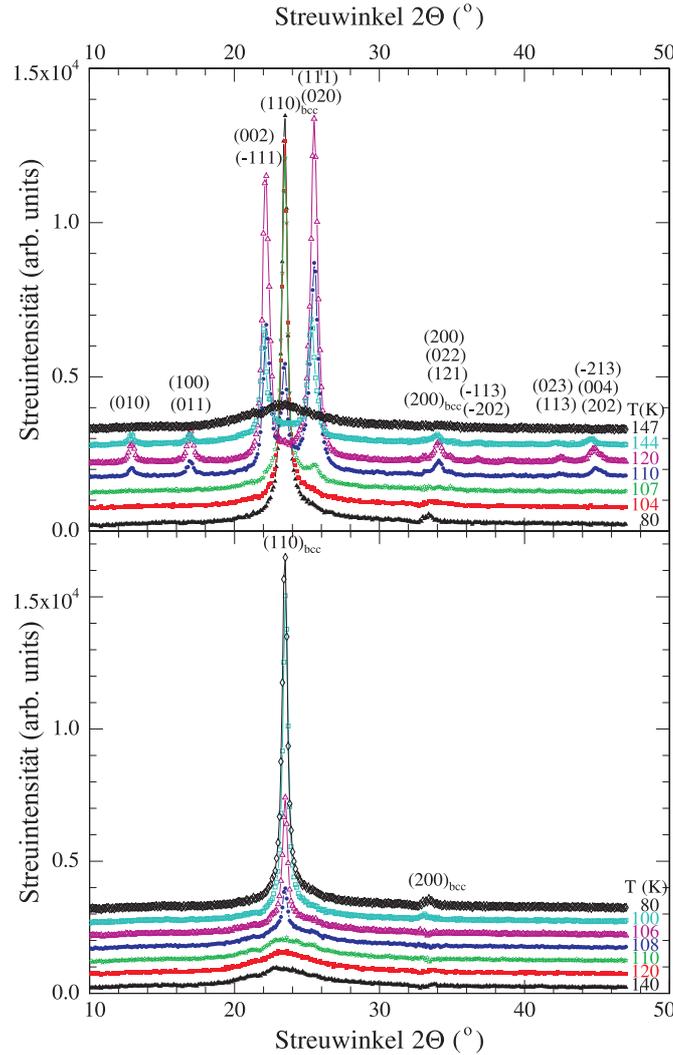


Abbildung 3.4: Diffraktogramme für einen Füllgrad  $f = 0,91$ . Für ausgewählte Temperaturen sind der Kühl- (untere Abbildung) und Heizzyklus (obere Abbildung) mit niedrigen Kühl-/Heizraten von  $0,008 \text{ K/min}$  gezeigt. Beim Kühlen beobachtet man die Bildung des plastischen Kristalls. Die Diffraktogramme des anschließenden Heizzyklus zeigen den Übergang in die monokline Kristallphase.

gleichbarem Porendurchmesser wurde eine Reduktion um 9 % beobachtet [84].

Die flüssig-bcc-Umwandlung des Porenkondensats ist verglichen mit dem Bulk-System um 15 % erniedrigt. Für CO wurde ebenfalls eine Reduktion um 15 % der Gefriertemperatur bezogen auf den Bulk-Zustand beobachtet. Aus dem Vergleich mit CO würde man eine Schmelztemperatur der bcc-Phase des Porenkondensats von ungefähr 116 K erwarten (9 % über  $T_2$ ) [84]. Allerdings liegt die Temperatur  $T_3$  wesentlich niedriger. Weiterhin ist die thermische Hysterese  $T_2 - T_3$  von ungefähr 3 K geringer als jede Hysterese, die für Phasenübergänge erster Ordnung in Nanoporen beobachtet wurde. Die Vorstellung, dass beim Heizen die bcc-Phase erst schmilzt und sich dann in einen stabilen monoklinen Zustand transformiert, herbeigeführt durch einen kurzzeitigen flüssigen Zustand, bestätigt sich demzufolge nicht. Wäre dies so, müsste sich die monokline Phase schon beim Kühlen bilden. Stattdessen scheint es, dass sich beim Heizen die bcc-Phase direkt in die monokline

Phase umwandelt, und dass dies bei relativ niedrigen Temperaturen passiert.

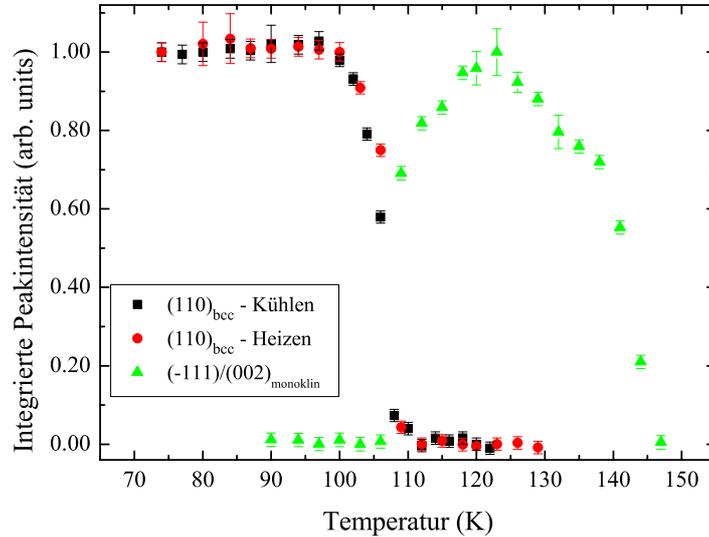


Abbildung 3.5: Aufgetragen sind als Funktion der Temperatur für den Füllgrad  $f = 0,71$  die Bragg-Intensitäten des  $(110)$ -Reflexes der bcc-Phase (beim Kühlen und Heizen) und des  $(-111)/(002)$ -Peaks der monoklinen Kristallphase, die beim Heizen erscheint.

Offensichtlich entsteht die monokline Struktur leichter aus dem metastabilen bcc-Zustand als aus der unterkühlten Flüssigkeit. Das ist insofern überraschend, da die Mobilität der Moleküle im flüssigen Zustand größer sein sollte und es keine Gruppe-Untergruppe Beziehung zwischen der bcc und der monoklinen Struktur gibt, die die Umwandlung erleichtern könnte. Die martensitische Transformation erfordert vielmehr eine vollständige Rekonstruktion des Kristallgitters.

Die beiden für  $f = 0,71$  und  $0,91$  beobachteten kristallinen Strukturen bcc und monoklin zeigen weite Einphasen-Regionen. Eine Phasenkoexistenz (bcc-flüssig, monoklin-flüssig beziehungsweise bcc-monoklin) beobachtet man in relativ schmalen Temperaturintervallen, wie die Bragg-Intensitäten in Abb. 3.4 und 3.5 belegen. Offensichtlich breitet sich ein einmal begonnener Umwandlungsprozess entlang der Pore aus, trotz Variationen der Größe und Form des Porenquerschnitts, was zu Behinderungen der sich ausbreitenden Umwandlungsfront führen kann [81, 85].

Die Umwandlungsrate hängt auch ab von der charakteristischen Zeit der individuellen Prozesse, die zur Transformation beitragen - diese können in den Poren unterschiedlich sein. Es wurde bereits einige Arbeit in Glasbildner in Poren investiert, aber ein eindeutiges Verständnis ist daraus nicht entstanden. In einigen Systemen sind die strukturellen

Relaxationen schneller, in anderen langsamer als im Bulk-Zustand [86]. Dies führt zu einer Erhöhung oder Erniedrigung der beobachteten Glasübergangstemperatur  $T_g$ . Simulationen der Molekulardynamik eines binären Van-der-Waals-Kondensats zeigen, dass die Natur der Porenwände von Bedeutung ist. Glatte Wände beschleunigen die Relaxation, raue Wände verlangsamen sie dagegen [87]. Da es selbst mit niedrigster Kühlrate in den Poren nicht gelungen ist, den flüssig-monoklin-Übergang des Bulks zu reproduzieren, bedeutet das, dass die Keimbildungsrate in erheblichem Maße erniedrigt wird. Bei ausreichend schnellem Abkühlen von Ethanol erhält man ein amorphes Glas. Die kritische Kühlrate  $r_c$  liegt in porösem Silizium zwischen 0,008 and 0,08 K/min und ist fast zwei Größenordnungen kleiner als die des Bulk-Zustands [78]. Teilweise begründet ist dies durch Änderungen der freien Enthalpie  $G$  und des chemischen Potentials  $\mu$  der involvierten Phasen verglichen mit dem Bulk-Zustand. Die attraktive Wechselwirkung mit dem Substrat erniedrigt das chemische Potential des Porenkondensats - die Reduktion ist größer für die Flüssigkeit als für den festen Zustand - und größer für eine plastische Phase als für eine orientierungsgeordnete Phase [88]. Dies liegt daran, dass die Anpassung des kristallinen Zustands an die Porengeometrie Gitterdefekte bedingt - insbesondere Korngrenzen. Die Energiekosten solcher Defekte sind in der kristallinen Phase höher als in der plastischen. Folglich ist die freie Enthalpie der Porenfüllung derart hinsichtlich der in Abb. 3.1 gezeigten Situation modifiziert, dass die Differenzen  $\Delta G$  zwischen den wettstrebenden Phasen flüssig, bcc und monoklin reduziert werden. Die größte Reduktion tritt ein zwischen der flüssigen und der monoklinen Phase. Dadurch wird die thermodynamische treibende Kraft für eine Umwandlung in eine Phase mit niedrigerem  $G$  reduziert. Die Erniedrigung der Übergangstemperaturen ist eine direkte und wohlbekanntes Konsequenz. Reduzierte  $\Delta G$ 's sollten ebenfalls zu einer langsameren Transformationskinetik führen.

Im Großen und Ganzen reproduziert Ethanol in porösem Silizium den Polymorphismus des Bulk-Zustands. Die vorliegende Röntgenstudie belegt die beiden kristallinen Modifikationen, die monokline Phase und die plastische bcc-Phase. Das Experiment erlaubt keine Unterscheidung zwischen der Flüssigkeit und ihrer glasartigen Tieftemperaturmodifikation, dem strukturellen Glas, beziehungsweise dem plastischen Kristall und dem Orientierungsglas. Allerdings ist plausibel, dass die Translations- und Orientierungsfreiheitsgrade bei niedrigen Temperaturen auf ähnliche Art wie im Bulk einfrieren, wenn auch nicht notwendigerweise an den Bulk-Übergangstemperaturen  $T_g$  und  $T_{g'}$  (vergleiche Abb. 3.1).

„Bulk-ähnliches“ Verhalten ist dem Kondensat nahe der Porenmittle vorbehalten, das sich während der Kapillarkondensation bildet. Das Adsorbat auf den Porenwänden, das bei  $f = 0,13$  und möglicherweise sogar 0,42 das einzig vorhandene Kondensat ist, kristallisiert nie. Analoge Ergebnisse erhielt man bereits für andere Porenkondensate, insbe-

sondere für Argon [7, 81]. Es stellt sich die Frage, ob dieser Anteil des Kondensats seine Eigenschaften beibehält, wenn sich bei höheren Füllgraden zusätzliches Kapillarkondensat auf die Wandlagen anlagert. Die Tatsache, dass die Intensität der Bragg-Reflexe für  $f = 0,71$  und  $0,91$  mit  $f - f_c$  für  $f_c = 0,3 \pm 0,1$  skaliert anstatt direkt mit  $f$ , weist darauf hin [89].

## 3.2 Untersuchung der Struktur mittellanger Alkohole in porösem Silizium

Im Folgenden wird das strukturelle und thermodynamische Verhalten der 1-Alkohole C16OH, C17OH und C19OH kondensiert in porösem Silizium untersucht. Die Poren sind vollständig gefüllt durch Tränken der Membran mit dem flüssigen Alkohol. Der Porendurchmesser der verwendeten Membranen lag bei rund 8 nm mit einer Porengrößenverteilung von 15 %-20 %.

Betrachtet man die Beugungsbilder der Inplane-Reflexe in  $q_p$ -Scans ( $\Phi = 0^\circ$ ), so ähneln sie sich sehr. Abb. 3.6 zeigt exemplarisch für C17OH die Temperaturabhängigkeit dieser Beugungsbilder für den Kühl- und Heizzyklus. Zum Vergleich sind in Abb. 3.7 die gemessenen Kühlzyklen von C16OH und C19OH abgebildet. Sie werden jeweils dominiert von den fundamentalen Reflexen des quasi-hexagonalen Gitters. Im zweidimensionalen rechtwinkligen Gitter mit zwei Molekülen pro Einheitszelle sind das die (11)-, (1-1)- und (20)-Reflexe. Wie bereits in Kap. 2.2 erwähnt, trifft ein solcher  $q_p$ -Scan direkt den (20)-Reflex, während der (11)- und der (1-1)-Reflex leicht außerhalb der Scanrichtung liegen. Ihre Intensität resultiert aus der vertikalen Divergenz des Röntgenstrahls und der Mosaikbreite des Alkoholgitters.

Die Gefrier- und Schmelztemperaturen können über das Erscheinen der Bragg-Intensitäten beim Kühlen und ihr Verschwinden beim Heizen bestimmt werden. Die Aufspaltung der Inplane-Peaks in Scans in Reflexionsgeometrie ist charakteristisch für den Übergang aus der Rotatorphase R in die kristalline Tieftemperaturphase C. Alkohole in porösem Silizium zeigen für alle Phasenübergänge eine Hysterese zwischen Kühlen und Heizen. In Abb. 3.8 sind die Übergangstemperaturen der untersuchten Alkohole zusammengestellt.

Die Gitterparameter  $a$  und  $b$  lassen sich wie die der Alkane (vergleiche Abschnitt 2.3) aus den Peakpositionen der Inplane-Reflexe herleiten und in ein  $a/b$ -Verhältnis übersetzen. In der hexagonalen R-Phase ist der Quotient  $\sqrt{3}$ . Mit Übergang in die orthorhombische Tieftemperaturphase nimmt der Wert mit zunehmender Gitterverzerrung ab. Für alle drei Alkohole beobachtet man erwartungsgemäß eine Hysterese. Tab. 3.1 zeigt exemplarisch

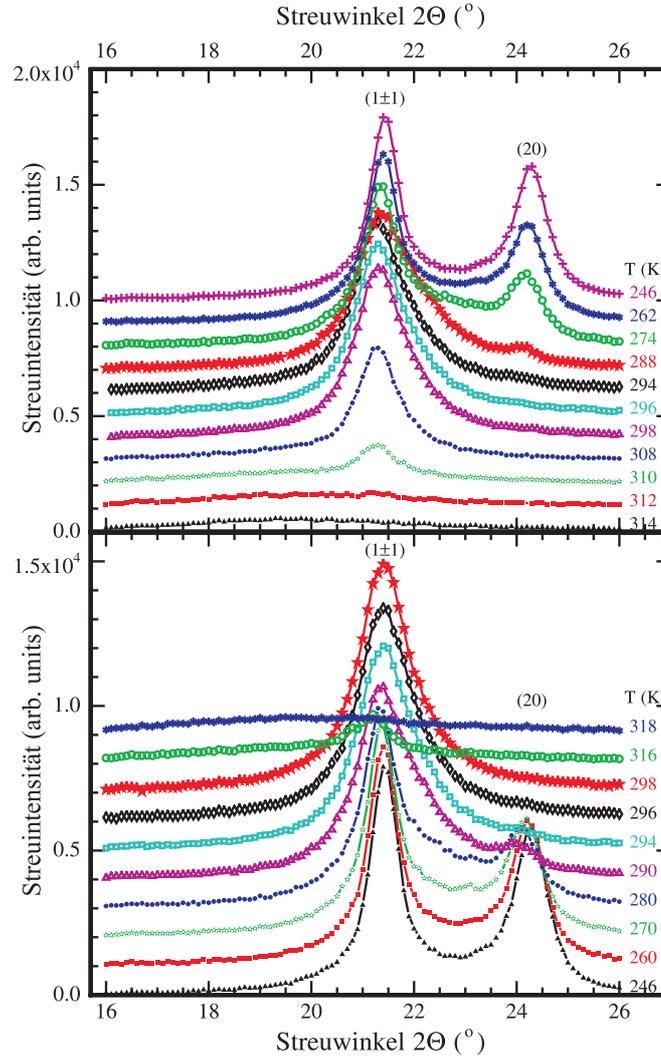


Abbildung 3.6: Radialscans der  $(1\pm 1)$ - und  $(20)$ -Reflexe von C17OH bei ausgewählten Temperaturen beim Kühlen (obere Abbildung) und Heizen (untere Abbildung). Die Diffraktogramme zeigen sowohl den Gefrier- beziehungsweise Schmelzübergang als auch den R-C-Übergang. Der Streuvektor liegt parallel zur Porenachse ( $\Phi = 0^\circ$ ). Die einzelnen Diffraktogramme sind um einen konstanten Wert versetzt.

für C16OH die gemessenen Gitterparameter und das Verhältnis  $a/b$  des Porenkondensats und vergleicht sie mit verfügbaren Bulk-Daten [90].

Die Werte der Inplane-Gitterparameter  $a$  und  $b$  sind bei tiefen Temperaturen, innerhalb der experimentellen Fehler, identisch denen der orthorhombischen C-Phase der Alkane. Diese ist ihrerseits eng verknüpft mit der geordneten, wenig verkippten monoklinen  $\beta$ -Phase der ungeradzahigen 1-Alkohole [45, 91]. In der Tieftemperaturphase erscheint in  $q_s$ -Scans der  $(2\pm 1)$ -Überstrukturefflex, der charakteristisch für eine fischgrätenartige Anordnung ist. Insbesondere in - hier nicht gezeigten - Rocking-Scans ist er deutlich zu erkennen. Deshalb wird die beobachtete Tieftemperaturphase ebenfalls als C bezeichnet. Die  $\Phi = 0^\circ$ -Domäne entwickelt sich, wie bereits für die längeren Alkane in Abschnitt 2.3 beobachtet, nicht zur Majoritätsdomäne. Die Dicke der Alkoholbilagen liegt in der Größenordnung des Porenradius. Die geometrische Beschränkung erzwingt vermutlich zu

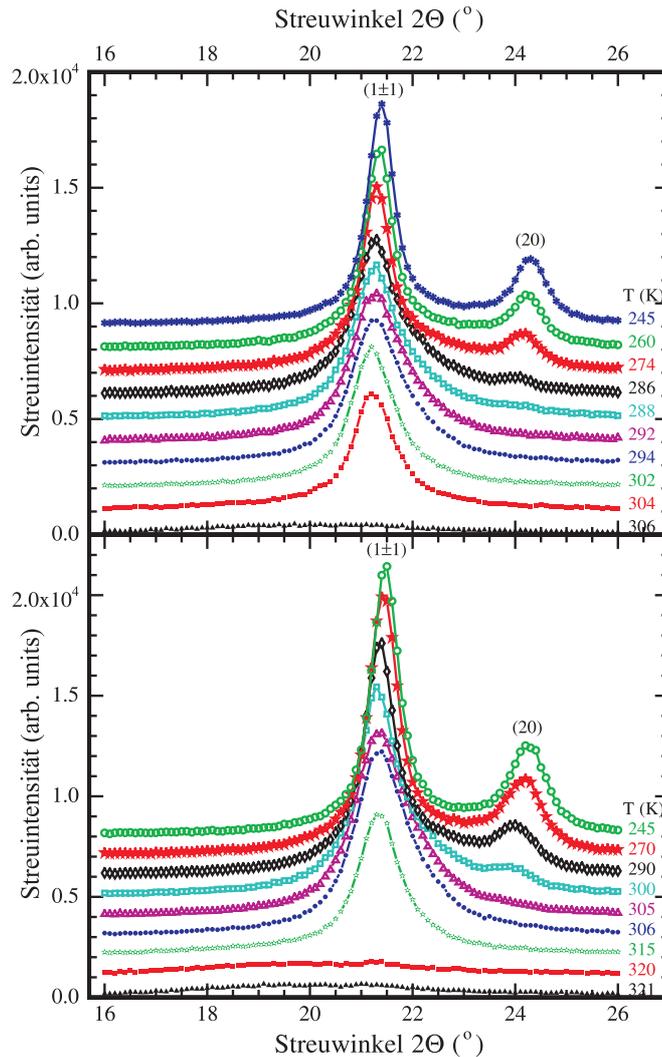


Abbildung 3.7: Radialscans der  $(1\pm 1)$ - und  $(20)$ -Reflexe bei ausgewählten Temperaturen für C16OH (oben) und C19OH (unten). Die Diffraktogramme zeigen sowohl den Gefrierübergang als auch den R-C-Übergang. Der Streuvektor liegt analog zu Abb.3.6 parallel zur Porenachse ( $\Phi = 0^\circ$ ). Die Beugungsbilder aufeinanderfolgender Scans sind um einen festen Wert verschoben.

viele Gitterfehler beim Anordnen der Moleküle in den Poren, als dass sich eine starke  $\Phi$ -Textur ausbilden könnte.

