

Michael Seidl, BSc

**Elektrische Widerstandsmessungen zur
Untersuchung des Herstellungsprozesses von
nanoporösen Metallen durch Dealloying**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Univ.-Prof. Dipl.-Phys. Dr.rer.nat. Roland Würschum
Institut für Materialphysik

Graz, Juni 2016

EIDESSTATTLICHE ERKLÄRUNG

AFFIDAVIT

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe. Das in TUGRAZonline hochgeladene Textdokument ist mit der vorliegenden Masterarbeit/Diplomarbeit/Dissertation identisch.

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources/resources, and that I have explicitly indicated all material which has been quoted either literally or by content from the sources used. The text document uploaded to TUGRAZonline is identical to the present master's thesis/diploma thesis/doctoral dissertation.

Datum / Date

Unterschrift / Signature

Kurzfassung

Aufgrund der Vielzahl von möglichen Anwendungen gewinnt nanoporöses Gold, wie es in dieser Arbeit behandelt wird, in den letzten beiden Jahrzehnten zunehmend wissenschaftliches Interesse. Dabei fokussiert sich die Forschung und Entwicklung in erster Linie auf die Eigenschaften und Einsatzmöglichkeiten der bestehenden Struktur. Im Gegensatz dazu beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit den chemischen und physikalischen Konzepten der Entstehung einer solchen Struktur. Das Kernthema ist dabei die Erzeugung nanoporöser Goldstrukturen mittels elektrochemischer Ätzung (dealloying) aus einer $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Precursor-Legierung. Das Ziel der Arbeit ist es, in-operando-Messungen des elektrischen Widerstands während des Herstellungsprozesses durchzuführen um darüber ein tieferes Verständnis für die dabei auftretenden Prozesse zu gewinnen. Im ersten Teil der Arbeit liegt der Schwerpunkt bei der Durchführung verschiedener Dealloying-Versuche, um einen reproduzierbaren und für die Widerstandsmessungen geeigneten Prozess zu finden. Dabei kommen verschiedene Zellenspannungen, Elektrodenmaterialien und die Elektrolyte AgNO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 und HClO_4 in diversen Konzentrationen zum Einsatz. Mit zwei verschiedenen geeigneten Dealloying-Prozessen werden anschließend die Versuche durchgeführt, bei denen der elektrische Widerstand der Probe gleichzeitig zur Entstehung der nanoporösen Struktur mitgemessen wird. Dabei konnten Steigerungen des elektrischen Widerstands über drei Größenordnungen beobachtet werden. Zur Probencharakterisierung werden die elektrochemischen Methoden der Chronoamperometrie und der Zyklovoltammetrie sowie die Rasterelektronenmikroskopie herangezogen. Die abschließende Auswertung und Interpretation der gemessenen Daten gibt die Möglichkeit, die entscheidenden Messgrößen in Zusammenhang zu bringen und führt zur Entwicklung eines Modells, mit der das beobachtete Verhalten in der ersten Hälfte des Dealloying-Prozesses beschrieben werden kann.