Nahe der Gefrier- und Schmelzübergangstemperatur  $T_f$  und  $T_m$  verschwindet die Gitterverzerrung, und das elementare Peaktripler verschmilzt zu einem einzigen Peak, was auf eine hexagonale Anordnung innerhalb der Ebene hindeutet. Diese Struktur ist bereits von der  $R_{II}$ -Phase der Alkane bekannt. Andererseits sind die Peaks der Übergangsphasen immer leicht asymmetrisch, was auf eine nicht aufgelöste Aufspaltung durch verbleibende Verzerrungen hindeuten könnte, deren Größe mit Beobachtungen für die Rotatorphasen  $R_{IV}$  und  $R_V$  der Bulk-Alkane und den entsprechenden Phasen der Bulk-Alkohole übereinstimmen könnte. Allerdings lässt die beobachtete Inplane-Anordnung keine Verkippungswinkel der Moleküllängsachse in der Größenordnung von  $30^\circ$  zu, die in den C-Phasen der

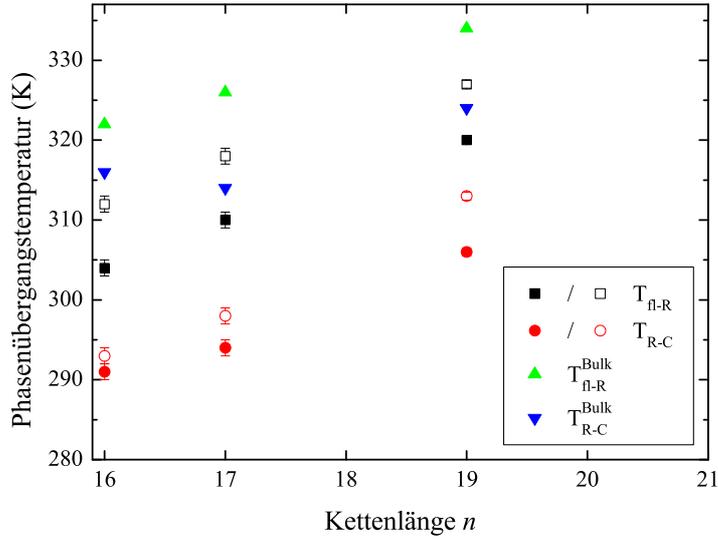


Abbildung 3.8: Flüssig-R- und R-C-Phasenübergangstemperaturen der untersuchten 1-Alkohole in porösem Silizium. Gefüllte Symbole kennzeichnen den Kühlzyklus, leere den Heizzyklus. Die zum Vergleich angegebenen Bulk-Daten stammen aus Ref. [42].

	Bulk	Pore	
	C	R	C
a [Å]	7,42	$8,349 \pm 0,002$	$7,326 \pm 0,002$
b [Å]	4,93	$4,821 \pm 0,002$	$5,036 \pm 0,002$
a/b	1,51	$\sqrt{3} \pm 0,001$	$1,45 \pm 0,001$

Tabelle 3.1: Gitterparameter  $a$  und  $b$  von C16OH in beschränkter Geometrie und im Bulk. Letztere Daten stammen aus Ref. [90].

geradzahigen Alkane und Alkohole im Bulk beobachtet wurden. Außerdem ist die gemessene Gitterverzerrung  $D$  relativ groß. Sie liegt in der Größenordnung  $0,150 \pm 0,005$ . Dieser Wert stimmt nicht mit den Rotatorphasen  $R_{IV}$  und  $R_V$  der Alkohole überein, da in diesen Phasen  $D$  klein ist [42]. Folglich ist in den Poren der Verkippungswinkel etwa  $0^\circ$ , nicht nur für die ungeradzahigen Alkoholmoleküle, sondern auch für C16OH (im Gegensatz zum korrespondierenden Alkan C16 [1, 64]).

Die Proben wurden auch auf Layering-Reflexe untersucht, aufgrund der Ergebnisse für Alkane [1, 64] insbesondere in  $q_s$ -Scans mit Impulsübertrag senkrecht zur Porenachse. Im Gegensatz zu den entsprechenden Alkanen wurden nur sehr schwache und unscharfe Peaks beobachtet, die charakteristisch für die Stapelung der Alkoholbilagen sind. Abb. 3.9 zeigt am Beispiel von C16OH eine Reihe von  $q_s$ -Scans beim Kühlen. Eine Analyse der Peakbreite der Layering-Reflexe ergibt eine Kohärenzlänge von  $7 \pm 1,5$  nm. Dieser Wert

entspricht unter Berücksichtigung des Fehlers dem Porendurchmesser.

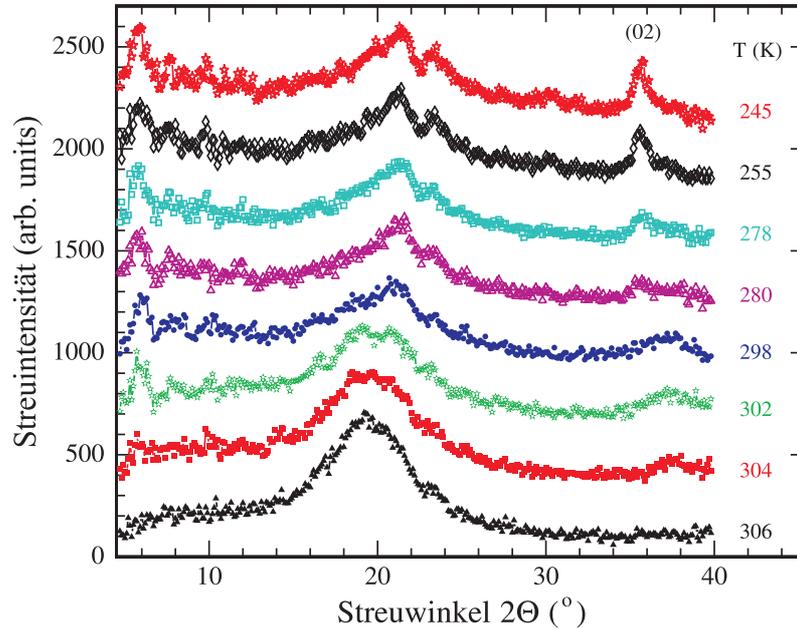


Abbildung 3.9: Gezeigt werden  $q_s$ -Radialscans an C16OH in porösem Silizium bei ausgewählten Temperaturen des Kühlzyklus. Zur besseren Übersicht wurden die Diffraktogramme um einen konstanten Wert in  $y$ -Richtung versetzt. Die führenden Inplane-Reflexe der  $q_p$ -Messungen (vergleiche Abb. 3.7) sind praktisch nicht zu beobachten, und man findet bei kleinen Winkeln ( $2\Theta \leq 10^\circ$ ) sehr schwache und unscharfe Layering-Reflexe. Im Bereich von  $2\Theta \approx 30^\circ$  beobachtet man die Andeutung des  $(2\pm 1)$ -Überstrukturreflexes.

Abb. 3.10 zeigt die Polfigur des (20)-Reflexes von C19OH bei Raumtemperatur. Deutlich erkennbar ist eine vierzählige Symmetrie zur  $\chi$ -Achse. In Abb. 3.11 wird in einer Reihe von  $\Phi$ -Rocking-Scans in der  $\chi = 90^\circ$ -Ebene das fundamentale Peaktripel für verschiedene Bragg-Winkel  $2\Theta$  und damit für verschiedene Streuvektoren  $\mathbf{q}$  für C17OH dargestellt. Das Zentrum des Tripels in Abb. 3.11 liegt bei  $\Phi = 120^\circ$ . Die drei Peaks repräsentieren die drei  $\Phi$ -Domänen ( $\Phi = 0^\circ, \pm 60^\circ$ ), die im Gegensatz zum korrespondierenden  $n$ -Alkan C17 in Abb. 2.11b (jedoch analog zum C30 in Abb. 2.16) statistisch gleich gewichtet sind. Die Ausbildung der Domänen analog zu den Alkanen belegen Abb. 3.10 und Abb. 3.11 (vergleiche Abschnitt 2.2). Die Peaktripel beobachtet man nur, wenn  $\Phi$  in etwa ein Vielfaches von  $60^\circ$  und  $\chi$  ungefähr ein Vielfaches von  $90^\circ$  ist. Dies führt auch bei den Alkoholen zu sechs diskreten Domänen.

Die beobachtete Textur beinhaltet also, dass die Schichtnormale senkrecht auf der Porenachse steht - ebenso wie die langen Molekülachsen. Trotz eines mittleren Porenradius von etwa 4 nm, der in der Größenordnung der Alkoholbilagen liegt, unterscheiden sich in dieser Hinsicht die mittellangen Alkohole nicht von den entsprechenden Alkanen.

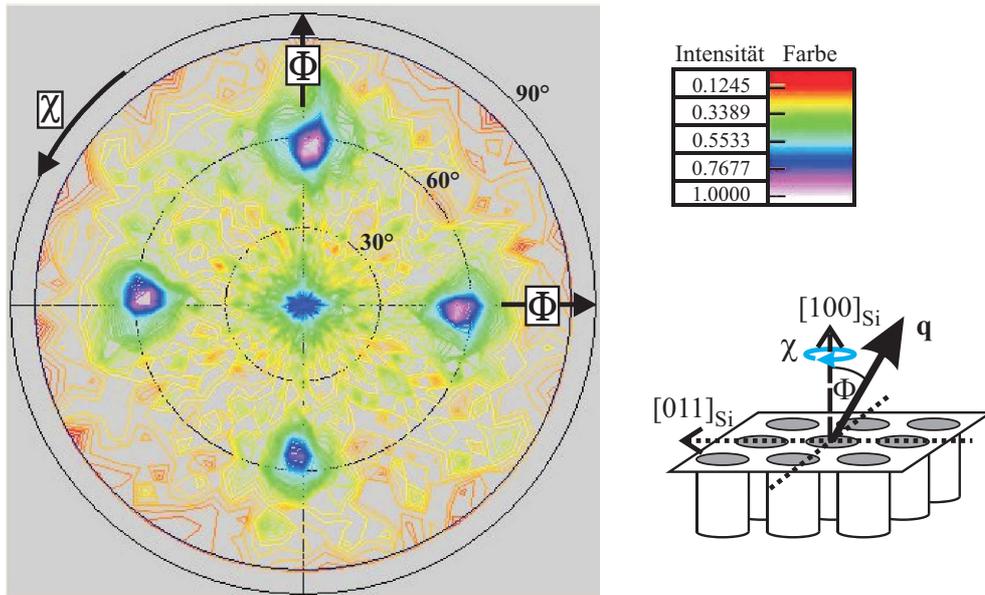


Abbildung 3.10: Polfigur des (20)-Bragg-Reflexes von C19OH in porösem Silizium, aufgenommen bei 298 K. Die Legende erläutert den Farbcode. Die beiden eingezeichneten  $\Phi$ -Achsen verlaufen parallel der [011]- beziehungsweise der [0 $\bar{1}$ 1]-Richtung des Siliziumgitters. Man beobachtet eine 90°-Symmetrie in  $\chi$  und ebenso Reflexe nur bei  $\Phi = 0^\circ, \pm 60^\circ$ . Das Inset zeigt die Orientierung der Probe bezogen auf den Streuvektor  $\mathbf{q}$ , die durch den Polarwinkel  $\Phi$  und den Azimut  $\chi$  charakterisiert wird.

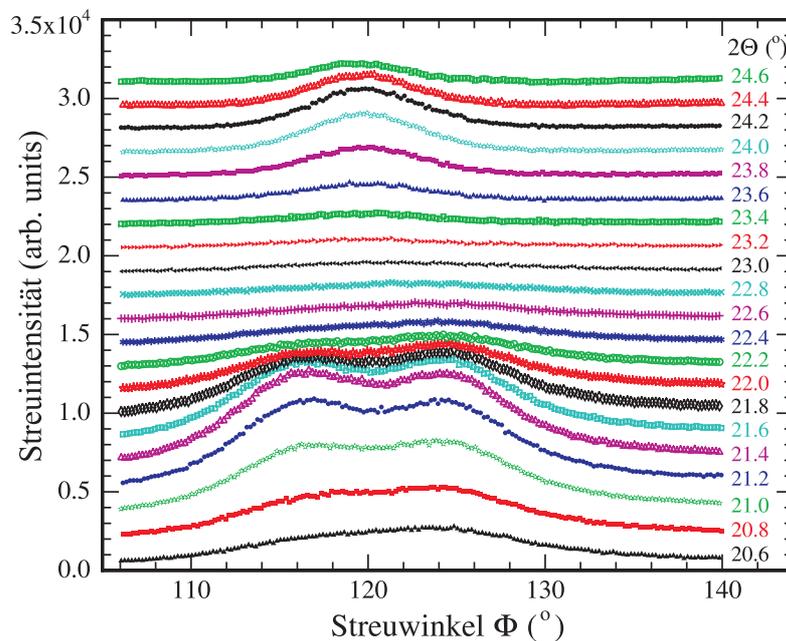


Abbildung 3.11: Gezeigt wird eine Reihe von  $\Phi$ -Rocking-Scans an C17OH kristallisiert in porösem Silizium bei 245 K. Der Streuvektor  $\mathbf{q}$  liegt in der  $\chi = 90^\circ$ -Ebene und sein Betrag bleibt während der einzelnen Scans konstant. Die entsprechenden Winkel  $2\Theta$  sind eingetragen. Die Diffraktogramme sind um einen konstanten Wert versetzt. Die drei Peaks repräsentieren das fundamentale Peaktripel. Der Untergrund aus der Flanke des (-111)-Reflexes der Siliziummatrix, die bei größeren  $\Phi$ -Werten angeschnitten wird, wurde abgezogen.

Die gemessene Massenzunahme beim Befüllen der Proben rechtfertigt die Annahme, dass die Poren in der flüssigen Phase vollkommen gefüllt sind. Dadurch kann man für die kristallinen Phasen von einem Füllgrad von etwa 90 % ausgehen, da beim Übergang in die kristalline Phase ein Volumenverlust von rund 10 % anzunehmen ist. Dieser hohe Füllgrad erlaubt die Schlussfolgerung, dass die Alkohole in dichtgepackten, parallelen Schichten angeordnet sind, selbst wenn die Layering-Reflexe kaum zu beobachten sind. Allerdings beträgt die mittlere Verschiebung der Moleküle in  $c$ -Richtung mehr als 2 Å, sodass der Elektronendichtekontrast zwischen den Schichten und der Lücke zwischen den Schichten, auf dem die Intensität der Layering-Reflexe beruht, verblasst. Die Abwesenheit beziehungsweise Schwäche der Layering-Reflexe in den Beugungsbildern der Alkohole mag damit zusammenhängen, dass die Dicke der Bilage (zum Beispiel 4,8 nm für C17OH) bereits größer als der mittlere Porenradius von 4 nm ist. Andererseits hätte man, verglichen mit der schwächeren Van-der-Waals-Wechselwirkung bei Alkanen, vermuten können, dass die starken Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb der Bilagen helfen könnten, Verschiebungen der Moleküle in  $c$ -Richtung zu reduzieren. Offensichtlich ist das nicht der Fall.

### 3.3 Struktur von 1-Hexadekanol in Poren größeren Durchmessers (Variation von $d_p$ )

Auch für die Alkohole stellt sich die Frage nach den Folgen eines vergrößerten Porendurchmessers für die Anordnung des Porenkondensats. Deshalb wurden im Rahmen eines weiteren Präparationsschrittes die porösen Schichten chemisch mit Hilfe von  $H_2O_2$  und HF vergrößert (siehe Abschnitt 1.4.1). Der Porendurchmesser dieser Probe betrug  $14,5 \pm 1$  nm bei einer Porosität von 65 %. Die Beugungsbilder der Inplane-Reflexe sind ähnlich denen in den kleineren Poren (vergleiche Abschnitt 3.2). Allerdings sind die Bragg-Peaks etwas schärfer und die Übergangstemperaturen liegen ein wenig höher. Indes tauchen in Abb. 3.12 in Radialscans mit  $\mathbf{q}$  senkrecht zur Porenachse die Layering-Reflexe auf. Aufgrund der Ausrichtung der langen Molekülachsen parallel zur Porenachse und der  $90^\circ$ -Symmetrie zur  $\chi$ -Achse tragen drei von sechs Domänen und damit die Hälfte des kristallinen Anteils des Porenkondensats zur Intensität dieser Reflexe im Diffraktogramm bei. Sie lassen sich bis zur 18. Ordnung beobachten. Der ermittelte Abstand der Bilagen beträgt  $44,4 \pm 0,6$  Å und erfüllt somit die Beziehung  $d = (4 + 2,56 \cdot n)$  Å [42], die im Fall von gestreckten, „all-trans“ ausgerichteten Molekülen mit verschwindender Verkippung ermittelt wurde. Die aus der Peakbreite ermittelte Kohärenzlänge beträgt  $14 \pm 1$  nm, was dem Porendurchmesser sehr nahe kommt.

Hervorzuheben ist wie bei den Alkanen (vergleiche Abschnitt 2.2) die auffällige Abhängig-

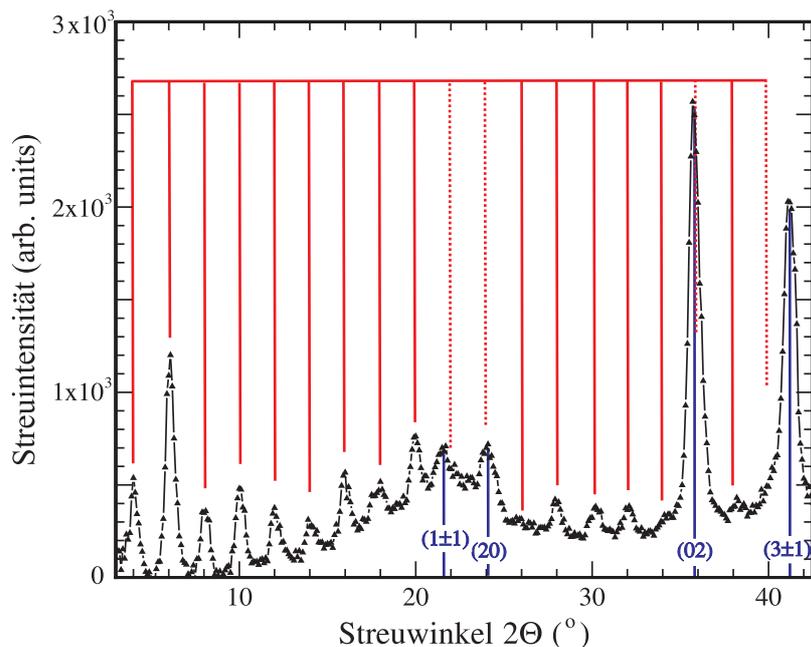


Abbildung 3.12: Radialscan an kristallinem C16OH bei 278 K in porösem Silizium mit einem mittleren Porendurchmesser von 15 nm. Der Streuvektor steht senkrecht zur Porenachse ( $\Phi = 90^\circ$ ). Zur Orientierung ist ein Kamm, der charakteristisch für die äquidistanten Bragg-Reflexe der Alkoholbilagen ist, eingefügt. Durchgezogene Linien des Kamms markieren deutlich beobachtete Bragg-Peaks der Bilagen, wogegen gepunktete Linien erlaubte Reflexe kennzeichnen, die innerhalb der Winkelauflösung mit den Inplane-Reflexen  $(1\pm 1)$ ,  $(20)$ ,  $(02)$  beziehungsweise  $(3\pm 1)$  zusammenfallen.

keit der Beugungsbilder von der Orientierung des  $\mathbf{q}$ -Vektors bezogen auf das Silizium-Gitter. Sie ergibt, dass die Bilagen - falls der Porenradius genügend groß ist - senkrecht zur Porenlängsachse gestapelt werden, sodass folglich die lange Molekülachse ebenfalls senkrecht zur Porenlängsachse steht. Die schnellstwachsende Kristallisationsrichtung setzt sich gegenüber anderen Richtungen durch und wächst entlang der Längsachse der Kapillare [49, 66]. Dies bedingt die senkrechte Anordnung der Moleküllängsachse zur Porenlängsachse, in Übereinstimmung mit den hier dargestellten Ergebnissen. Innerhalb der Bilagen - in der  $a$ - $b$ -Ebene - sind die Moleküllängsachsen unverkippt bezogen auf die Schichtnormale. Das Kohlenstoffgerüst ist entweder vollkommen in einer Fischgrätenstruktur angeordnet oder teilweise geordnet, wie bereits von der  $R_1$ -Phase der Alkane bekannt ist. Der Überstrukturreflex, der charakteristisch für die fischgrätenartige Ordnung ist, konnte bei tiefen Temperaturen in  $q_s$ -Scans beobachtet werden. Der Wert der uniaxialen Verzerrung  $D$  der ursprünglichen hexagonalen Zelle weist ebenfalls auf einen vollkommen geordneten Zustand hin. Folglich sind die Diffraktionsdaten kompatibel mit der  $\beta$ -Modifikation des Bulk aus Infrarot-Messungen und früheren Diffraktionsmessungen [90]. Diese Schlussfolgerung wird gestützt durch die Analyse der Infrarotspektroskopie an C16OH in porösem Silizium [92].

### 3.4 Stabilität von 1-Heptadekanol in oberflächenmodifiziertem porösem Silizium

Zur Untersuchung der Stabilität des Porenkondensats in Abhängigkeit von der Alkohol-Substrat-Wechselwirkung wurden die Messungen an C17OH in modifizierter Matrix wiederholt. In einem ersten Präparationsschritt wurde die Oberfläche eines porösen Siliziumplättchens mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxidiert (siehe Abschnitt 1.4.1). Der Porendurchmesser der Membran beträgt  $5,4 \pm 0,8$  nm. Beim Füllen der Poren wurde der aufgeschmolzene Alkohol analog zum C17 in Ref. [1, 64] in die Poren gesaugt. Die Porenflüssigkeit war also stabil. Allerdings verhielt sich der Alkohol beim durchgeführten Kühlzyklus anders als das Alkan. Dieses wurde beim Verfestigen aus den Poren gedrückt und bildete dann epitaktische Schichten auf der Substratoberfläche. Beim Alkohol beobachtete man mit dem flüssig-R- und dem sich anschließenden R-C-Übergang in  $q_p$ -Messungen das Erscheinen schwacher Inplane-Reflexe großer Breite, also einer geringen Kohärenzlänge (siehe Abb. 3.15). Die zugehörigen  $q_s$ -Messungen zeigten - verglichen mit den  $q_p$ -Messungen - nochmals erheblich schwächere Inplane-Reflexe.

Während des Heizzyklus (siehe Abb. 3.13a) beobachtet man allerdings in  $q_p$ -Scans ab 280 K, dass der (20)-Reflex, ein Reflex der geordneteren orthorhombischen Phase, und der  $(1\pm 1)$ -Reflex schärfer werden. Die Kohärenzlänge nimmt mit steigender Temperatur zu statt ab, wie aufgrund der thermischen Bewegung der Atome zu erwarten wäre. Die Intensität des  $(1\pm 1)$ -Reflexes wächst ab etwa 290 K leicht. Bei 308 K beobachtet man den Übergang in die hexagonale R-Phase, da der (20)-Reflex verschwindet. Die Intensität des  $(1\pm 1)$ -Reflexes wächst nun bei weiterem Erhöhen der Temperatur an bis auf ihren Maximalwert bei 320 K. Die Kohärenzlänge dieses führenden Inplane-Reflexes nimmt dabei erwartungsgemäß deutlich zu - bis zu einem Wert von 43 nm (siehe Abb. 3.15). (Für C17 in oxidiertem porösem Silizium wurde der Maximalwert ebenfalls beim Heizen erreicht und lag bei über 100 nm.) Allerdings zeigte der Alkohol weder in  $q_p$ - noch in  $q_s$ -Scans die charakteristischen Layering-Reflexe der Schichtbildung. Auch hierin besteht ein Unterschied zu den Messungen an C17. Dort waren in  $q_p$ -Scans Inplane-Reflexe bis 3 K unterhalb der Bulk-Schmelztemperatur und Layering-Reflexe bis zum Bulk-Schmelzpunkt zu beobachten [1, 64].

Zwischen 290 K und 320 K durchgeführte  $\Phi$ -Scans ergeben, dass bei höherer Temperatur der Festkörper epitaktische Schichten mit Bulk-Eigenschaften auf der Substratoberfläche bildet. Die Größe der Kristallite (mit einem Netzebenenabstand von  $4,1 \text{ \AA}$ ), die zum Teil kleine Winkel mit der Oberflächennormalen einschließen, beträgt  $3,6 \pm 1$  nm. Vergleicht man diese Ergebnisse mit denen der unbehandelten Siliziummatrix (siehe Abb. 3.14, 3.15), erkennt man, dass die Beugungsreflexe aus Messungen der oxidierten Probe deutlich schärfer sind. Außerdem liegt die Schmelztemperatur mit 322 K zwar

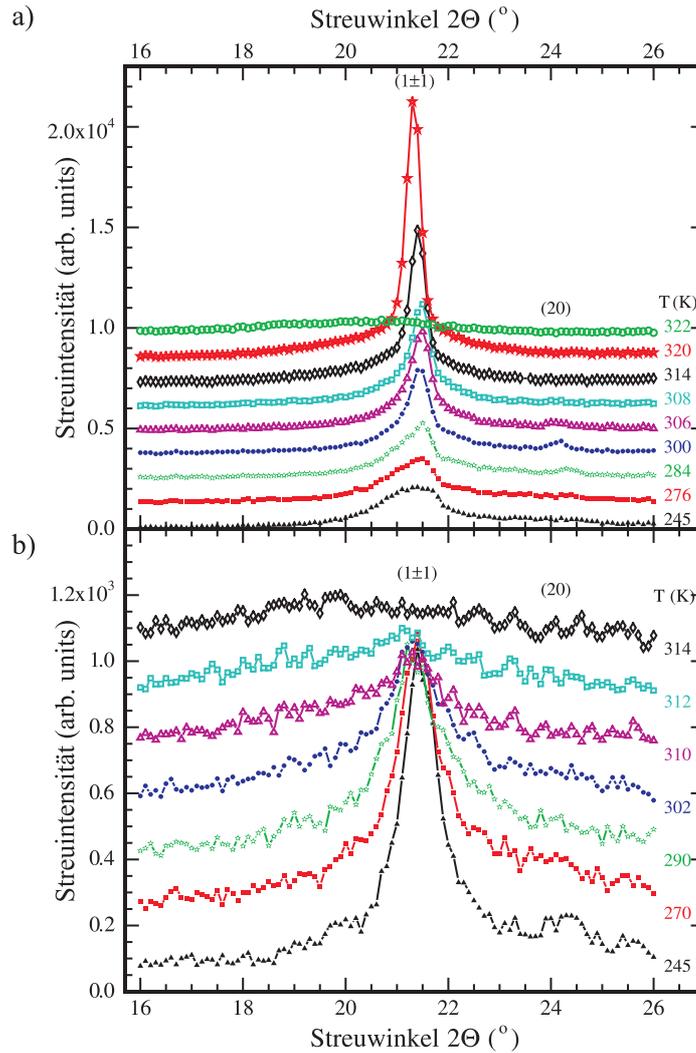


Abbildung 3.13: Radialsans an C17OH während des Heizzyklus. Der Streuvektor steht senkrecht zur Porenachse ( $\Phi = 0^\circ$ ). a) in oxidiertem porösem Silizium. Beim Heizen gewinnen die beobachteten schwachen Inplane-Reflexe an Schärfe. b) in silanisiertem oxidiertem porösem Silizium. Die maximale Intensität der Inplane-Reflexe wird bei tiefster gemessener Temperatur beobachtet.

noch knapp unterhalb der Bulk-Schmelztemperatur von 326 K, jedoch deutlich über der Schmelztemperatur von C17OH in unbehandelten, hydrophoben Poren. Dagegen lag die Gefriertemperatur in oxidiertem porösem Silizium aufgrund des geringeren Porendurchmessers durch die Oxidation des Substrats unterhalb der für die unbehandelte Matrix gemessene. Zusammengenommen rechtfertigt das die Annahme, dass kristallines C17OH im oxidiertem Substrat instabil ist und sich mit zunehmender Temperatur bei ausreichender Mobilität der Moleküle an der Oberfläche als Bulk-Material anordnet. Jedoch ist die Ordnung der Moleküle entlang der  $c$ -Achse zu gering, als dass sich Layering-Reflexe beobachten lassen.

Die Porengeometrien sind bis auf den Porendurchmesser praktisch identisch. Die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens in den Matrizes kann daher nur in einer unter-

schiedlichen Alkohol-Substrat-Wechselwirkung liegen. Das unterschiedliche Verhalten des Alkans und des Alkohols in den Poren lässt sich wohl mit der funktionellen Gruppe der Alkohole erklären. Während die Alkane reine Van-der-Waals-Systeme sind, besitzen Alkoholmoleküle mit der OH-Gruppe ein hydrophiles Ende. Trotz der langen dominanten hydrophoben Alkylkette sind sie deshalb vermutlich stabiler in den hydrophilen Poren.

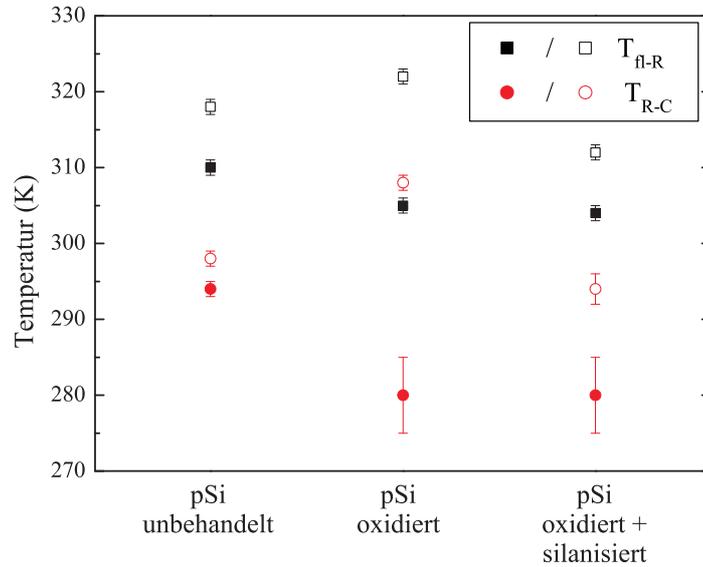


Abbildung 3.14: Temperaturen des flüssig-R- und R-C-Phasenübergangs von C17OH in unterschiedlich behandeltem porösem Silizium. Die ausgefüllten Symbole kennzeichnen den Kühl-, die leeren den Heizvorgang.

In einem zweiten Präparationsschritt wurden die oxidierten, porösen Siliziumschichten silanisiert (siehe Abschnitt 1.4.1). Dadurch wird die Oberfläche hydrophob, wenn auch der Porendurchmesser wegen der Bindung der Methylgruppen um 0,6 nm abnimmt. Der Alkohol sollte wiederum in den Poren stabil sein. Diese These bestätigt der in Abb. 3.13b gezeigte Heizzyklus eines  $q_p$ -Scans der silanisierten Probe. Man beobachtet keinerlei Zunahme der Streuintensität der Inplane-Reflexe und keinen Anstieg ihrer Kohärenzlänge beim Heizen. Auch in diesem Fall kann man weder in  $q_p$ - noch in  $q_s$ -Scans Layering-Reflexe und damit Schichtbildung beobachten. Allerdings ist das bei einem Porendurchmesser von nur noch  $4,4 \pm 0,8$  nm nicht weiter verwunderlich. Die Dicke der C17OH-Bilage (mit einem angenommenen Verkippungswinkel von  $0^\circ$ ) beträgt schließlich bereits 4,7 nm [42].

Insgesamt lässt sich sagen, dass die Stabilität von C17OH entscheidend von der Wechselwirkung mit dem Substrat abhängt. Ist die Oberfläche der Matrix hydrophob, ist das Porenkondensat im flüssigen und im festen Zustand stabil. Dabei ist irrelevant, ob es sich um eine unbehandelte Probe handelt oder um eine hydrophobisierte Probe. Ist dagegen die Oberfläche polar, so ist zwar die Porenflüssigkeit stabil, allerdings gilt dies nicht für das feste Porenkondensat. Sobald die Moleküle beim Heizen ausreichende Mobilität ge-

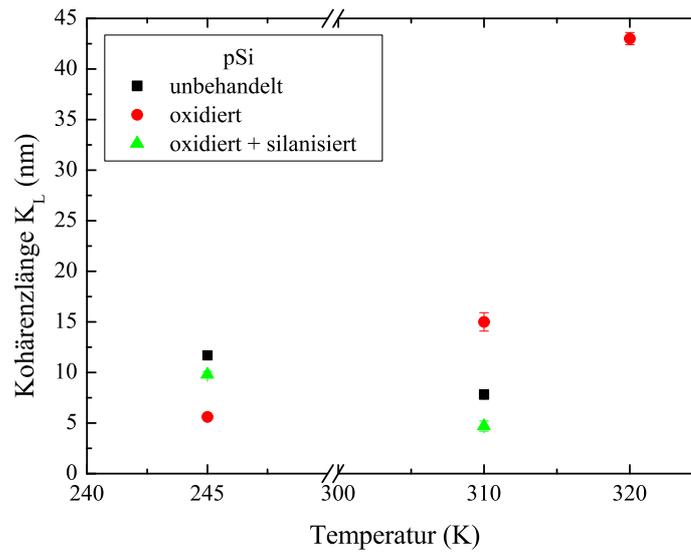


Abbildung 3.15: Kohärenzlänge  $K_L$  des  $(1\pm 1)$ -Reflexes in  $q_p$ -Scans für ausgewählte Temperaturen beim Heizen von C17OH in unterschiedlich behandeltem porösem Silizium.

winnen, verlassen sie die Poren und ordnen sich in Bulk-Kristalliten an der Oberfläche an.

# Kapitel 4

## Der Flüssigkristall 8CB in porösem Silizium

Flüssigkristalle zeigen anisotrope Phasen mit schwacher translatorischer Ordnung und Orientierungsordnung der Moleküle. In beschränkten Geometrien erfahren sie erhebliche Veränderungen, da die Oberflächenwechselwirkung, die Porendimension und die Porenwandmorphologie die Molekülordnung und damit die Phasen beeinflussen.

Im Bulk (vergleiche Abschnitt 1.5.3) zeigt der thermotrope Flüssigkristall 8CB beim Heizen die Phasenfolge kristallin (K) - smektisch A (SmA) - nematisch (N) - isotrop (I). Die Übergänge liegen bei  $T_{K-SmA}=294,6$  K,  $T_{SmA-N}=306,8$  K und  $T_{N-I}=313,6$  K.  $T_{K-SmA}$  und  $T_{N-I}$  sind Übergänge erster Ordnung,  $T_{SmA-N}$  ist ein Phasenübergang zweiter Ordnung [47]. Studien belegen, dass in beschränkten Geometrien die nematische Phase allmählich durch die kurzreichweitig geordnete smektische Phase ersetzt wird [93].

In der geometrischen Beschränkung erzwingt das Haften der Moleküle an den Porenwänden, das durch ein Oberflächenfeld quantifiziert wird, eine paranematische Ordnung bereits für Temperaturen weit im isotropen Regime des Bulk. Die Symmetriebrechung ist Folge der Wechselwirkung mit den Wänden [94, 95]. In ungeordneten Silikatnetzwerken wurde in Ref. [47, 96] die Entstehung metastabiler Phasen beobachtet und die Auswirkung des Haftens der Moleküle an den Silikatoberflächen auf ihre Bildung diskutiert.

Die Struktur der SmA-Phase von 8CB wurde ebenfalls untersucht [46]. Allgemein anerkannt ist die Vorstellung einer antiparallelen Packung von Molekülpaaren, in der die Biphenylgruppen überlappen. Diese Paare richten sich aus und bilden in der SmA-Phase Schichten. Kleinere smektische Cluster erscheinen bereits in der nematischen Phase, und Molekülpaare bilden sich vermutlich schon oberhalb des I-N-Übergangs [47].

Für Temperaturen unterhalb des N-SmA-Übergangs zeigt 8CB in Silikatnetzwerken einen reichen Polymorphismus [47, 96]. In 20 nm-Poren bildet sich eine Phase  $K_s$ , die im Bulk nur nach sehr schnellem Abkühlen beobachtet wird. In kleineren 10 nm-Poren entsteht eine vom Bulk unbekannt Phase  $K'_s$ . Beide Phasen zeichnen sich aus durch einen einzigen Bragg-Peak bei kleinem Winkel  $2\Theta$ . Die Anordnung der Moleküle wird interpretiert als ähnlich der SmA-Phase. Diese Unterschiede im Phasenverhalten verglichen mit dem des Bulk werden erzwungen durch die geometrische Beschränkung und vor allem das Haften der Grenzflächenmoleküle an den Porenwänden.

Aufgrund der Anisotropie der porösen Siliziummatrix lassen sich die Texturen der kristallinen Polymorphismen studieren ohne Beeinträchtigungen durch Pulvermittelungseffekte zu erwarten. Deshalb wurde der Flüssigkristall 8CB in zwei porösen Siliziummatrizes mit verschiedenen Porengrößen untersucht. Allerdings verhindern die Oberflächenwechselwirkung, die Porenmorphologie und die Unordnungseffekte einen direkten Vergleich der in Ref. [47] verwendeten porösen Silikate mit einer porösen Siliziummatrix.

## 4.1 8CB in 30 nm-Poren

Die erste Matrixart wurde für eine kombinierte Neutronen-, Kalorimetrie- und Röntgenstudie präpariert. Die nicht freistehende poröse Schicht wurde durch elektrochemisches Ätzen aus einem p-dotierten (100) Si-Wafer (spezifischer Widerstand:  $0.005 \Omega\text{cm}$ ) nach Ref. [97] hergestellt. Eine Stromdichte von  $50 \text{ mA/cm}^2$  und eine Ätzlösung bestehend aus  $\text{HF:H}_2\text{O:Ethanol} = 1:2:2$  ergeben eine parallele Anordnung unverbundener Kanäle mit einem Durchmesser von 30 nm und einer Länge von  $30 \mu\text{m}$ . Das Aspektverhältnis Länge zu Durchmesser beträgt damit 1000:1. Die unregelmäßige innere Oberfläche erzeugt erhebliche Unordnungseffekte, da die Moleküle zufällig haften bleiben, was die Phasenübergänge sowie die Kapillarkondensation beeinflusst [3, 98].

Die Poren wurden durch Tränken der Matrix mit flüssigem 8CB vollständig gefüllt, und überschüssiges Material an der Oberfläche wurde abgewischt. Die Röntgenbeugungsbilder wurden mit einer sehr niedrigen Kühlrate von typischerweise  $0,01 \text{ K/min}$  aufgenommen (verglichen mit  $0,1 \text{ K/min}$  für die Neutronenmessungen). Die Probe wurde zwischen zwei aufeinanderfolgenden Messpunkten um  $0,025^\circ$  gedreht. Abb. 4.1 zeigt drei Diffraktogramme für 8CB bei 280 K und 245 K des Kühlzyklus und bei 280 K beim Heizen. Zum Vergleich ist das Pulverdiffraktogramm der Kristallphase aus Ref. [48] eingetragen. Beim Kühlen wird bei 280 K ein einziger Bragg-Peak bei  $2\Theta = 3^\circ$  beobachtet, der charakteristisch für die SmA-Phase von 8CB ist. Bei 245 K ist dieser smektische Peak verschwunden. Stattdessen werden zwei Peaks registriert bei  $2\Theta = 3,4^\circ$  und  $3,7^\circ$  mit Schwerpunkt bei

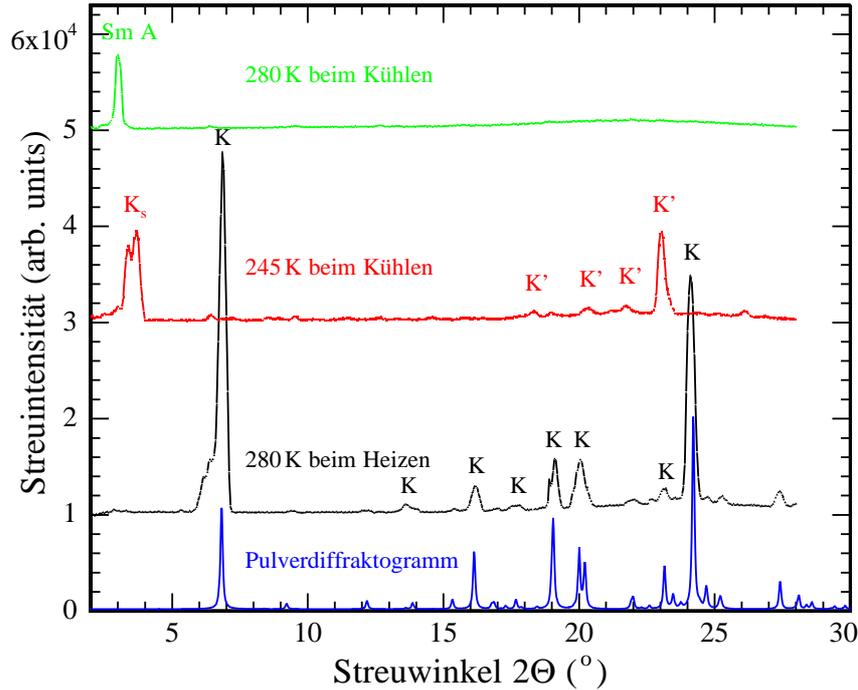


Abbildung 4.1: Das Bulk-Pulverdiffraktogramm nach Ref. [48] ist drei ausgewählten Diffraktogrammen von 8CB in 30 nm-Poren gegenübergestellt. Das obere ist beim Kühlen aufgenommen und zeigt den charakteristischen Reflex der SmA-Phase. In der Mitte ist eine Koexistenz der  $K_s$ -Phase und der  $K'$ -Phase bei tiefster Temperatur zu beobachten. Das dritte Beugungsbild zeigt die stabile Kristallphase K beim Heizen.