Abstract

Because of the numerous potential applications there is an enormous scientific interest in nanoporous gold for the last one or two decades. The majority of development and research focuses on the properties and the possible applications of the existing structure. In contrast, this thesis deals with the chemical and physical concepts of the formation of such a structure. The core topic is the fabrication of nanoporous gold structures via electrochemical dealloying from an $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ precursor alloy. The goal is to perform in-operando measurements of the electric resistance of a sample during the formation of nanoporous ligaments and thereby gaining deeper understanding of the involved processes. The first part of the thesis focuses on performing a variety of dealloying experiments to find a reproducible process which is as well suitable for the required resistance measurements. Therefore a variety of cell potentials, electrode materials and electrolytes like AgNO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 and HClO_4 are tested. Subsequently two suitable processes were applied for the simultaneous measurement of the sample resistance during dealloying. By performing the experiments, changes of the electric resistance of samples in a range of three magnitudes have been observed. For sample characterization, electrochemical practices like amperometry and cyclic voltammetry as well as scanning electron microscopy are used. Crucial quantities of the process could be linked to each other during the concluding data evaluation and lead to the development of a model which is capable of describing the observed behaviour in the first half of the dealloying process.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Dealloying von Gold/Silber-Legierungen.	3
2.1.1	Elektrochemische Grundlagen.	4
2.1.2	Entstehung und Eigenschaften von nanoporösem Gold	6
2.2	Elektrischer Widerstand und Einflussfaktoren	9
2.2.1	Elektronischer Transport in Bulk-Metallen	9
2.2.2	Elektrischer Widerstand von Au-Ag-Legierungen	10
2.2.3	Elektrischer Widerstand dünner Schichten.	11
2.2.4	Beitrag von Korngrenzen zum elektrischen Widerstand	13
2.2.5	Einfluss von Oberflächenoxidation auf den elektrischen Widerstand.	15
2.2.6	Einfluss von Oberflächenladungen auf den elektrischen Widerstand	15
2.2.7	Matthiessensche Regel	16
3	Experimentelle Methoden und Vorgehensweisen	17
3.1	Probenvorbereitung	17
3.1.1	Probenkontaktierung der 1-Kontakt-Proben	18
3.1.2	Probenkontaktierung der 5-Kontakt-Proben	19
3.2	Chronoamperometrie (Dealloying)	20
3.3	Zyklovoltammetrie	23
3.4	Widerstandsmessung	25
3.4.1	Vierleitermessung	26

4	Messergebnisse	27
4.1	Parametertests für das Dealloying	28
4.1.1	AgNO ₃	28
4.1.2	HNO ₃	35
4.1.3	H ₂ SO ₄	37
4.1.4	HClO ₄	39
4.2	Widerstandsmessung in AgNO ₃	42
4.2.1	Dealloying	42
4.2.2	Probencharakterisierung	47
4.3	Widerstandsmessung in HClO ₄	54
4.3.1	Dealloying	54
4.3.2	Probencharakterisierung	56
4.4	Durchstimmbarer elektrischer Widerstand	59
5	Diskussion	63
5.1	Einflüsse auf den elektrischen Widerstand	63
5.1.1	Einfluss von Korngrenzen	63
5.1.2	Einfluss der Legierungszusammensetzung	64
5.1.3	Einfluss der Ligamentgröße	65
5.1.4	Einfluss von Oberflächenoxid	66
5.2	Modell zur Beschreibung der Messdaten	67
5.3	Der Ätzgrad aus experimentellen Daten	74
6	Zusammenfassung	79
	Literaturverzeichnis	81
	Danksagung	89

Einleitung

Das Verständnis von Nanostrukturen, sowie deren Herstellung und Anwendungen stehen aus vielerlei Gründen im Mittelpunkt vieler Forschungsgruppen und ziehen großes wissenschaftliches und wirtschaftliches Interesse auf sich. Unabhängig von der Materialzusammensetzung und der Kristallstruktur erweitert rein die Geometrie eines Festkörpers mit kleinen Abmessungen im Bereich von 1 bis 100 nm die Möglichkeiten der Materialeigenschaften enorm. Das begründet sich vor allem durch die Erhöhung des Oberfläche/Masse-Verhältnisses einer Probe und deren damit verbesserten Interaktion mit anderen Medien an ihrer Oberfläche. So verspricht - unter einer Vielzahl anderer Nanostrukturen und Materialien - nanoporöses Gold, wie es in dieser Arbeit behandelt wird, ein großes Spektrum von Anwendungen. Beispielsweise in der Aktuation [1–6], bei der sich die Ausdehnung des Bauteils in Abhängigkeit von Beladungen an der Oberfläche verändert, der Katalyse [7,8], wobei es das Ziel ist möglichst große Materialoberflächen für Reaktionen zur Verfügung zu stellen, der Sensorik [9,10] von Stoffen, die durch Adsorption an der großen Metalloberfläche detektiert werden können und der Mikrofluidik [11], bei der es um die Ausbreitung von Fluiden in den Kapillaren der nanoporösen Struktur geht.