$2\theta = 3,55^\circ$ . Dieser stimmt überein mit der Position des Bragg-Reflexes der  $K_s$ -Phase in Ref. [47]. Zusätzlich ist ein starker Reflex bei  $2\theta = 23,05^\circ$  mitsamt einer Reihe schwächerer Peaks zu beobachten. Diese lassen sich der  $K'$ -Phase zuordnen [47, 96]. Die Struktur dieser beiden Phasen kann man nicht auf die in Ref. [48] charakterisierte Kristallphase K zurückführen .

In den Röntgendiffraktogrammen fehlt die in den Neutronenmessungen bei niedrigen Temperaturen beobachtete  $K'_s$ -Phase [99]. Beim Heizen verschwindet stattdessen die  $K'$ -Phase, und man beobachtet das Wachstum einer Reihe Bragg-Reflexe, die der kristallinen K-Phase zugeordnet werden können [48]. Der führende Reflex ist ein Peak bei  $2\theta = 6,9^\circ$ , der (10-1)-Reflex des monoklinen Kristallgitters. Es folgen weitere Bragg-Peaks zwischen  $13^\circ$  und  $28^\circ$ , die vom (40-2)-Reflex bei  $2\theta = 24,1^\circ$  dominiert werden. Dieser ist im Pulver der stärkste Reflex. In den 30 nm-Poren des Siliziums ist das allerdings nicht der Fall. Stattdessen ist das Wachstum der (10-1)-Kristallebene entlang der Porenachse begünstigt.

Abb. 4.2 zeigt die Temperaturabhängigkeit der integrierten Bragg-Intensität ausgewählter Reflexe der unterschiedlichen Phasen. Sie enthüllt einen SmA- $K_s$ / $K'$ -Übergang um 272 K beim Kühlen. Beim Heizen ist der  $K_s$ / $K'$ -K-Übergang verschmiert von 266 K bis

etwa 276 K. Die K-Phase geht bei 295 K erneut in die SmA-Phase über. Diese schmilzt zu 85 % bis  $308 \pm 1$  K, allerdings schmelzen die restlichen 15 % erst bis  $310 \pm 1$  K etwas oberhalb der Bulk-Schmelztemperatur. Das bestätigt die Existenz smektischer Korrelationen der Moleküle in der nematischen Phase in beschränkten Geometrien.

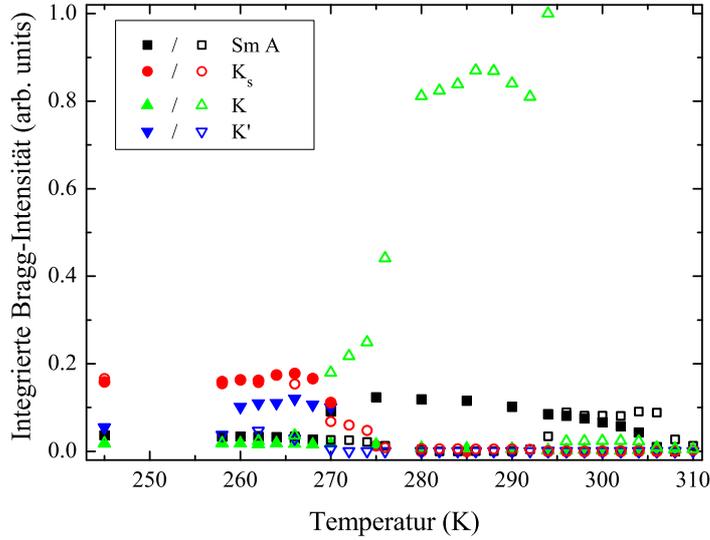


Abbildung 4.2: Integrierte Bragg-Intensität charakteristischer Reflexe verschiedener Phasen des 8CB in 30 nm-Poren. Die Werte sind auf den Maximalwert der K-Phase normiert. Die Intensität des  $K'$ -Reflexes ist um den Faktor 8 erhöht.

Metastabile Phasen bilden sich im Wettstreit mit Keimbildung und Wachstum stabilerer Phasen. Eine zentrale Bedeutung kommt der Kühlrate zu (vergleiche Abschnitt 3.1). Bei geringer Kühlrate tritt der SmA- $K_s$ -Übergang bei höherer Temperatur auf. Dies weist auf einen kinetisch kontrollierten Keimbildungsprozess an Stelle einer echten Unterkühlung der smektischen Phase hin. Langsame Kühlraten begünstigen die Bildung der  $K_s$ -Phase (vergleiche Abb. 4.1). Sie ist folglich stabiler als die mit höheren Kühlraten in Neutronenmessungen identifizierte  $K'_s$ -Phase [99]. Die dreidimensionalen kristallinen Phasen K und  $K'$  können sich beim Kühlen mit geringen Kühlraten bilden oder entstehen bei tiefen Temperaturen in der  $K_s$ -Phase und wachsen beim Heizen (vergleiche Abb. 4.1). Die Komplexität des Phasenverhaltens von 8CB in einer porösen Siliziummatrix ist zurückzuführen auf die Existenz von mindestens 4 polymorphen Phasen mit temperaturabhängigen Keimbildungs- und Wachstumsraten. Die Stabilitätsreihenfolge lautet  $K'_s \ll K_s < K' < K$ .

Die  $K'$ -Phase beobachtet man immer in Koexistenz mit der  $K_s$ -Phase (siehe Abb. 4.2 und Ref. [47, 99]), sodass sie wahrscheinlich aus dieser entsteht. Sie könnte zurück-

zuföhren sein auf die Zunahme der lateralen Ordnung in den Schichten der  $K_s$ -Phase, die den Schichtabstand (und somit die Position des Bragg-Reflexes bei  $2\Theta = 3,55^\circ$ ) nicht verändert. Die Aufspaltung der  $K_s$ -Phase in zwei Peaks ist faszinierend (siehe ebenso Abb. 4.3). Das Erscheinen zweier benachbarter Bragg-Reflexe kann nicht anhand einer einzelnen Schichtstruktur erklärt werden. Möglicherweise bilden sich durch Verspannungen und Unordnungseffekte zwei geringfügig unterschiedliche Konfigurationen, die an die  $K_s$ -Phase erinnern.

Interessanterweise ist die Schichtdicke der Molekülbilagen in der  $K_s$ -Phase mit 2,5 nm etwa 20 % geringer als die der SmA-Phase mit 3,0 nm (Literaturwert: 3,1 nm [47]) und vergleichbar mit der einer smektisch C-Phase (SmC). Der SmA-SmC-Übergang zeichnet sich aus durch ein Verkippen des nematischen Direktors der Moleküle, der ursprünglich parallel zur Normale der smektischen Schichten orientiert ist. In Ref. [100,101] sind die Temperaturabhängigkeit des Verkipfungswinkels des Direktors des Flüssigkristalls  $\bar{8}S5$  in porösen Silikatgelen und die Position des Peakmaximums in  $\Phi$ -Scans unbeeinflusst. Daraus folgt, dass die Orientierung der smektischen Schicht und nicht die Richtung des Direktors der Moleküle durch die Unordnung in den Poren fixiert wird. Berechnet man den Verkipfungswinkel der 8CB-Moleküle zur Schichtnormale

$$\Phi = \cos^{-1}(d_{K_s}/d_{SmA}) \quad (4.1)$$

erhält man  $\Phi = 33,6^\circ$ . Die  $K_s$ -Phase in den Nanokanälen entsteht möglicherweise aus der SmA-Phase durch ein Verkippen des nematischen Direktors der Moleküle, während die Schichtnormale entlang der Porenachse ausgerichtet bleibt. Die Überlappung der Moleküle und die Periode entlang der Richtung des Direktors wären weiterhin wie in der SmA-Phase. Allerdings zeigt 8CB im Bulk keine SmC-Phase.

Eine andere mögliche Erklärung beruht auf der Tatsache, dass durch die Zunahme der intermolekularen Kräfte die stäbchenförmigen Moleküle in einer parallelen oder antiparallelen Anordnung stabilisiert werden. Beim Abkühlen in einer porösen Matrix kann der Direktor der smektisch-ähnlichen Konfiguration nicht in die stabile Gleichgewichtsbedingung relaxieren, weshalb sich eingefrorene smektischartige Strukturen bilden [102] (vergleiche Analogie zwischen schnellem Abkühlen der Probe und geometrischer Beschränkung in Abschnitt 3.1). Möglicherweise entspricht die  $K_s$ -Phase einer antiparallelen Packung von Dimeren wie in der SmA-Phase, allerdings mit einer größeren Überlappung der Moleküle und damit einer reduzierten Schichtdicke [47].

Die Messungen wie auch die Literatur erlauben keine eindeutige Auflösung der Struktur der  $K_s$ -Phase von 8CB. Fest steht jedoch, dass die Schichtnormale entlang der Porenachse ausgerichtet bleibt - bei größeren Abweichungen von dieser Orientierung würde man in Radialscans mit Impulsübertrag parallel der Porenachse sonst keine Reflexe der

Schichtstruktur mehr registrieren.

## 4.2 8CB in 8 nm-Poren

In einem zweiten Schritt wurde poröses Silizium mit 8 nm großen Poren mit 8CB gefüllt. Die verwendete Schicht war freistehend, um zusätzliche Messungen mit Impulsübertrag senkrecht zur Porenachse durchzuführen. Ihre Dicke betrug 78  $\mu\text{m}$  woraus ein Aspektverhältnis Länge zu Durchmesser von 10000:1 resultiert. Die Prozessführung zur Aufnahme der Diffraktogramme war identisch der in Abschnitt 4.1. Etwaige Unterschiede der Phasensequenzen und Übergangstemperaturen sollten einzig auf den geringeren Porendurchmesser der porösen Membran zurückzuführen sein.

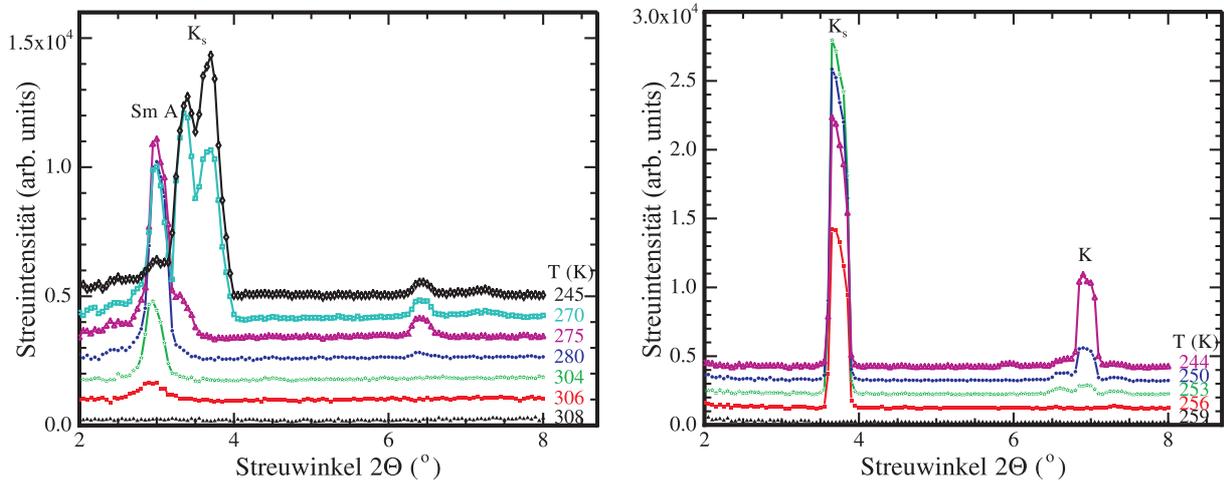


Abbildung 4.3: Vergleich der Kleinwinkelreflexe von 8CB in porösem Silizium mit unterschiedlich großen Poren beim Kühlen. Links: 30 nm-Poren. Im Anschluss an die SmA-Phase erscheint die  $K_s$ -Phase. Der Reflex spaltet auf. Die Schichtabstände der beiden Anteile unterscheiden sich um 1,5  $\text{\AA}$ . Rechts: 8 nm-Poren. Bei 256 K entwickelt sich die  $K_s$ -Phase. In den kleineren Poren spaltet der Reflex allerdings nicht auf. Ebenso wenig ist die SmA-Phase zu beobachten.

Abb. 4.3 zeigt einen Vergleich der Kleinwinkelreflexe in den verschiedenen Matrices beim Kühlen. Die Übergangstemperatur in den 8 nm-Poren ist erwartungsgemäß erniedrigt [11]. Zudem ist die SmA-Phase unterdrückt - stattdessen entwickelt sich direkt aus der nematischen Phase die  $K_s$ -Phase. Der charakteristische Reflex der  $K_s$ -Phase spaltet nicht auf. Allerdings entspricht seine Winkelposition nicht dem Schwerpunkt der beiden Reflexe in den größeren Poren (siehe Abb. 4.3) sondern dem Reflex bei größerem Winkel  $2\Theta$ . Die Schichtdicke ist also geringer und beträgt  $d = 2,37 \pm 0,01$  nm. Außerdem kann ab 253 K das Wachstum des (10-1)-Reflexes der K-Phase beobachten werden, während die Intensität des smektischartigen Reflexes abnimmt. In den größeren Poren fand eine

Umwandlung in diese stabile Phase dagegen erst beim Heizen statt (siehe Abb. 4.2).

Wie schon für die größeren Poren wurde auch für diese Probe die temperaturabhängige Bragg-Intensität ausgewählter Reflexe ausgewertet (siehe Abb. 4.4). Die  $K_s$ -Phase erscheint bei  $256 \pm 1,5$  K und entwickelt ihre maximale Intensität bereits beim Kühlen bei 253 K. Danach nimmt ihre Intensität mit dem Wachstum der K-Phase nach und nach ab. Beim Heizen verschwindet sie bei 258 K - verglichen mit den großen Poren ist die Übergangstemperatur um 20 K erniedrigt. Die K-Phase erreicht ihre maximale Intensität beim Heizen ab etwa 264 K und bleibt ungefähr 20 K auf diesem hohen Niveau. Bei 294 K verschwindet sie mit Übergang in die SmA-Phase. Gegenüber den großen Poren ist  $\Delta T$  hier -2 K. Der SmA-Reflex ist relativ schwach, jedoch zeigen sich auch in den kleineren Poren die smektischen Korrelationen in der nematischen Phase. Erst bei 308 K - also 1 K oberhalb der Bulk-Übergangstemperatur - ist der SmA-Reflex verschwunden.

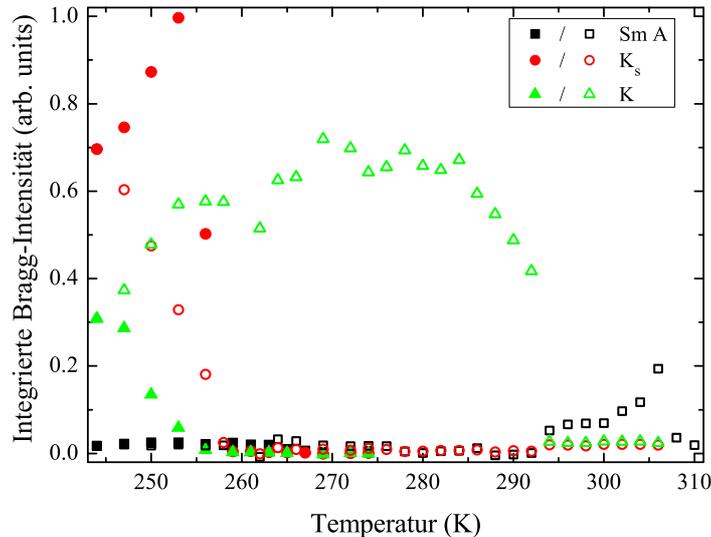


Abbildung 4.4: Integrierte Bragg-Intensität ausgewählter Reflexe der verschiedenen Phasen des 8CB in 8 nm-Poren. Die Werte sind auf den Maximalwert der  $K_s$ -Phase normiert. Die Intensität des SmA-Reflexes ist um den Faktor 2 erhöht.

Abb. 4.5 vergleicht die Diffraktogramme mit Impulsübertrag entlang  $q_p$  und  $q_s$  bei 245 K. Mit Übergang in die  $K_s$ -Phase erscheint deren charakteristischer Reflex nur in Reflexionsgeometrie. Die Schichtnormale steht also parallel zur Porenlangsachse. Hierin unterscheidet sich 8CB von den untersuchten Alkanen und 1-Alkoholen.

In der K-Phase zeigt der Scan in Reflexionsgeometrie ausschließlich den (10-1)-Reflex

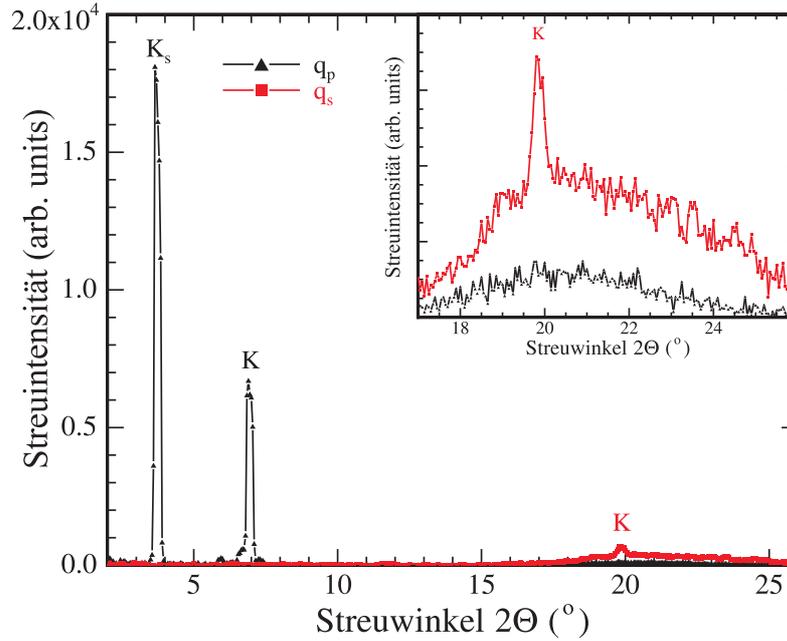


Abbildung 4.5: Struktur von 8CB in 8 nm-Poren bei 245 K. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt bei höheren Winkeln  $2\Theta$ . Die Diffraktogramme mit Impulsübertrag parallel beziehungsweise senkrecht zur Porenachse (entlang  $q_p$  beziehungsweise  $q_s$ ) beweisen, dass sich die Schichten in der  $K_s$ -Phase entlang der Porenachse stapeln. Zusätzlich zeichnet sich die K-Phase durch eine starke Textur aus.

- die Reflexe bei höheren Winkeln fehlen (vergleiche Abb. 4.1). In  $\Phi$ -Scans zeichnet sich der (10-1)-Reflex zudem durch eine geringe  $\Phi$ -Breite aus. In Transmissionsgeometrie wird dagegen - abgesehen von einer erhöhten Streuintensität im Winkelbereich von  $17^\circ$  bis  $26^\circ$  - der (21-2)-Reflex registriert.

Sowohl für die metastabile als auch für die stabile Phase kann folglich in 8 nm-Poren eine starke Präferenz für das Wachstum bestimmter Kristallite entlang der Porenachse beobachtet werden. Allerdings ist die Anordnung der Moleküle in der  $K_s$ -Phase und der für die K-Phase beobachteten Textur nicht ähnlich. Orientiert sich die (10-1)-Ebene senkrecht zur Porenachse, müssen die langen Molekülachsen verkippen - sie richten sich dann, wie in Abb. 4.6 skizziert, beinahe senkrecht zur Porenlängsachse aus. Beim Heizen drehen sich die Moleküle teilweise zurück, da in Abb. 4.4 bei höheren  $T$  der SmA-Reflex beobachtet wird. Allerdings ist seine Intensität nicht vergleichbar mit der des charakteristischen Reflexes der beim Kühlen beobachteten geschichteten  $K_s$ -Phase. Falls letztere einer „SmC-artigen“ Anordnung der Moleküle entspricht, wären die Moleküle bereits um etwa  $30^\circ$  verkippt, was beim Übergang in die K-Phase ein weiteres Verkippen der Moleküle begünstigen könnte.

Ein ähnliches Phänomen wurde für 12CB in porösem Aluminiumoxid gemessen in Ref. [103]. In dieser Doppelbrechungsstudie wurde beobachtet, dass die Moleküllängsachse beim Kühlen in Bezug auf die Porenachse verkippen und sich beinahe senkrecht dazu

anordnen. Beim Heizen wird die Ausrichtung der Moleküle parallel der Porenachse nicht vollkommen wiederhergestellt - stattdessen wird eine gemischte Anordnung senkrecht und parallel dazu registriert.

In den 30 nm-Poren bildet sich vermutlich die gleiche Textur wie in den kleineren Poren aus. Allerdings ist sie dort weniger stark ausgeprägt. Der größere Porendurchmesser verringert die „Bridgman-artige“ Wachstumsselektion (vergleiche Abschnitt 2.4). Darüber hinaus begünstigt die Membran mit größerem Porendurchmesser die Entstehung zusätzlicher metastabiler Phasen.

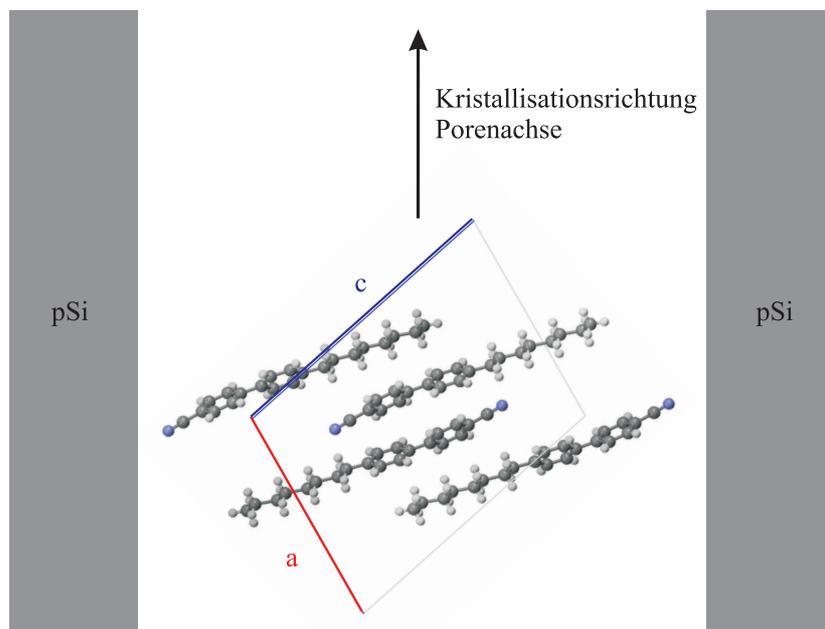


Abbildung 4.6: Kristallisation von 8CB in porösem Silizium. Die  $b$ -Achse ist senkrecht zur Papierebene orientiert. Die  $(10-1)$ -Ebene steht senkrecht zur langen Porenachse. Die Textur ist besonders stark in der Membran mit geringerem Porendurchmesser ausgebildet.



# Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Struktur und Thermodynamik stäbchenförmiger Moleküle in porösem Silizium untersucht. Das Wachstum der Kristallite in den Poren ist eine Nanoversion des Bridgman-Prozesses, das in der Einkristallzucht zum Einsatz kommt. Die Richtung schnellsten Kristallwachstums dominiert und wird parallel zur Porenachse ausgerichtet.

N-Alkane zeigen eine deutliche Textur in Abhängigkeit von Parametern wie Porenfüllgrad, Kettenlänge und Porendurchmesser. Die Länge der Flüssigkeitspakete in den Poren vergrößert sich mit zunehmendem Füllgrad. Ebenso nimmt der Grad der Orientierung zu. Dies führt für n-Hexan letztendlich zu einer beinahe perfekten Textur, wenn sich die Verfestigungsfront über die gesamte Porenlänge ausbreiten kann. Wie die Arbeit zeigt, war die Wahl der n-Alkane C17 und C19 in Ref. [1] sehr glücklich. Für diese Kettenlänge ist das Aspektverhältnis Kettenlänge  $l_n$  zu Porendurchmesser  $d_p$  geradezu ideal, sodass sich eine starke Textur ausbildet. Die langen Molekülachsen werden dabei senkrecht zur Porenlängsachse ausgerichtet. Mit Übergang in die Tieftemperaturphase wird das vorher hexagonale Gitter zudem orthorhombisch verzerrt, wodurch sich drei diskrete  $\Phi$ -Domänen ausbilden. Es dominieren die Kristallite mit einer Verzerrung parallel zur Porenachse. Zudem werden spezielle Orientierungen zum Siliziumgitter begünstigt. Mit Übergang zu längeren Alkanen werden die Moleküle dagegen zu lang. Die Textur ist deutlich geringer ausgeprägt. Die Halbwertsbreite der Reflexe nimmt zu. Die Symmetrie zum Siliziumgitter bleibt allerdings weiterhin erhalten. Die beschränkte Geometrie begünstigt zudem eine unverkippte Anordnung der Moleküle. Vergrößert man den Porendurchmesser, beobachtet man zwar immer noch die gleiche Textur, allerdings nimmt die Richtwirkung der Kapillare ab.

Der kurzkettige Glasbildner Ethanol zeigt die gleichen Mesophasen wie im Bulk. Die kritischen Kühlraten sind jedoch ebenso wie die Keimbildungsraten erheblich erniedrigt. Analog zu den n-Alkanen ordnen sich die mittellangen 1-Alkohole in porösem Silizium in diskreten Domänen mit speziellen kristallographischen Orientierungen zum Porenkondensat an. Die Moleküllängsachsen werden ebenfalls senkrecht zur langen Porenachse ausgerichtet. Allerdings beobachtet man, im Gegensatz zu den Alkanen, Schichtbildung erst in größeren Poren. Die elementare Eigenschaft der Alkohole, Bilagen zu bilden, scheint hierbei einen entscheidenden Einfluss auszuüben. Darüber hinaus sind in den Po-

ren im Gegensatz zum Bulk die unverkippten Strukturen stabilisiert. Auch die Alkohole zeigen eine „Bridgman-artige“ Wachstumsselektion. Diese ist derart robust, dass man sie sogar für Bienenwachs beobachten kann, trotz seiner breiten Kettenlängenverteilung (s. Anhang A). Die Wandchemie der Matrix übt einen bedeutenden Einfluss auf die Orientierung des Porenkondensats aus. Flüssiges C17OH ist in oxidiertem porösem Silizium stabil. Trotz der hydrophilen Endgruppe ist dagegen der feste Zustand instabil. Erst eine erneute Hydrophobisierung der Membran durch Silanisierung der Oberfläche führt zur Stabilität des Porenkondensats in allen Phasen.

Der Flüssigkristall 8CB bildet in porösem Silizium metastabile Phasen aus, deren Sequenz abhängig von der Kühlrate und dem Porendurchmesser ist. Die Stapelung der Schichten in der smektischen Phase erfolgt entlang der Porenachse. Die Moleküllängsachsen sind ebenfalls entlang der Porenachse (oder leicht verkippt) ausgerichtet. Dies steht im Gegensatz zu den Stapelungen der n-Alkane und 1-Alkohole in porösem Silizium. In der Kristallphase verkippen die Moleküle dagegen und richten sich vor allem in kleineren Poren ähnlich aus wie die Alkane.

In der Biophysik benötigt man zur Auflösung des Aufbaus und der Struktur der Proteine Kristallite ausreichender Größe. Die Proteinkristallisation ist allerdings ein schwieriger Prozess. In jüngster Zeit fand man heraus, dass in einer gesättigten Proteinlösung poröses Silizium eine heterogene Keimbildung fördert [104–106]. Die Kristallite bilden sich dabei in der Umgebung oder direkt an der Matrix. Möglicherweise begünstigt ein Zusammenspiel aus Oberflächenwechselwirkungen und einer „Bridgman-artigen“ Ausrichtung der Moleküle in den Poren ihre Entstehung (siehe Abb. 4.7). Vielleicht ist es in Zukunft möglich, die dominante Wachstumsrichtung von Proteinekeimen, analog zu den Alkanen und Alkoholen, in den Poren parallel zur langen Porenachse auszurichten und damit die Proteinkristallisation zu steuern. Dadurch könnte man Proteineinkristalle großer Reinheit züchten.

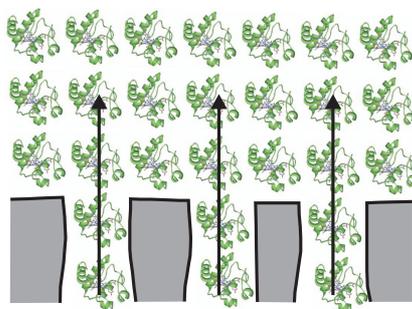


Abbildung 4.7: *Theoretische Proteinkristallisation als Kombination eines nanoskaligen Bridgman-Wachstums, ausgehend von den rauen Oberflächen in den Poren und der heterogenen Keimbildung an porösem Silizium*

# Anhang A

## Kristallstruktur von Bienenwachs

Bienen scheiden zum Wabenbau Bienenwachs aus. Es besteht hauptsächlich aus Cerin, einem Gemisch aus Cerotinsäure und Melissinsäure, sowie zu 65 % aus einem Myricin genannten Ester-Gemisch aus etwa 70 verschiedenen Estern von C<sub>16</sub>- bis C<sub>36</sub>-Säuren und C<sub>24</sub>- bis C<sub>36</sub>-Alkoholen, das vom Palmitinsäuremyricilester C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>-COO-C<sub>30</sub>H<sub>61</sub> dominiert wird [107]. Durch diese Vielfalt an enthaltenen Substanzen weist das Wachs eine breite Kettenlängenverteilung auf. Eine naheliegende Fragestellung ist nun, welchen Einfluss die beschränkte Geometrie in porösem Silizium auf die Anordnung der Moleküle ausübt.

### A.1 Bienenwachs im Bulk

Erste Messungen wurden an kristallinem Bulk durchgeführt. Mittels Kleinwinkelstreuung wurde überprüft, ob man trotz der Kettenlängenverteilung noch eine definierte Stapelung ausmachen kann. Das war allerdings nicht der Fall.

Als nächster Schritt wurde eine Wachsschicht auf einem Siliziumwafer präpariert und das zugehörige Diffraktogramm aufgenommen (siehe Abb. A.1). Das Beugungsbild zeigt ebenfalls keine Layering-Reflexe jedoch eine Reihe von Inplane-Reflexen, die auf der Basis einer Rechteckzelle indiziert wurden. Zusätzlich beobachtet man im Bereich von  $2\Theta \approx 20^\circ$  eine erhöhte Intensität. Diese stammt von amorphen Anteilen des Porenkondensats. Sowohl die langen Alkane wie auch die Alkohole zeigen keine derart erhöhte Intensität (vergleiche Abschnitte 2.3 und 3.2) - sie resultiert aus der Kettenlängenverteilung. Die Bulk-Reflexe zeichnen sich durch eine große Schärfe aus. Die daraus berechneten Kohärenzlängen betragen rund 50 nm (siehe Tab. A.1).

Der  $(2\pm 1)$ -Überstrukturefflex der kristallinen Phase ist eindeutig zu identifizieren - ein Beleg einer fischgrätenartigen Anordnung. Die Diversität der Moleküllänge, und damit der Länge der *c*-Achse, scheint keinen oder geringen Einfluss auf die Anordnung der Moleküle in der *a-b*-Ebene auszuüben.

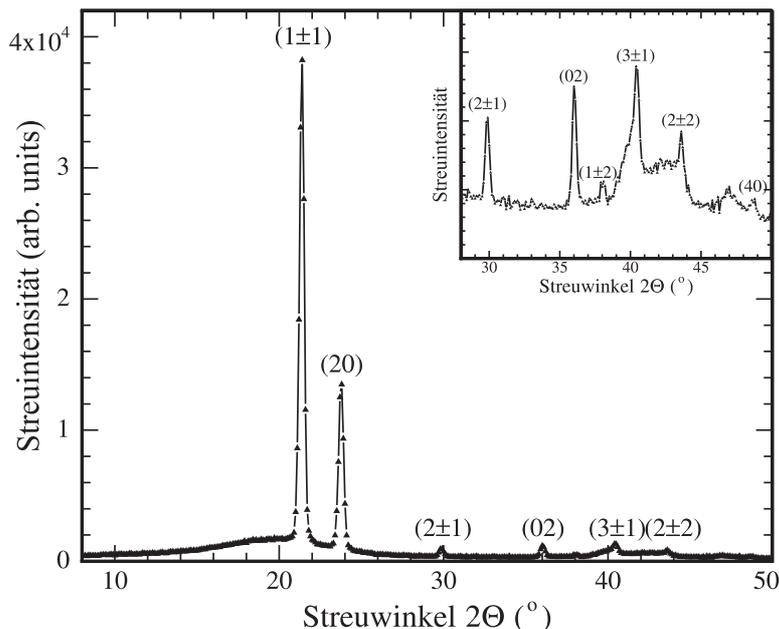


Abbildung A.1: Beugungsbild von Bienenwachs bei Raumtemperatur (298 K). Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt bei höheren Winkeln. Für die Messung gilt  $\Phi = 0^\circ$ . Die Reflexe sind auf der Basis einer Rechteckzelle indiziert.

## A.2 Bienenwachs in porösem Silizium

Im nächsten Schritt wurde Bienenwachs in porösem Silizium untersucht. Das Porenkondensat zeigt einen direkten Übergang von der flüssigen in die kristalline Tieftemperaturphase (bei 322 K erscheint das erste beziehungsweise bei 332 K verschwindet das letzte Anzeichen der kristallinen Phase). Allerdings beobachtet man einen ausgedehnten Gefrier- und Schmelzbereich von jeweils rund 30 K. Selbst im Bulk schmilzt natürliches Bienenwachs aufgrund der Kettenlängenverteilung zwischen 61 und 66 K [107]. Zusätzlich beobachtet man für das Porenkondensat eine Hysterese von  $8 \pm 1$  K zwischen Kühlen und Heizen.

Abb. A.2 vergleicht die Diffraktogramme für  $\Phi = 0^\circ$  und  $\Phi = 90^\circ$  bei 245 K. Beide Beugungsbilder zeigen ebenso wie Bulk-Bienenwachs keine Layering-Reflexe, jedoch eine Reihe von Inplane-Reflexen. Analog zum Bulk wurden diese auf der Basis einer Rechteckzelle indiziert. Die beobachtete Kohärenzlänge und damit die Kristallitgröße ist erheblich geringer als die des Bulk. Sie liegt nur noch in der Größenordnung von 10 bis 15 nm (siehe Tab. A.1). Die Beugungsbilder sind vergleichbar, wenn sich auch die Intensitäten der führenden Inplane-Reflexe etwas unterscheiden, ebenso wie die daraus errechneten Kohärenzlängen (vergleiche Tab. A.1). Der  $(2\pm 1)$ -Reflex der kristallinen Phase ist für Scans mit Impulsübertrag senkrecht zur Porenachse deutlich stärker als in Scans in Reflexionsgeometrie. Auch in den Poren kann man also über größere Distanzen eine fischgrätenartige Anordnung beobachten.

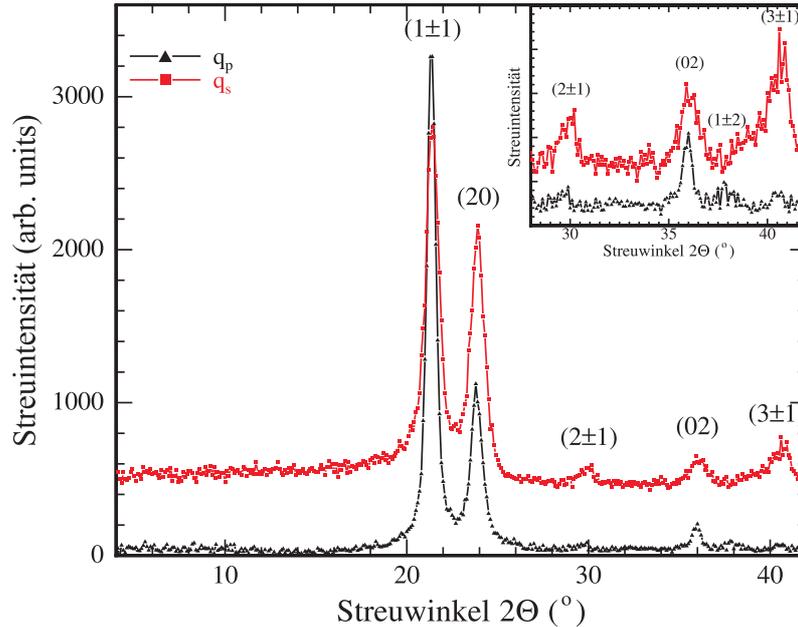


Abbildung A.2: Radialscans an Bienenwachs in porösem Silizium bei 245 K. Die Diffraktogramme der beiden Scanrichtungen sind um einen konstanten Wert gegeneinander versetzt. Das Inset zeigt einen vergrößerten Ausschnitt bei höheren Winkeln.

Anhand der Position der Inplane-Reflexe kann man die Gitterparameter berechnen und daraus die Fläche  $A = ab/2$ , die jedes Molekül in der  $a$ - $b$ -Ebene beansprucht. Abb. A.3 zeigt einen Vergleich der Fläche der langkettigen Alkane und des Bienenwachses und damit der zweidimensionalen Packungsdichte in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlzyklus (mit Ausnahme von C50). C30 durchläuft die Phasenfolge flüssig -  $R_{II}$  -  $R_I$  - C (siehe Abschnitt 2.3). In der  $R_{II}$ -Phase ist die Packung noch relativ niedrig. Mit Übergang in die  $R_I$ -Phase nimmt  $A$  erheblich ab. Bei 245 K war die Krümmung der Kurve noch relativ groß. Der Wert bei tiefster Temperatur ist etwas größer als der für C40. Allerdings erlaubt der Verlauf der beiden Kurven die Schlussfolgerung, dass bei niedrigerer Temperatur  $A_{C30} < A_{C40}$ .  $A$  ist für C50 erheblich größer als für die beiden kürzeren Alkane. Die Fläche pro Molekül ist für Bienenwachs allerdings am größten. Im Gegensatz zu den Alkanen scheint hier auch schon die höchstmögliche Packung erreicht zu sein. Ab 260 K beobachtet man keine nennenswerte Änderung des Messwertes.