Nanoporöses Gold besteht aus einem Netzwerk von Ligamenten, deren Durchmesser sich bisher im Bereich von 5 nm bis zu mehreren Mikrometern kontrollieren lässt [12–14]. Je nach potentieller Anwendung ist die Größe dieser Ligamente ein wesentlicher Einflussfaktor für die Verwendbarkeit des Materials. Aus diesem Grund ist neben der Erforschung der Struktur und der Anwendungen auch das Verständnis der Herstellung und des Entstehungsprozesses von großer Bedeutung [15–19].

Das Ziel dieser Arbeit ist eine Verbesserung des Verständnisses der Entstehung von nanoporösen Strukturen während des Dealloying-Prozesses. Hierzu wird der elektrische Widerstand einer Legierung in-situ während des Herstellungsprozesses gemessen. Der elektrische Widerstand steigt dabei von einem sehr kleinen Wert einer massiven metallischen Legierung über drei Größenordnungen an. Die Dynamik des Widerstands im Zusammenhang mit dem Fortschritt der Entstehung der Ligamentstruktur soll einen Einblick in die physikalischen und chemischen Mechanismen geben, die bei diesem Prozess stattfinden.

Zu diesem Zweck werden in der vorliegenden Arbeit verschiedene Tests zur elektrochemischen Herstellung von nanoporösem Gold (NPG) in verschiedenen Versuchsaufbauten durchgeführt. Anschließend werden Versuche mit vielversprechenden Parametern wiederholt und der Versuchsaufbau um die Widerstandsmessung erweitert, die gleichzeitig zur Herstellung stattfindet. Als Ergänzung der Arbeit werden Messungen zur reversiblen Durchstimmpbarkeit des elektrischen Widerstands durch elektrochemische Beladung von NPG durchgeführt. Abschließend werden die möglichen Einflussfaktoren und deren Auswirkung auf die Erhöhung des Widerstands diskutiert und mit den gemessenen Daten verglichen. Teile dieser Arbeit entstehen in Kooperation und Austausch mit Eva-Maria Steyskal, die derzeit an einer Dissertation in diesem Forschungsgebiet tätig ist.

Grundlagen

2.1 Dealloying von Gold/Silber-Legierungen

Als Basis für die Herstellung einer nanoporösen Metallstruktur mittels Dealloying (*Entlegieren*) dient eine Precursor-Legierung, die aus zwei unterschiedlichen Metallen besteht und zwei Grundvoraussetzungen erfüllen muss: Die Mischbarkeit der binären Legierung muss insofern gegeben sein, dass zumindest in dem gewünschten Mischverhältnis und bei der Temperatur, bei der das Dealloying durchgeführt wird, eine homogene Legierung vorliegt. Desweiteren müssen sich die Metall/Metallion-Elektrodenpotentiale der Komponenten weit genug voneinander unterscheiden, um eines der Elemente auflösen zu können, während das andere stabil bleibt. Das grundlegende Ziel des Dealloyings, eine Komponente möglichst vollständig aus dem Material zu entfernen setzt weitere Eigenschaften der Legierung voraus: Die Mobilität der edleren Komponente muss groß genug sein, um darunterliegende Atome der unedleren Komponente an der Oberfläche freizulegen, und die edlere Komponente darf sich nicht gleichmäßig auf der Oberfläche verteilen. Andernfalls würde die Oberfläche der Probe rasch vollständig aus dem edleren Element bestehen und das Dealloying zum Erliegen kommen - die Probe würde *passivieren*. Aus dem Phasendiagramm des Gold-Silber-Systems ist ersichtlich, dass es lückenlos mischbar ist. Die Elektrodenpotentiale zwischen Metall/Metallionen der beiden Elemente unterscheiden sich um 0.8 V [20]. Gold besitzt an der Metall/Elektrolyt-Grenzschicht zudem eine äußerst hohe Mobilität, kann sich auf diese Weise zu Clustern an der Oberfläche zusammenlagern und darunter liegendes Silber freilegen. Damit besitzen Ag/Au-Legierungen sämtliche notwen-

digen Eigenschaften und sind darüber hinaus gut handhabbare Precursor-Legierungen für Dealloying-Prozesse. Deshalb ist es eines der am besten erforschten Systeme. Diese Arbeit behandelt ausschließlich Ag/Au-Legierungen.

In diesem Abschnitt werden die elektrochemischen Grundlagen behandelt, die für das Verständnis des Aufbaus einer elektrochemischen Zelle notwendig sind (Kapitel 2.1.1). Anschließend wird die grundlegende Dynamik der Entstehung einer nanoporösen Goldstruktur und die wichtigsten dabei auftretenden Prozesse erklärt (Kapitel 2.1.2).

2.1.1 Elektrochemische Grundlagen

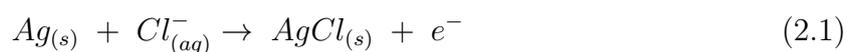
In einer Legierung verschiedener Metalle können die Atome des unedleren Metalls durch einen Ätzprozess aus dem Festkörper entfernt werden. Dabei kann die Zellenspannung so gewählt werden, dass das edlere Metall nicht vom Ätzprozess betroffen ist. Das edlere Metall kann sich durch die neu entstandenen Leerstellen der herausgelösten Atome des unedleren Metalls bei ausreichend hoher Oberflächendiffusion neu strukturieren. Die Bereitschaft eines Metalls dafür, aus dem Festkörper heraus in den Elektrolyten in Lösung zu gehen, richtet sich nach der elektrochemischen Spannungsreihe und dem entsprechenden Redox-Potential des Metalls [21].

Wenn ein Elektrolyt stark genug ist oder eine Komponente der Legierung ein ausreichend niedriges Redox-Potential besitzt, kann das Eintauchen der Legierung in den Elektrolyten bereits ohne äußere Einflüsse ausreichend sein, um ein Metall zu ätzen. Beispielsweise vermag *Königswasser* - eine Mischung aus konzentrierter Salzsäure und konzentrierter Salpetersäure im Verhältnis 3:1 - die edelsten Metalle, Gold und Platin, aufzulösen. Mit einer Legierung bestehend aus Gold und Silber, wie sie in dieser Arbeit verwendet wird, kann bereits durch bloßes Eintauchen in konzentrierte Perchlorsäure oder Salpetersäure ein Dealloying durchgeführt werden [22]. In den Versuchen der vorliegenden Arbeit ist dieser selbstständig ablaufende Ätzprozess - der *stromlose Anteil* - unerwünscht, weil dabei der Fortschritt des Dealloyings, also die Menge des bereits herausgelösten Metalls, nicht direkt messbar ist. Aus diesem Grund wird in dieser Arbeit lediglich mit Elektrolyten gearbeitet, mit denen grundsätzlich kein Silber aufgelöst werden kann, oder die entsprechend verdünnt sind.

Reicht die Stärke einer Säure nicht aus oder ist sie verdünnt, können elektrochemische Prozesse wie das Auflösen des unedleren Metalls aus dem Festkörper nur durch externes