Abb. A.4 zeigt die Polfigur des  $(1\pm 1)$ -Reflexes bei Raumtemperatur. Die  $\Phi$ -Breite der beobachteten Peaks ist relativ groß und vergleichbar mit der von C50, einem langkettigen n-Alkan. Man kann ebenfalls eine  $60^\circ$ -Symmetrie in  $\Phi$  erkennen. Ebenso zeigt die Polfigur eine vierzählige Symmetrie zur  $\chi$ -Achse. Der Einfluss der Matrix auf das Porenkondensat bleibt also erhalten. Zum Vergleich sind die Polfiguren der beiden n-Alkane C30 und C50 abgebildet. C30 wurde gewählt, weil einige der Bestandteile von Bienenwachs ein Koh-

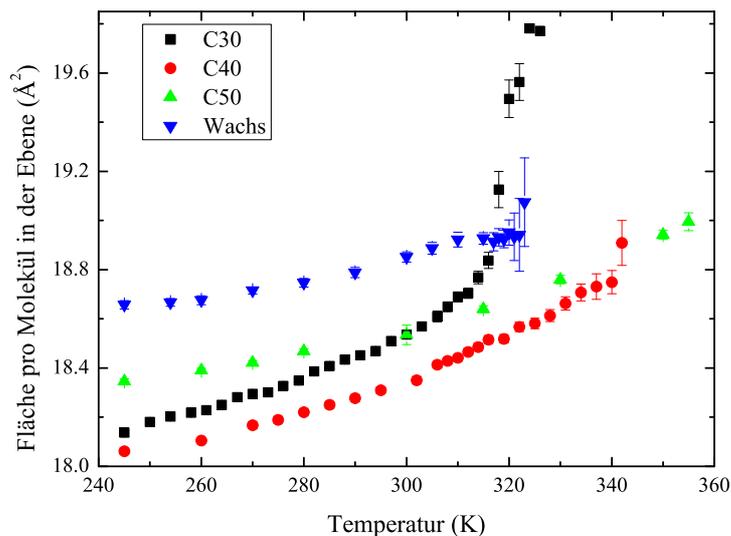


Abbildung A.3: Temperaturabhängiger Vergleich der Packungsdichte der langkettigen Alkane und des Bienenwachses. Bis auf C50 sind Daten des Kühlzyklus gezeigt. Die benötigte Fläche pro Molekül nimmt mit zunehmender Kettenlänge zu. C30 durchläuft als Zwischenphase die  $R_{II}$ -Phase. Betrachtet man den Verlauf der beiden Kurven von C30 und C40, ist zu erwarten, dass C30 ebenfalls unter die Kurve von C40 fällt. Die Temperatur war dafür noch nicht ausreichend erniedrigt. Eine Sonderstellung nimmt das Bienenwachs ein, dessen Packung verglichen mit allen untersuchten Alkanen am geringsten ist.

lenstoffgerüst dieser Länge aufweisen (wie beispielsweise Melissinsäure, die Karbonsäure des n-C30). Die Schmelztemperatur von C30 ist ebenfalls ähnlich der von Bienenwachs. Die  $\Phi$ -Breite der Polfiguren weist allerdings deutliche Unterschiede auf. C30 ist stärker texturiert angeordnet als Bienenwachs. Die Polfigur von C50, dem längsten untersuchten n-Alkan, ähnelt dagegen der des Wachses.

Insgesamt zeigt auch Bienenwachs in porösem Silizium eine geordnete Struktur und unterliegt den gleichen Ordnungsprinzipien wie die langkettigen n-Alkane. Die Matrix übt immer noch einen deutlichen Einfluss auf die Struktur des Porenkondensats und damit auf die Beugungsbilder aus. Die Vierzähligkeit der beobachteten Reflexe in Abhängigkeit vom Winkel  $\chi$  bleibt erhalten. Die Struktur ist vergleichbar der des langkettigen C50, obwohl ein erheblicher Anteil kürzerkettiger Komponenten in dem Gemisch enthalten ist. Die Kettenlängenverteilung verhindert nicht die Ausbildung einer längerreichweitigen Fischgrätenstruktur in der  $a$ - $b$ -Ebene. Die zweidimensionale Packungsdichte ist jedoch geringer als die der untersuchten Alkane.

Tab. A.1 zeigt die Fläche  $A$  pro Molekül in der Ebene für Bulk-Bienenwachs und für Bienenwachs in porösem Silizium. Der Bulk-Wert ist vergleichbar dem der Bulk-Alkane. Die gemessenen Werte für poröses Silizium sind etwas größer als die der porenkondensier-

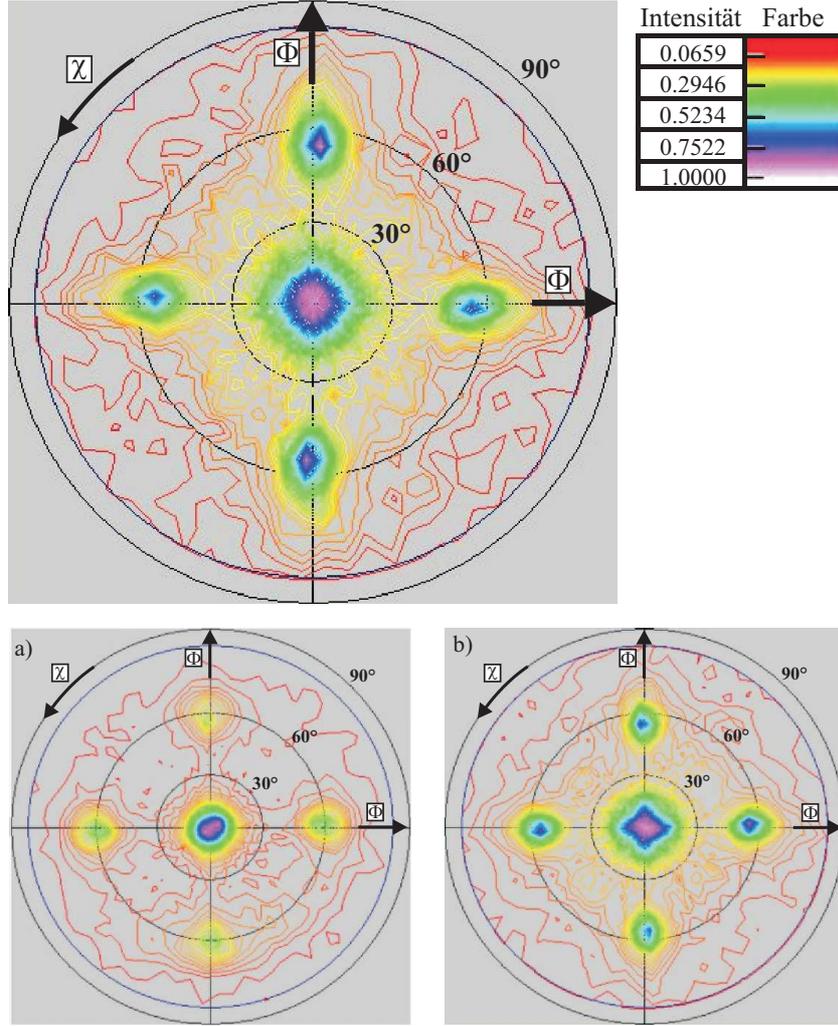


Abbildung A.4: Die Polfigur des  $(1\pm 1)$ -Reflexes von Bienenwachs in porösem Silizium zeigt ebenfalls eine vierzählige Symmetrie in  $\chi$ . Man beobachtet auch eine große  $\Phi$ -Breite der Reflexe. Darin ist Bienenwachs etwa vergleichbar mit dem langkettigen C50. a) Polfigur des  $(1\pm 1)$  von C30 in porösem Silizium b) Polfigur des  $(1\pm 1)$  von C50 in porösem Silizium (aus Abb. 2.17). Die Intensität ist auf das jeweilige Maximum normiert.

ten Alkane. Auch bei niedrigeren Temperaturen (unter Berücksichtigung der erniedrigten Übergangstemperaturen) wird der Bulk-Wert nicht erreicht. Ein Vergleich der Gitterverzerrung für Bulk und poröses Silizium ergibt den gleichen Wert von 0,133. Daraus kann man schlussfolgern, dass in allen drei Fällen die Anordnung innerhalb der Ebene durch ein rechtwinkliges Gitter beschrieben werden kann.

Bienenwachs	$K_L^{(1\pm 1)}$ (nm)	$K_L^{(20)}$ (nm)	$D$	$A$ ( $\text{\AA}^2$ )
Bulk	$51\pm 1$	$46\pm 2$	$0,1331\pm 0,0002$	$18,173\pm 0,003$
in pSi <sub>Reflexion</sub>	$16\pm 0,3$	$9,7\pm 0,5$	$0,132\pm 0,001$	$18,89\pm 0,02$
in pSi <sub>Transmission</sub>	$10\pm 0,5$	$10\pm 0,6$	$0,133\pm 0,001$	$18,85\pm 0,02$

Tabelle A.1: Kohärenzlängen verschiedener Bienenwachsreflexe sowie Gitterverzerrung  $D$  beziehungsweise Fläche  $A$  pro Molekül in der  $a$ - $b$ -Ebene bei 298 K: als Bulk und in porösem Silizium.



# Anhang B

## Dynamische Untersuchungen an stäbchenförmigen Molekülen in porösem Silizium

### B.1 Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie

Ein Neutron ist ein ungeladenes Spin- $\frac{1}{2}$ -Teilchen mit einer Masse  $m = 1,67 \cdot 10^{-27}$  kg. Die Wellenlänge thermischer Neutronen entspricht etwa den Atomabständen in Molekülen (bei etwa 300 K ist  $\lambda = 1,8 \text{ \AA}$ ).

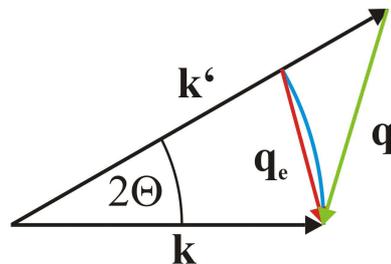


Abbildung B.1: *Streugeometrie der Neutronenmessungen im reziproken Raum nach Ref. [108]. Das Streudreieck setzt sich zusammen aus dem Wellenvektor des einfallenden Neutrons  $\mathbf{k}$  und dem Wellenvektor des gestreuten Neutrons  $\mathbf{k}'$ . Die Streuvektoren  $\mathbf{q}_e$  beziehungsweise  $\mathbf{q}$  sind, abgesehen von einem konstanten Faktor  $\hbar$ , gleich dem Impulsübertrag - erstgenannter im Fall einer elastischen Streuung, also ohne Energieübertrag und letzterer im Fall einer inelastischen Streuung am Beispiel eines Energiegewinns des Neutrons.  $2\Theta$  ist der Streuwinkel.*

In Neutronenstreuexperimenten wird gewöhnlich die Streuung als eine Funktion des Energie- und des Impulsübertrags gemessen. Neutronen-Spin-Echo-Spektroskopie (NSE), eine Flugzeittechnik, nutzt die Polarisation des Neutronenspins, um den Unterschied zwischen den Komponenten  $\mathbf{k}$  und  $\mathbf{k}'$  (siehe Abb. B.1), das heißt die Energieänderung, zu bestimmen. Die Messungen wurden am Forschungsreaktor in München (FRM II) durch-

geführt [108,109]. Mit NSE-Spektroskopie kann man geringe Geschwindigkeitsänderungen der Neutronen beim Streuprozess detektieren. Da die Geschwindigkeitsänderung der gestreuten Neutronen in ihrem Spin enthalten ist, ist sie in erster Ordnung unabhängig von ihrer Ausgangsgeschwindigkeit. Sie ist gleichbedeutend mit einer Energieänderung (das heißt der Differenz  $\mathbf{q}$  zwischen dem ursprünglichen Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und dem Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  nach dem Streuprozess). Die Relaxationen werden direkt im Zeitraum gemessen - man nimmt die Streufunktion  $S(q, t)$  auf. Die Auflösungskorrektur beinhaltet nur eine Division durch die Streufunktion zum Zeitpunkt  $t = 0$  s.

Vor und nach dem Streuprozess passiert der polarisierte Neutronenstrahl magnetische Felder identischer Stärke aber unterschiedlicher Richtung (die relevante Weglänge vor und hinter der Probe ist ebenfalls identisch). In der technischen Umsetzung am FRM II zeigen die Felder in die gleiche Richtung, aber der Neutronenspin wird um  $180^\circ$  in der Nähe der Probe gedreht. Im Fall eines elastischen Streuprozesses ist die Anzahl der Präzessionen des Neutronenspins vor und hinter der Probe gleich. Die Anzahl der Umdrehungen des Spins zweier unterschiedlicher Neutronen ist dagegen nicht erzwungenermaßen gleich. Am Ende der Flugstrecke wird die ursprüngliche Polarisation des Strahls wiederhergestellt.

Für den Fall einer inelastischen Streuung an der Probe ändert sich nach dem Streuprozess die Geschwindigkeit des Neutrons. Dadurch ändert sich auch die Anzahl der Umdrehungen während des zweiten Flugwegs. Man beobachtet einen Phasenwinkel  $\Phi$  bezogen auf die ursprüngliche Polarisation und eine Reduktion der Polarisation des Strahls. Dieser Verlust an Polarisation ist die Messgröße in der NSE-Spektroskopie. Daraus erhält man die Streufunktion  $S(q, t)$ . Die Dynamik der inkohärenten Streuung entspricht der Selbstkorrelation.

## **B.2 Neutronenstreuung an Hexatriacontan**

Nachdem kristalline Alkane und Alkohole in porösem Silizium, wie in den vorigen Abschnitten erörtert, eine starke Textur zeigen, stellt sich die Frage, ob die geometrische Beschränkung bereits in der flüssigen Phase Auswirkungen auf die Dynamik der Moleküle hat. Deswegen war die Selbstdiffusion von Hexatriacontan (C36) im Bulk und in porösem Silizium Inhalt einer Neutronenstudie. Es wurde eine Mischung aus vollständig deuteriertem und undeuteriertem C36 verwendet in einem Massenverhältnis von 2:1 - dadurch war im Vergleich zu reinem undeuteriertem C36 ein verbesserter Kontrast der Messungen zu erwarten. Für die Messungen in der Membran wurden freistehende Schichten porösen Siliziums verwendet mit einer Gesamtdicke von 1,9 mm. Der mittlere Porendurchmesser betrug nach einer kurzen Behandlung mit Wasserstoffperoxid und Flusssäure (siehe Abschnitt 1.4.1) etwa 11 nm.

C36	Temperatur (K)	D ( $\frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ )	$\eta$ (mPa · s)
Bulk	512	$1,28 \cdot 10^{-9} \pm 2 \cdot 10^{-11}$	$0,293 \pm 0,005$
	435	$5,89 \cdot 10^{-10} \pm 4 \cdot 10^{-12}$	$0,541 \pm 0,004$
	364	$1,87 \cdot 10^{-10} \pm 3 \cdot 10^{-12}$	$1,43 \pm 0,02$
pSi	512	$8,7 \cdot 10^{-10} \pm 4 \cdot 10^{-11}$	$0,43 \pm 0,01$
	435	$3,6 \cdot 10^{-10} \pm 2 \cdot 10^{-11}$	$0,89 \pm 0,05$
	364	$1,1 \cdot 10^{-10} \pm 4 \cdot 10^{-11}$	$2,4 \pm 0,2$

Tabelle B.1: Diffusionskoeffizienten  $D$  und Viskositäten  $\eta$  von C36 im Bulk und in porösem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mittels NSE-Spektroskopie wurden die Korrelationsfunktionen von C36 für vier  $q$ 's ( $0,05 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0,08 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0,11 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ ) bei drei verschiedenen Temperaturen (364 K, 435 K, 512 K) aufgenommen. Die Neutronenwellenlänge betrug  $8 \text{ \AA}$ . Die Messungen in porösem Silizium wurden hauptsächlich in der  $0^\circ$ -Position der Proben durchgeführt - der Impulsübertrag ist dabei senkrecht zur Porenlängsachse und ebenso zur Probennormalen. In der  $45^\circ$ -Position der Probe steht der  $q$ -Vektor im Winkel von  $45^\circ$  zur Porenlängsachse, das heißt es findet zu gleichen Teilen ein Impulsübertrag senkrecht und längs des Porenkanals statt.

Abb. B.2 zeigt exemplarisch für  $q = 0,1375 \text{ \AA}^{-1}$  einen Vergleich der aufgenommenen Korrelationsfunktionen im Bulk und in beschränkter Geometrie bei verschiedenen Temperaturen. Die Korrelationsfunktionen lassen sich in guter Übereinstimmung mittels eines einfachen exponentiellen Zerfalls anfitzen.

$$\frac{S(q, \tau)}{S(q, \tau = 0)} \propto \exp(-\beta \cdot \tau) \quad (\text{B.1})$$

Die „Zerfallskonstante“ dieser Fits wird als  $\beta$  bezeichnet, und es gilt  $\beta = D \cdot q^2$  [110].  $D$  ist hierbei der Diffusionskoeffizient.

C36 ist zu kurz, als dass für die Fits der Korrelationsfunktionen das Rouse-Modell verwendet werden müsste. Erst bei einer Kettenlänge von mehr als 100 C-Atomen ist dies angebracht [112].

In Abb. B.3 ist  $\beta$  als Funktion von  $q^2$  aufgetragen. Wie für translatorische Diffusion zu erwarten erhält man in dieser Auftragung Ursprungsgeraden mit temperaturabhängiger Steigung [110]. Letztere entspricht den jeweiligen Diffusionskoeffizienten, die für Bulk und poröses Silizium in Tab. B.1 zusammengestellt sind.

Die Diffusion ist sowohl im Bulk als auch in porösem Silizium abhängig von der Temperatur. Mit ansteigender Temperatur nimmt die Diffusionsrate zu. Vergleicht man die Werte, stellt man fest, dass die Diffusion der Moleküle in porösem Silizium aufgrund einer eingeschränkten Beweglichkeit erschwert wird [111].

Aus den Diffusionskoeffizienten kann man mit Hilfe der Stokes-Einstein-Beziehung aus Gl. B.2 die Viskosität berechnen (siehe Tab. B.1). Grundlage der Berechnungen war der

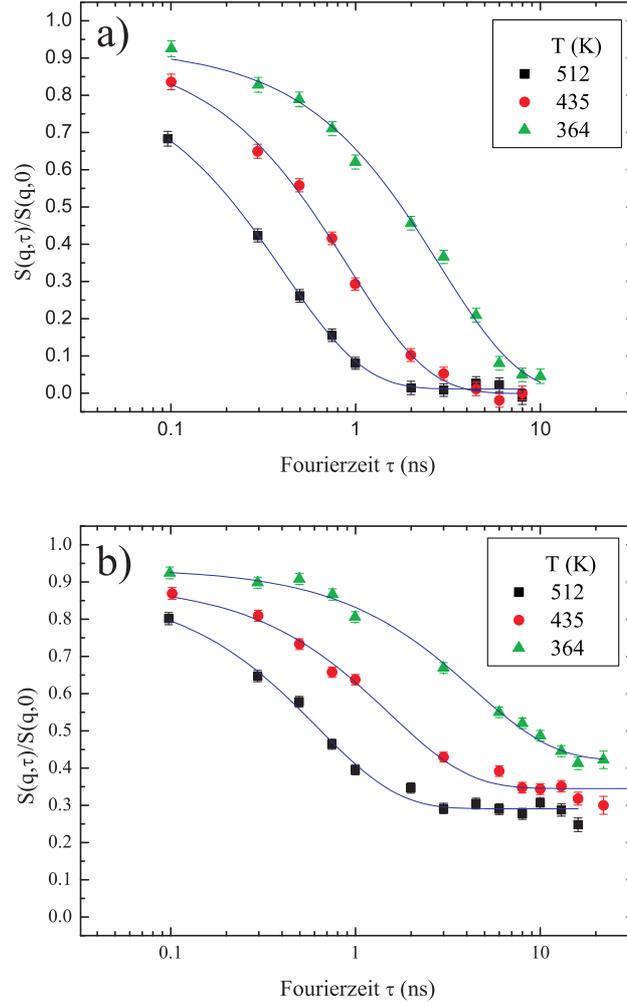


Abbildung B.2: Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktionen von C36. a) im Bulk und b) in porösem Silizium. Erwartungsgemäß erhöht sich die Diffusionsrate mit zunehmender Temperatur. Ebenso erniedrigt sie sich beim Übergang vom Bulk in beschränkte Geometrien [111].

für 372 K simulierte Gyrationradius von 0,922 nm aus Ref. [113].

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r} \quad (\text{B.2})$$

Zum Vergleich wurde die Viskosität für undeutertes C36 in der Kegelgeometrie mit einem Rheometer aufgenommen. Bei 363 K ergibt sich eine Viskosität  $\eta = 5,82 \pm 0,01 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . In Ref. [113] wurden auch die Selbstdiffusionskoeffizienten von C36 berechnet. Für 372 K ist für D folgender Wert angegeben  $5,12 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Daraus erhält man eine Viskosität  $\eta = 0,578 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ . Die aus den gemessenen Bulk-Daten errechnete Viskosität liegt zwischen diesen beiden Werten.

Die tatsächlich in Neutronenstreuexperimenten gemessenen Selbstdiffusionswerte sind im Bulk etwas geringer als die Werte in Ref. [113]. Allerdings liefert die Literatur keine Vergleichsdaten für die untersuchten Temperaturen.

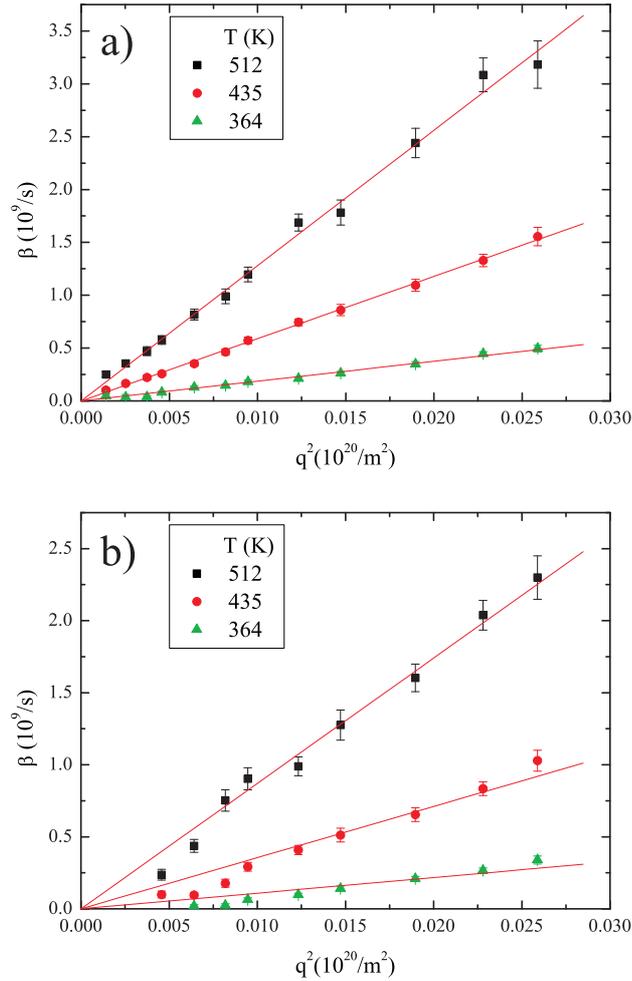


Abbildung B.3: Zerfallskonstanten von C36. a) im Bulk und b) in porösem Silizium jeweils bei verschiedenen Temperaturen. Erwartungsgemäß ist die Diffusionsrate bei höheren Temperaturen vergrößert und im Vergleich zwischen Bulk und in porösem Silizium in der beschränkten Geometrie verlangsamt.

Zusätzliche Messungen wurden bei 512 K für  $q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$  mit Impulsübertrag parallel und senkrecht zur Porenlängsachse durchgeführt. Tab. B.2 zeigt den Vergleich der Zerfallskonstanten für Bulk-C36 und Messungen in porösem Silizium mit Impulsübertrag senkrecht zur Porenachse beziehungsweise mit gleichen Anteilen parallel und senkrecht zur Porenachse. Die Statistik ist etwas schlechter, da nur vier Messpunkte zur Berechnung des letztgenannten Wertes zur Verfügung standen. Dennoch lässt sich eine klare Tendenz ableiten.

C36	$D \left( \frac{\text{m}^2}{\text{s}} \right)$	$\eta \text{ (mPa} \cdot \text{s)}$
Bulk	$1,28 \cdot 10^{-9} \pm 2 \cdot 10^{-11}$	$0,293 \pm 0,005$
$q_s$	$8,7 \cdot 10^{-10} \pm 4 \cdot 10^{-11}$	$0,43 \pm 0,01$
$q_s + q_p$	$1,03 \cdot 10^{-9} \pm 6 \cdot 10^{-11}$	$0,36 \pm 0,02$

Tabelle B.2: Diffusionskoeffizienten  $D$  und Viskositäten  $\eta$  von C36 im Bulk und in porösem Silizium bei 512 K.

Die Messungen mit unterschiedlicher Orientierung des porösen Siliziums wurden weit im flüssigen Regime durchgeführt. Obwohl C36 ein stäbchenförmiges Molekül ist, haben Simulationen der Molekulardynamik in der Flüssigkeit ergeben, dass die Diffusion der Alkane isotrop ist, obwohl die n-Alkane vergleichbarer Länge hauptsächlich in gestreckter Konformation vorliegen [35, 36]. (Allerdings wurden diese Ergebnisse noch nicht experimentell bestätigt [36].) Dadurch sollten die Diffusionskoeffizienten für Messungen in der 0°-Position und der 45°-Position der Probe vergleichbar sein. Jedoch zeigen die Ergebnisse, dass die anisotrope geometrische Beschränkung die Diffusion beeinflusst - entlang der Porenachse ist sie begünstigt.

Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, da Simulationen von Cui an Wassermolekülen ergeben, dass in zylindrischen Poren die Diffusion senkrecht der Porenachse begünstigt ist [111]. Er begründet dies damit, dass Teilchen, die sich entlang der Porenachse bewegen, ihre dort sitzenden Nachbarn verdrängen, wodurch diese senkrecht zur Porenachse ausweichen müssen. Allerdings beschränken die Porenwände diese Bewegung. Bewegt sich das Teilchen dagegen senkrecht zur Porenachse, müssen die benachbarten Moleküle entlang der Porenachse ausweichen. In dieser Richtung ist das System unbeschränkt. Er errechnet in letzterem Fall ähnliche Diffusionsraten wie im Bulk.

Unterschiedliche Diffusionskoeffizienten entlang und senkrecht der Porenachse sind also in den C36-Messungen nicht verwunderlich. Nichtsdestotrotz verhält sich C36 nicht wie für Wasser simuliert sondern konträr. Möglicherweise wirkt sich die geometrische Beschränkung anders auf stäbchenförmige Moleküle aus als auf kugelförmige Wassermoleküle. Zudem sind die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander nicht vergleichbar. Im Wasser dominieren Wasserstoffbrücken, im Alkan Van-der-Waals-Wechselwirkungen, obwohl das vermutlich keine Konsequenzen für die Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von der Probenorientierung mit sich bringt. Ein wichtiger Punkt könnte sein, dass in der Simulation von perfekt zylindrischen Poren mit glatten Wänden ausgegangen wird. Poröses Silizium zeichnet sich dagegen durch eine erhebliche Oberflächenrauigkeit mit zusätzlichen Vertiefungen und Nischen aus (siehe Abschnitt 1.4.1). Möglicherweise erschwert dies das Ausweichen der Moleküle, gerade im Randbereich, entlang der Porenachse und erleichtert im Gegenzug das Ausweichen senkrecht dazu. Zusätzliche, hier nicht gezeigte Messungen an Polyethylenoxid in porösem Silizium (allerdings mit chemisch oxidierte Oberfläche), bestätigen die Beobachtungen für C36. Auch hier ist die Diffusion entlang der Porenachse begünstigt.

# Anhang C

## Experimenteller Aufbau der Röntgenmessungen

Die folgenden Abbildungen zeigen Fotos des hauptsächlich verwendeten Röntgenaufbaus. Abb. C.1 und C.2 präsentieren den bereits in Ref. [1] beschriebenen Messaufbau. Diese Geometrie erlaubt Messungen mit Impulsübertrag parallel und senkrecht zur Probennormalen.

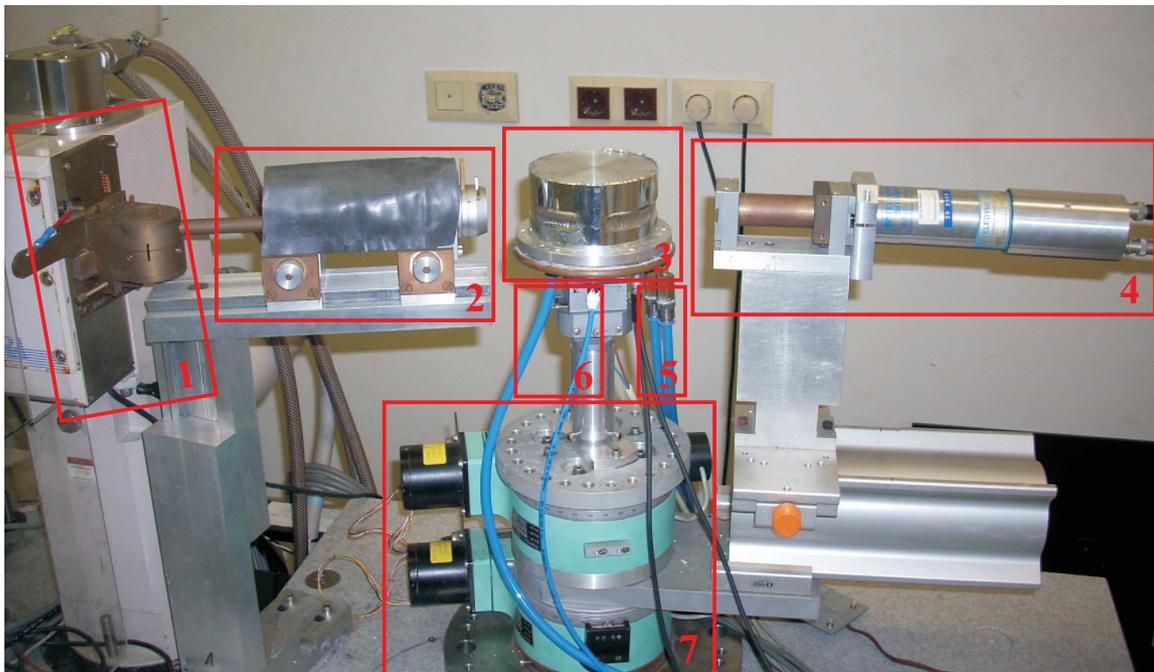


Abbildung C.1: Aufbau für Messungen in Reflexion und Transmission: 1 Graphitmonochromator, 2 Primärseitige Strahlführung mit Blendensystem, 3 Probenteller mit evakuierbarem Aluminiumtopf mit Mylarfenstern, 4 Detektorblenden, Einzeldetektor und Vorverstärker, 5 Anschlüsse Wasserkühlung, 6 Pumpanschlüsse Isoliervakuum und Probenzelle, 7 Zweikreisgoniometer mit Schrittmotoren zur Proben- und Detektorpositionierung.

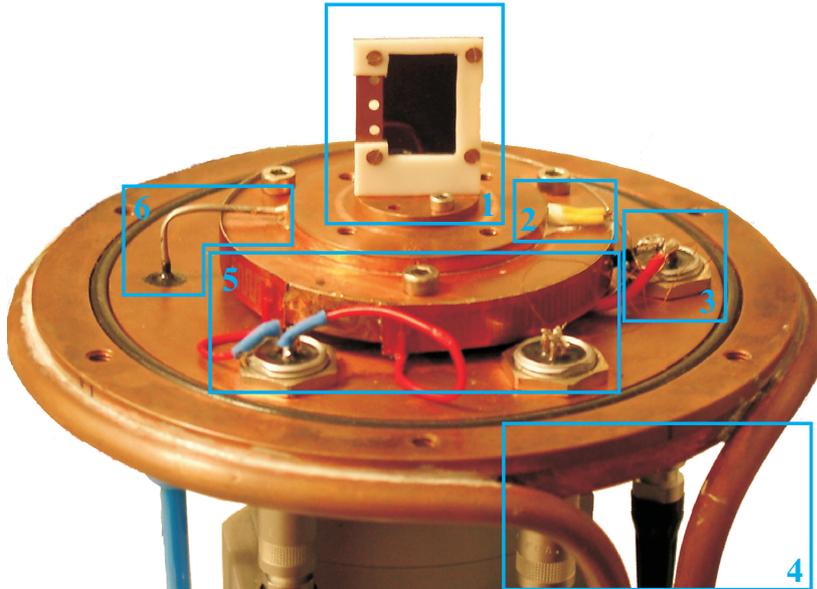


Abbildung C.2: Probenhalter für Messungen in Reflexion und Transmission: 1 Probenhalter aus Kupfer mit Teflonrahmen zum Fixieren der Si-Probe (schwarze Schicht), 2 Pt100-Tempersensoren, 3 Anschlüsse Peltierelement zum Kühlen, 4 Zufuhr/Ablauf Wasserkühlung, 5 Heizfolie zum Temperieren der Probe, 6 Kapillare zum Evakuieren der Probenzelle.

Abb. C.3 und C.4 zeigen den Messaufbau für füllgradabhängige Tieftemperaturmessungen. Die dreieckige Probenzelle ist auf den Kaltfinger eines Heliumkryostaten montiert und erlaubt Messungen bis 50 K. Nicht gezeigt ist das Gasverteilungssystem mit Baratron, das die Einstellung verschiedener Füllgrade in der Probenzelle ermöglicht.

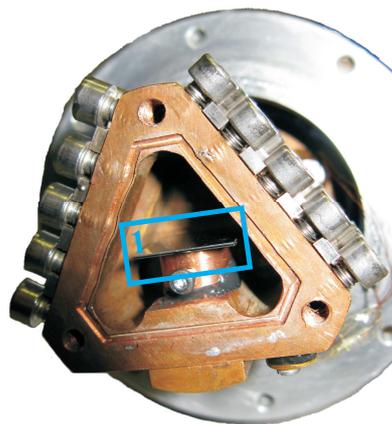


Abbildung C.3: Probenzelle für füllgradabhängige Tieftemperaturmessungen: 1 Siliziumprobe. Die nicht abgelöste Schicht ist auf einen Aluminiumstempel aufgeklebt und wird durch die kleine Imbusschraube in der Kupferhalterung fixiert.

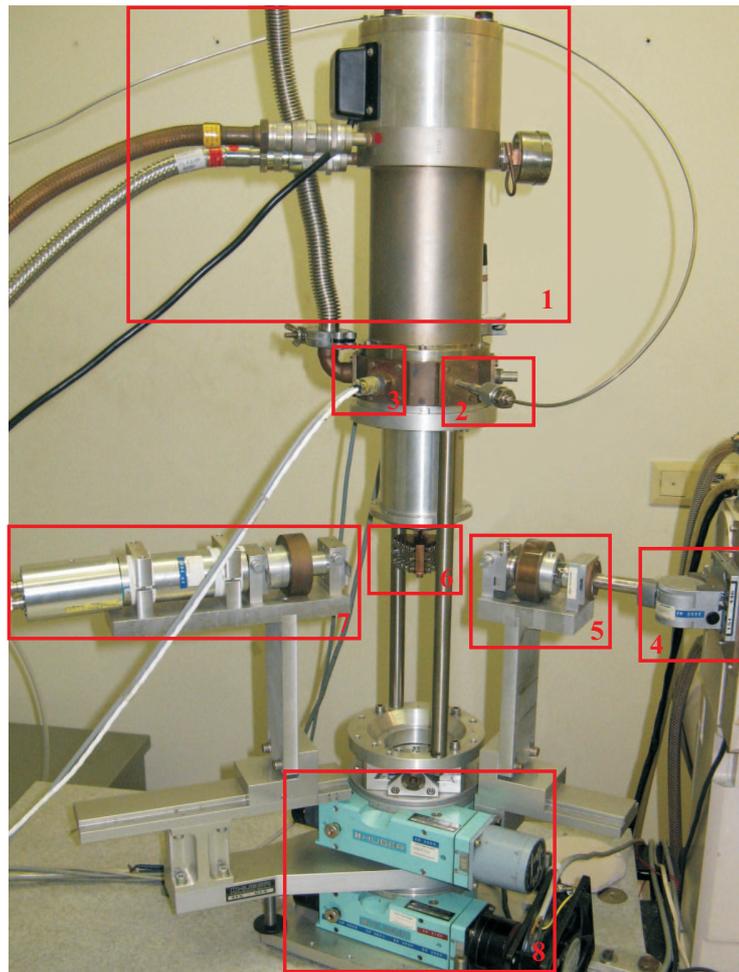


Abbildung C.4: Messaufbau für füllgradabhängige Tieftemperaturmessungen: 1 Kryostat mit Heliumanschlüssen, 2 Kapillare zum Evakuieren der Probenzelle, 3 Anschlüsse Temperatursensor und Kapillarheizung, 4 Graphitmonochromator, 5 Primärseitige Strahlführung mit Blendensystem, 6 Dreieckige Probenzelle mit Berylliumfenstern, 7 Detektorblenden, Einzeldetektor und Vorverstärker, 8 Zweikreisgoniometer mit Schrittmotoren.



# Anhang D

## Daten der untersuchten Porenkondensate

Herstellerangaben zu den als Porenkondensate untersuchten Chemikalien:

- Ethanol ( $\geq 99,8\%$ ): Riedel-de Haën
- 1-Heptadecanol ( $\geq 97\%$ ): Fluka
- 1-Hexadecanol (98 %): Alfa Aesar
- n-Hexane (99+ %): Aldrich
- 1-Heptadecane ( $\geq 98\%$ ): Fluka
- 1-Nonadecanol (99 %): Aldrich
- n-Pentacosane (99 %): Alfa Aesar
- n-Triacontane ( $\geq 98\%$ ): Fluka
- n-Tetracontane (97 %): Alfa Aesar
- n-Pentacontane ( $\geq 97\%$ ): Fluka
- Bienenwachs (100 %): Firma Huber
- 8CB ( $\geq 99\%$ ): Synthon Chemicals

Die Chemikalien wurden ohne weitere Behandlung in der vom Hersteller gelieferten Form verwendet.

Tab. D.1 listet die Phasenübergangstemperaturen der langkettigen Bulk-Alkane nach Ref. [37, 71–73] auf:

N-Alkan	$T_{f/m}^{\text{Bulk}}$	$T_{\text{RIV/RIII}}^{\text{Bulk}}$	$T_{\text{RIII/C}}^{\text{Bulk}}$
C30	338,65 K	337,55 K	335,25 K
C40	$354,1 \pm 0,8$ K		
C50	$365,3 \pm 1,5$ K		

Tabelle D.1: *Phasenübergangstemperaturen der langkettigen Bulk-Alkane nach Ref. [37, 71–73]*

# Veröffentlichungen im Rahmen dieser Arbeit

**A. Henschel**, P. Huber and K. Knorr, *Crystallization of medium length 1-alcohols in mesoporous silicon: An X-ray diffraction study*, Phys. Rev. E **77**, 042602 (2008).

R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, W. Beziel, M. Guendouz, L. Noirez, **A. Henschel** and P. Huber, *Rich polymorphism of a rod-like liquid crystal (8CB) confined in two types of unidirectional nanopores*, Eur. Phys. J. E **26**, 261 (2008).

**A. Henschel**, T. Hofmann, P. Kumar, K. Knorr and P. Huber, *Preferred orientation of n-hexane crystallized in silicon nanochannels: A combined x-ray diffraction and sorption isotherm study*, Phys. Rev. E **79**, 032601 (2009).

R. Berwanger, **A. Henschel**, K. Knorr, P. Huber and R. Pelster, *Phase transitions and molecular dynamics of n-hexadecanol confined in silicon nanochannels*, Phys. Rev. B **79**, 125442 (2009).

**A. Henschel**, K. Knorr and P. Huber, *The glass former ethanol confined in mesoporous silicon*, Manuskript.



# Literaturverzeichnis

- [1] A. Henschel, *Röntgendiffraktionsstudien an komplexen Molekülen in mesoporösem Silizium*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2006.
- [2] P. Huber, *Aufbau und Erprobung eines Pulverdiffraktometers*, Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1994.
- [3] D. Wallacher, N. Künzer, D. Kovalev, N. Knorr and K. Knorr, Phys. Rev. Lett. **92**, 195704 (2004).
- [4] R. Valiullin, S. Naumov, P. Galvosas, J. Kärger and P. A. Monson, J. Magn. Reson. Imaging **25**, 481 (2007).
- [5] D. Wallacher, *Porenkondensierte Materie in der Nähe des Fest-Flüssig-Dampf-Tripelpunktes*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 2005.
- [6] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol and T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. **57**, 603 (1985).
- [7] P. Huber and K. Knorr, Phys. Rev. B **60**, 12657 (1999).
- [8] S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- [9] W. F. Saam and M. W. Cole, Phys. Rev. B **11**, 1086 (1975).
- [10] E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, J. Am. Chem. Soc. **73**, 373 (1951).
- [11] H. K. Christenson, J. Phys.: Condens. Matter **13**, R95 (2001).
- [12] D. Wallacher, P. Huber and K. Knorr, J. Low. Temp. Phys. **122**, 313 (2001).
- [13] V. Lehmann and U. Gösele, Appl. Phys. Lett. **58**, 856 (1991).
- [14] V. Lehmann, R. Stengl and A. Luigart, Mater. Sci. Eng. B **69-70**, 11 (2000).
- [15] X. G. Zhang, J. Electrochem. Soc. **151**, C69 (2004).
- [16] P. Kumar, T. Hofmann, K. Knorr, P. Huber, P. Scheib and P. Lemmens, J. Appl. Phys. **103**, 024303 (2008).