Anlegen einer elektrischen Spannung an die elektrochemische Zelle erreicht werden. Wird beispielsweise verdünnte Perchlorsäure zum Ätzen einer Gold-Silber-Legierung verwendet, muss an die Probe - die **Arbeitselektrode** (*Working Electrode* - *WE*) - ein anodisches Potential angelegt werden. Dafür wird im Elektrolyten eine zweite Elektrode, die **Gege-
nelektrode** (*Counter Electrode* - *CE*) platziert. Diese dient als Gegenpol und liegt im Vergleich zur WE auf kathodischem Potential. Ist das an die beiden Elektroden angelegte Potential groß genug, fließt ein Strom durch den Elektrolyten und beide Elektroden. Wenn keine Gasentwicklung, d.h. Elektrolyse des Elektrolyten an den Elektroden stattfindet, ist dieser Strom der Geschwindigkeit des Ätzprozesses proportional. Jedes Silberatom, das aufgrund der externen Spannung aus dem Festkörper herausgelöst wird, trägt mit seiner jeweiligen Wertigkeit als Ion zum Strom bei. Wird dieser Strom gemessen, kann der elektrochemische Prozess quantifiziert werden.

Um Prozesse und Versuche vergleichbar zu machen, werden elektrochemische Zellen meistens in der sogenannten Drei-Elektroden-Geometrie aufgebaut. Dabei dient eine dritte Elektrode, die **Referenzelektrode** (*Reference Electrode* - *RE*) als stabiler Referenzpunkt aller anderen gemessenen Potentiale. Damit können die Potentiale der anderen Elektroden mit den Potentialen der elektrochemischen Spannungsreihe verglichen werden und Versuche reproduzierbar durchgeführt und ausgewertet werden. Schematische Darstellungen solcher Zellen sind in den Abbildungen 3.3b und 3.5 auf den Seiten 22 und 25 dargestellt. Als klassischer Bezugspunkt zur Spannungsreihe wird die Standard-Wasserstoffelektrode (*Standard Hydrogen Electrode* - *SHE*) verwendet. Diese Referenzelektrode liegt genau wie der molekulare Wasserstoff H_2 in der elektrochemischen Spannungsreihe definitionsgemäß auf exakt null Volt. Weil die Umsetzung eines Experiments mit einer gasförmigen Referenzelektrode umständlich ist, werden in der Praxis sogenannte Referenzelektroden 2. Art eingesetzt. Bei diesen Elektroden ist das Potential gegenüber der SHE konstant und bekannt. Damit können die Potentiale direkt in konventionelle Größen umgerechnet werden. Eine der am weitesten verbreiteten Referenzelektroden ist die Ag/AgCl-Elektrode. Sie basiert auf folgender Halbzellenreaktion [23]:



Bei sämtlichen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuchen und Messungen wird eine Ag/AgCl-Referenzelektrode verwendet. Das Potential dieser Elektrode beträgt bei Raumtemperatur +200 mV bezogen auf SHE. Alle Messwerte, die in einem Aufbau mit einer solchen Elektrode gemessen werden, besitzen also eine konstante Abweichung von

200 mV gegenüber der standardisierten Spannungsreihe und müssen gegebenenfalls umgerechnet werden. Das externe Potential wird immer zwischen Arbeitselektrode und Referenzelektrode angelegt, über die jedoch im Regelfall kein Strom fließt. Der Strom fließt über Arbeits- und Gegenelektrode und kann dort gemessen werden.

Wird eine elektrochemische Zelle aufgebaut, kann sofort eine Spannung zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode gemessen werden. Diese Spannung wird als Open Circuit Potential (OCP) bezeichnet und ihr Betrag ist abhängig vom Material der Arbeits- und Gegenelektrode sowie der Art, Konzentration und Temperatur des Elektrolyten.

2.1.2 Entstehung und Eigenschaften von nanoporösem Gold

Nanoporöses Gold entsteht beim Dealloying aus einer Ag/Au-Legierung aufgrund zweier gleichzeitig auftretender Prozesse an der Metalloberfläche: Einerseits die Auflösung der Silberatome aus der Basislegierung und andererseits die Oberflächendiffusion der freigelegten Goldatome an der Metall-Elektrolyt-Grenzschicht. Die balancierte Dynamik dieser beiden Prozesse führt zur Entstehung von Goldligamenten in der Größenordnung von einigen wenigen bis mehreren hundert Nanometern und einer Topologie, die der eines Schwamms ähnelt. [24]

Die prinzipiellen Mechanismen und die Entstehung der nanoporösen Ligamente sind grob in Abbildung 2.1 beschrieben. Diese Konzepte wurden sowohl mit *Kinetic Monte Carlo (KMC)* Simulationen als auch durch numerische Lösungen von analytischen Modellen unterstützt [25].

Hauptsächlich findet dabei ein Prozess statt, bei dem Atome der unedleren Legierungskomponente aus Plätzen mit niedriger Koordinationszahl entfernt werden, sobald das kritische Potential für die Korrosion überschritten ist [26]. Der die Kinetik limitierende Prozess ist dabei - vor allem zu Beginn des Dealloyings - das Auflösen von Silberatomen an Plätzen mit hoher Koordinationszahl, wie z.B. einer glatten Oberfläche [16]. Die zurückbleibenden Goldatome diffundieren an der Oberfläche in Leerstellen-Clustern und sammeln sich am Rand, wo sich Stufen bilden. Dabei bewegen sich die mobilen Goldatome mit den Stufen der wachsenden Leerstellen-Cluster mit, anstatt als thermodynamisch ungünstige Adatome auf der Oberfläche zu bleiben. Somit diffundieren sie von Bereichen geringer Konzentration zu Bereichen höherer Konzentration. Die dabei auftretende Diffusionsgeschwindigkeit der Au-Atome an der Metalloberfläche ist durch die Anwesenheit

des Elektrolyten deutlich erhöht [27].

Durch die laufende Auflösung und Rekonstruktion der Oberfläche werden zwischen den Goldclustern immer neue Silberatome freigelegt, die den Bulk verlassen können. Weil die Goldatome die wachsende Metalloberfläche nicht vollständig bedecken (passivieren) können, beginnt der Prozess die Goldcluster zu unterhöhlen und die Oberfläche noch weiter zu vergrößern. Damit wird ausreichend neue Oberfläche erzeugt, dass sich weitere Gold-Inseln bilden können, die im weiteren Verlauf wiederum zu unterhöhlten Ligamenten werden [28]. Dadurch entsteht die Verästelung der Poren und das Dealloying kann bis tief in den Bulk der Precursor-Legierung vordringen.