- [17] P.-G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford (1993).
- [18] G. Ungar and X. Zeng, *Chem. Rev.* **101**, 4147 (2001).
- [19] E. S. Domalski and E. D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, (1996).
- [20] I. M. Dawson, *Proc. R. Soc. (London) A* **214**, 72 (1952).
- [21] P. J. Flory and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3548 (1963).
- [22] T. Yamanobe, T. Sorita, T. Komoto, I. Ando and H. Sato, *J. Mol. Struct.* **131**, 267 (1985).
- [23] M. Maroncelli, S. P. Qi, H. L. Strauss and R. G. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237 (1982).
- [24] G. Ungar and A. Keller, *Colloid Polym. Sci.* **257**, 90 (1979).
- [25] M. G. Broadhurst, *J. Res. Nat. Bur. Stds.* **66A**, 241 (1962).
- [26] R. D. Heyding, K. E. Russell and T. L. Varty, *Powder Diffraction* **5** (2), 93 (1990).
- [27] S. C. Nyburg and J. A. Potworowski, *Acta Cryst.* **B29**, 347 (1973).
- [28] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar and V. Ruffier-Meray, *J. Chem. Eng. Data* **47**, 115 (2002).
- [29] A. Müller and K. Lonsdale, *Acta Cryst.* **1**, 129 (1948).
- [30] S. C. Nyburg and H. Lüth, *Acta Cryst.* **B28**, 2992 (1972).
- [31] H. M. M. Shearer and V. Vand, *Acta Cryst.* **9**, 379 (1956).
- [32] A. E. Smith, *J. Chem. Phys.* **21**, 2229 (1953).
- [33] P. W. Teare, *Acta Cryst.* **12**, 294 (1959).
- [34] A. I. Kitaigorodsky, *Molecular Crystals and Molecules*, Academic Press New York and London (1973).
- [35] Y. Zhang, R. M. Venable and R. W. Pastor, *J. Chem. Phys.* **100**, 2652 (1996).
- [36] T. Unruh, C. Smuda, S. Busch, J. Neuhaus and W. Petry, *J. Chem. Phys.* **129**, 121106 (2008).
- [37] E. B. Sirota, H. E. King Jr., D. M. Singer and H. H. Shao, *J. Chem. Phys.* **98** (7), 5809 (1993).
- [38] P. Huber, D. Wallacher, J. Albers and K. Knorr, *Europhys. Lett.* **65** (3), 351 (2004).

- [39] N. Norman and H. Mathisen, *Acta Chem. Scandinavica* **15**, 1755 (1961).
- [40] J. Doucet, I. Denicolo and A. Craievich, *J. Chem. Phys.* **75**, 1523 (1981).
- [41] J. Doucet, I. Denicolo, A. Craievich and A. Collet, *J. Chem. Phys.* **75**, 5125 (1981).
- [42] E. B. Sirota and X. Z. Wu, *J. Chem. Phys.* **105**, 7763 (1996).
- [43] B. Ewen, G. R. Strobl and D. Richter, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **69**, 19 (1980).
- [44] G. S. Smith, E. B. Sirota, C. R. Safinya and N. A. Clark, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 813 (1988).
- [45] L. Ventolà, M. Ramírez, T. Calvet, X. Solans, M. A. Cuevas-Diarte, P. Negrier, D. Mondieig, J. C. van Miltenburg and H. A. J. Oonk, *Chem. Mater.* **14**, 508-517 (2002).
- [46] A. Leadbetter, J. Durrant and M. Rugman, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **34**, 231 (1977).
- [47] C. Fehr, P. Dieudonné, J. L. Sauvajol and E. Anglaret, *Phys. Rev. E* **67**, 061706 (2003).
- [48] M. Kuribayashi and K. Hori, *Acta Cryst.* **C54**, 1475 (1998).
- [49] P. W. Bridgman, *Proc. Am. Acad. Arts Sci.* **60**, 306 (1925).
- [50] C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan and M. G. Sliwinska-Bartkowiak, *J. Phys. Condens. Mat.* **18**, R15 (2006).
- [51] K. Knorr, P. Huber and D. Wallacher, *Z. Phys. Chem.* **222**, 257 (2008).
- [52] S. Naumov, A. Khokhlov, R. Valiullin, J. Kärger and P. A. Monson, *Phys. Rev. E* **78**, 060601 (2008).
- [53] C. Schaefer, T. Hofmann, D. Wallacher, P. Huber and K. Knorr, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 175701 (2008).
- [54] V. P. Soprunyuk, D. Wallacher, P. Huber, K. Knorr and A. V. Kityk, *Phys. Rev. B* **67**, 144105 (2003).
- [55] A. March, *Z. Kristallogr.* **81**, 19 (1932).
- [56] W. A. Dollase, *J. Appl. Cryst.* **19**, 267 (1986).
- [57] W. Kraus and G. Nolze, *J. Appl. Cryst.* **29**, 301 (1996).
- [58] A. V. Kityk, K. Knorr and P. Huber, *Liquid n-hexane condensed in silica nanochannels: A combined optical birefringence and sorption isotherm study*, Manuskript.

- [59] P. Huber, V. Soprunyuk and K. Knorr, Phys. Rev. E **74**, 031610 (2006).
- [60] R. Montenegro and K. Landfester, Langmuir **19**, 5996 (2003).
- [61] B. Xie, H. Shi, S. Jiang, Y. Zhao, C. C. Han, D. Xu and D. Wang, J. Phys. Chem. B **110**, 14279 (2006).
- [62] M. Okazaki, K. Toriyama and S. Anandan, Chem. Phys. Lett. **401**, 363 (2005).
- [63] R. Zaleski and J. Goworek, Mater. Sci. Forum **607**, 180 (2009).
- [64] A. Henschel, T. Hofmann, P. Huber and K. Knorr, Phys. Rev. E **75**, 021607 (2007).
- [65] K. Knorr, D. Wallacher, P. Huber, V. Soprunyuk and R. Ackermann, Eur. Phys. J. E **12**, 51 (2003).
- [66] P. A. Palibin and A. I. Froiman, Z. Kristallogr. **85**, 322 (1933).
- [67] K. H. Storcks, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1753 (1938).
- [68] A. Keller, Philos. Mag. **2**, 1171 (1957).
- [69] S. Z. D. Cheng and B. Lotz, Polymer **46**, 8662 (2005).
- [70] M. Steinhart, P. Göring, H. Dernaika, M. Prabhakaran, U. Gösele, E. Hempel and T. Thurn-Albrecht, Phys. Rev. Lett. **97**, 027801 (2006).
- [71] A. A. Schaerer, C. J. Busso, A. E. Smith and L. B. Skinner, J. Am. Chem. Soc. **77**, 2017 (1955).
- [72] W. M. Mazee, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas **67**, 197 (1948).
- [73] W. H. Carothers, J. W. Hill, J. E. Kirby and R. A. Jacobson, J. Am. Chem. Soc. **52**, 5279 (1930).
- [74] E. Kotel'nikova and S. Filatov, Leningrad University, SSSR, Private Communication (1985).
- [75] K. Morishige and K. Kawano, J. Chem. Phys. **112**, 11023 (2000).
- [76] A. Srinivasan, F. J. Bermejo, A. de Andres, J. Dawidowski, J. Zuniga and A. Criado, Phys. Rev. B **53**, 8172 (1996).
- [77] P.-G. Jönsson, Acta Cryst. B **32**, 232 (1976).
- [78] S. Vieira, M. A. Ramos, Q. W. Zou and C. Ralon, Phase Transitions **64**, 87 (1997).
- [79] O. Haida, H. Suga and S. Seki, J. Chem. Thermodynamics **9**, 1133 (1977).

- 
- [80] U. T. Höchli, K. Knorr and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
- [81] D. Wallacher and K. Knorr, *Phys. Rev. B* **63**, 104202 (2001).
- [82] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover Publications Inc. New York (1994).
- [83] R. Fayos, F. J. Bermejo, J. Dawidowski, H. E. Fischer and M. A. Gonzalez, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3823 (1996).
- [84] A. V. Kityk and K. Knorr, *Phys. Rev. B* **78**, 033401 (2008).
- [85] A. Khokhlov, R. Valiullin, J. Kärger, F. Steinbach and A. Feldhoff, *New J. Phys.* **9**, 272 (2007).
- [86] J.-Y. Park and G.B. McKenna *Phys. Rev. B* **61**, 6667 (2000).
- [87] P. Scheidler, W. Kob and K. Binder, *Europhys. Lett.* **59**, 701 (2002).
- [88] P. Huber, D. Wallacher and K. Knorr, *Phys. Rev. B* **60**, 12666 (1999).
- [89] P. Huber, *Struktur und Thermodynamik von Kondensaten in poröser Glasmatrix*, Dissertation, Universität des Saarlandes, Saarbrücken, 1998.
- [90] S. Abrahamsson, G. Larsson and E. von Sydow, *Acta Cryst.* **13**, 770 (1960).
- [91] T. Yamamoto, K. Nozaki and T. Hara, *J. Chem. Phys.* **92**, 631-641 (1990).
- [92] R. Berwanger, A. Henschel, K. Knorr, P. Huber and R. Pelster, *Phys. Rev. B* **79**, 125442 (2009).
- [93] T. Bellini, L. Radzihovsky, J. Toner and N. A. Clark, *Science* **294**, 1074 (2001).
- [94] H. Stark, *Phys. Rev. E* **66**, 032701 (2002).
- [95] A. V. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort and P. Huber, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 187801 (2008).
- [96] C. Fehr, P. Dieudonné, J. Primera, T. Woignier, J.-L. Sauvajol and E. Anglaret, *Eur. Phys. J. E* **12**, S13 (2003).
- [97] M. Guendouz, N. Pedrono, R. Etesse, P. Joubert, J.-F. Bardeau, A. Bulou and M. Kloul, *Phys. Status Solidi A* **197**, 414 (2003).
- [98] R. Guégan, D. Morineau, C. Loverdo, W. Béziel and M. Guendouz, *Phys. Rev. E* **73**, 11707 (2006).

- [99] R. Guégan, D. Morineau, R. Lefort, W. Beziel, M. Guendouz, L. Noirez, A. Henschel and P. Huber, *Eur. Phys. J. E* **26**, 261 (2008).
- [100] P. S. Clegg, R. J. Birgenau, S. Park, C. W. Garland, G. S. Iannacchione, R. L. Leheny and M. E. Neubert, *Phys. Rev. E* **68**, 031706 (2003).
- [101] D. Liang, M. A. Borthwick and R. L. Leheny, *J. Phys.:Condens. Matter* **16**, S1989 (2004).
- [102] M. Perrot, J.-M. De Zen and W. G. Rothschild, *J. Raman Spectro.* **23**, 633 (1992).
- [103] A. V. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort and P. Huber, *Molecular ordering of 12CB in tubular silica and alumina nanochannels: An optical birefringence study*, Manuskript.
- [104] N. E. Chayen, E. Saridakis and R. P. Sear, *Proc. Nat. Acad. Sc.* **103**, 597 (2006).
- [105] D. Frenkl, *Nature* **443**, 641 (2006).
- [106] A. J. Page and R. P. Sear, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 065701 (2006).
- [107] Roempp Chemielexikon, 9. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart - New York, 1995.
- [108] T. Brueckel, G. Heger, D. Richter and R. Zorn, *Neutron Scattering*, Forschungszentrum Juelich, 2008.
- [109] O. Holderer, M. Monkenbusch, R. Schaezler, H. Kleines, W. Westerhausen and D. Richter, *Meas. Sci. Technol.* **19**, 034022 (2008).
- [110] D. Richter, M. Monkenbusch, A. Arbe and J. Colmenero, *Adv. Polym. Sci.* **174**, 1 (2005).
- [111] S. T. Cui, *J. Chem. Phys.* **123**, 054706 (2005).
- [112] M. Mondello, G. S. Grest, E. B. Webb III and P. Peczak, *J. Chem. Phys.* **109**, 798 (1998).
- [113] G. H. Goo, G. Sung, S. H. Lee and T. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **23**, 1595 (2002).

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Streugeometrie der Röntgenmessungen . . . . .	5
1.2	Sorptionsisotherme von Stickstoff in porösem Silizium . . . . .	6
1.3	TEM-Aufnahme von porösem Silizium . . . . .	10
1.4	Oberflächenreaktion während des Silanisierens von Silikat . . . . .	11
1.5	Aufnahme des Kontaktwinkels von Wasser auf oberflächenmodifiziertem porösem Silizium . . . . .	12
1.6	Konformationen eines n-Alkans . . . . .	13
1.7	Seitenansicht der orthorhombischen und monoklinen Phase eines n-Alkans .	14
1.8	Inplane-Ordnung der Alkanmoleküle in verschiedenen Rotatorphasen . . .	15
1.9	Mesophasen des Flüssigkristalls 8CB . . . . .	19
1.10	Molekülstruktur und kristallines Gitter von 8CB . . . . .	19
2.1	Orientierung der triklinen Hexaneinheit zelle in Siliziumnanokanälen . . . .	22
2.2	Volumetrische Sorptionsisotherme von Hexan in porösem Silizium . . . . .	23
2.3	Diffraktogramme von Hexan beim Füllgrad $f = 0,61$ . . . . .	24
2.4	Vergleich der Diffraktogramme aller Füllgrade bei tiefer Temperatur . . . .	25
2.5	Füllgradabhängigkeit der Übergangstemperaturen von Hexan in porösem Silizium . . . . .	26
2.6	Anordnung der Parzellen flüssigen Hexans in Abhängigkeit vom Füllgrad .	26
2.7	Darstellung des Texturparameters $r$ als Funktion des Füllgrads . . . . .	27
2.8	Radialscans an C17 in porösem Silizium als Beleg der Textur des Poren- kondensats . . . . .	29
2.9	$\chi$ -Scan an kristallinem C25 in porösem Silizium . . . . .	30
2.10	Reflexe des Alkangitters in porösem Silizium im reziproken Raum . . . . .	31
2.11	Rocking-Scans an C17 zur Verifizierung der Textur . . . . .	33
2.12	Wachstumsselektion der Kristallisation der Alkane im Porenlängsschnitt . .	34
2.13	Schematische Darstellung der Kristallisation der mittellangen n-Alkane im Porenquerschnitt . . . . .	35
2.14	Vergleich der Beugungsbilder der $q_p$ -Scans verschiedener n-Alkane . . . . .	36
2.15	Radialscan an C30 mit $\Phi = 90^\circ$ in porösem Silizium . . . . .	37
2.16	$\Phi$ -Rocking-Scans an C30 in porösem Silizium . . . . .	38

---

2.17	Polfiguren des $(1\pm 1)$ -Reflexes verschiedener n-Alkane in porösem Silizium . . . . .	39
2.18	Radialscans der Inplane-Reflexe für verschiedene $\Phi$ . . . . .	40
2.19	Gitterverzerrung verschiedener Alkane in porösem Silizium . . . . .	42
2.20	Kohärenzlänge des $(20)$ -Reflexes in Abhängigkeit von der Kettenlänge . . . . .	43
2.21	Phasendiagramm des Kühlzyklus der untersuchten n-Alkane in porösem Silizium . . . . .	44
2.22	Vergleich der $q_p$ - und $q_s$ -Scans von C17 in porösem Silizium mit größerem Porendurchmesser . . . . .	45
2.23	Temperaturabhängigkeit der Kohärenzlänge verschiedener Reflexe von C17 in Poren mit größerem Durchmesser . . . . .	46
3.1	Phasendiagramm von Bulk-Ethanol . . . . .	48
3.2	Volumetrische Sorptionsisotherme von Ethanol . . . . .	49
3.3	Diffraktogramme des amorphen Zustands des Porenkondensats . . . . .	51
3.4	Diffraktogramme des Orientierungsglases und der monoklinen Phase . . . . .	52
3.5	Bragg-Intensitäten charakteristischer Ethanol-Reflexe . . . . .	53
3.6	Radialscans der Inplane-Reflexe von C17OH mit $\Phi = 0^\circ$ in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	56
3.7	Radialscans der Inplane-Reflexe von C16OH und C19OH . . . . .	57
3.8	Phasenübergangstemperaturen der untersuchten 1-Alkohole in porösem Silizium . . . . .	58
3.9	$q_s$ -Scan an C16OH bei ausgewählten Temperaturen . . . . .	59
3.10	Polfigur des $(20)$ -Reflexes von C19OH . . . . .	60
3.11	$\Phi$ -Rocking-Scans an C17OH . . . . .	60
3.12	$q_s$ -Scan an C16OH in porösem Silizium mit größerem Porendurchmesser . . . . .	62
3.13	$q_p$ -Scans an C17OH beim Heizen in verschieden oberflächenmodifiziertem porösem Silizium . . . . .	64
3.14	Phasenübergangstemperaturen von C17OH in Abhängigkeit von der Matrixoberfläche . . . . .	65
3.15	Kohärenzlänge des $(1\pm 1)$ -Reflexes von C17OH in Abhängigkeit von der Matrixoberfläche . . . . .	66
4.1	Diffraktogramme der verschiedenen Phasen von 8CB in 30 nm-Poren . . . . .	69
4.2	Integrierte Bragg-Intensität charakteristischer Reflexe von 8CB in 30 nm-Poren . . . . .	70
4.3	Vergleich des smektischen Reflexes von 8CB in unterschiedlich großen Poren . . . . .	72
4.4	Integrierte Bragg-Intensität von 8CB in 8 nm-Poren . . . . .	73
4.5	Tiefemperaturstruktur von 8CB in 8 nm-Poren mit Impulsübertrag parallel und senkrecht zur Porenachse . . . . .	74
4.6	Texturierung von 8CB in porösem Silizium . . . . .	75

---

4.7	Ausblick zur Proteinkristallisation . . . . .	78
A.1	Beugungsbild von Bulk-Bienenwachs . . . . .	80
A.2	Diffraktogramme von Bienenwachs in porösem Silizium . . . . .	81
A.3	Vergleich der Packungsdichte der langkettigen n-Alkane und des Bienenwaxes . . . . .	82
A.4	Polfigur von Bienenwachs in porösem Silizium . . . . .	83
B.1	Streugeometrie der Neutronenmessungen im reziproken Raum . . . . .	85
B.2	Temperaturabhängigkeit der Korrelationsfunktionen von C36 im Bulk und in porösem Silizium . . . . .	88
B.3	Zerfallskonstanten von C36 im Bulk und in porösem Silizium bei verschiedenen Temperaturen . . . . .	89
C.1	Aufbau für Röntgenmessungen in Reflexion und Transmission . . . . .	91
C.2	Probenteller für Messungen in Reflexion und Transmission . . . . .	92
C.3	Probenzelle für füllgradabhängige Tieftemperaturmessungen . . . . .	92
C.4	Messaufbau für füllgradabhängige Tieftemperaturmessungen . . . . .	93



# Tabellenverzeichnis

1.1	Probenparameter unterschiedlich oberflächenmodifizierter Siliziumproben .	11
1.2	Gitterverzerrungsparameter verschiedener Alkankristallstrukturen . . . . .	17
2.1	Phasenübergangstemperaturen langkettiger n-Alkane . . . . .	43
3.1	Gitterparameter von C16OH im Bulk und in beschränkter Geometrie . . .	58
A.1	Vergleich der Kohärenzlängen verschiedener Bienenwachsreflexe . . . . .	83
B.1	Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten und der Viskosität von C36 . . . . .	87
B.2	Diffusionskoeffizienten und Viskosität von C36 im Bulk und für verschie- dene Probenorientierungen . . . . .	89
D.1	Phasenübergangstemperaturen langkettiger Bulk Alkane . . . . .	96



# Danksagung

Großer Dank gilt Herrn Priv.-Doz. Dr. Patrick Huber und Herrn Prof. Klaus Knorr für das interessante Thema sowie die anregenden Gespräche und Diskussionen, die erheblich zum Zustandekommen der vorliegenden Arbeit beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Volker Schön, Simon Grüner, René Berwanger, Matthias Wolff, Christof Schäfer und Dr. Tommy Hofmann für die interessanten Diskussionen und die kurzweilige Zeit.

Den Mitgliedern der Arbeitsgruppen Huber und Wagner danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre. Allen Mitwirkenden des Gemeinschaftsprojekts zur Untersuchung der Energie- und Impulserhaltung sei an dieser Stelle zusätzlich gedankt.

Dank gilt den beiden Sekretärinnen Frau E. Huschens und Frau E. Treib sowie Frau K. Kretsch, deren Engagement und Organisationstalent erheblich zum Wohl der Arbeitsgruppe beitragen. Ebenso danken möchte ich dem Techniker, Herrn R. Kiefer, der Werkstatt unter Leitung von Herrn M. Schmidt und den Elektronikern Herrn J. Hoppe und Herrn S. Loew, die mich bei Reparatur- und Umbauarbeiten an der Messapparatur unterstützten.

Danke auch an Peter Leibenguth aus der Arbeitsgruppe Mücklich für die Aufnahme der Polfiguren sowie an Jörg Schmauch aus der Arbeitsgruppe Birringer für die Aufnahme der REM- und TEM-Bilder.

Zudem möchte ich allen danken, die mich privat während der letzten Jahre begleitet und unterstützt haben - insbesondere Andrea Kihm, die mit Freude diese Arbeit Korrektur gelesen hat.

Der größte Dank gebührt meiner Familie, deren volle Unterstützung mein Studium und auch diese Arbeit erst ermöglicht hat.



## **Erklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet. Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 25. Juni 2009

---

Anke Henschel