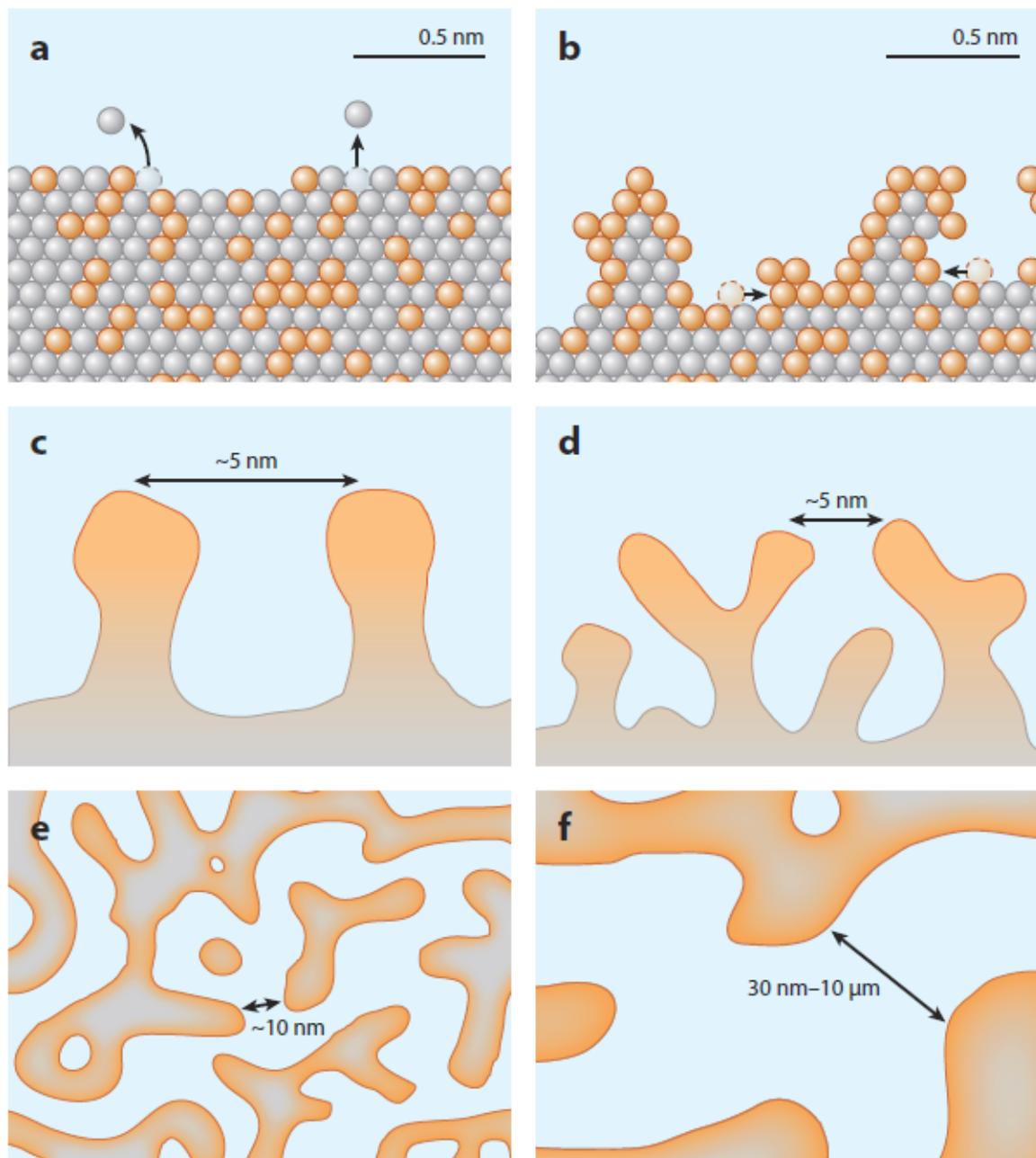


Abbildung 2.1: Arbeitsmodell für die Entstehung einer nanoporösen Goldstruktur aus einer Ag/Au-Legierung durch Dealloying (Ag, grau; Au, orange). (a) Der limitierende Prozess zu Beginn des Dealloyings ist die Bildung von Oberflächenleerstellen, die zu zweidimensionalen Leerstellen-Clustern anwachsen. (b) Während sich die Auflösung Ebene für Ebene fortsetzt, kommt die Oberflächendiffusion der Goldatome an Stellen mit niedriger Koordinationszahl zum Erliegen. Das führt zum Aufrauen der Oberfläche. (c),(d) Mit fortschreitendem Dealloying reicht das Gold auf der wachsenden Oberfläche nicht für eine vollständige Passivierung aus, was zur Aushöhlung und damit zur Bildung und Verästelung von Ligamenten führt. (e) Das Ergebnis des Prozesses ist eine bikontinuierliche Struktur, bestehend aus Ligamenten mit goldreicher Oberfläche und einem höheren Silberanteil in der Mitte. (f) Wird das Dealloying weiter betrieben, führt das sog. Coarsening zur Vergrößerung der Längenskala der ursprünglichen Struktur. Dabei gelangen weitere Silberatome an die Oberfläche und werden aufgelöst. Zurück bleibt eine vergrößerte Struktur mit einem weiter reduzierten Silberanteil. *Abbildung entnommen aus: [18]*

2.2 Elektrischer Widerstand und Einflussfaktoren

Als Grundlage für das Verständnis des Zusammenhangs zwischen dem elektrischen Widerstand der Probe und dem Fortschritt des Dealloyingprozesses müssen die unterschiedlichen Einflussfaktoren für den Widerstand in Betracht gezogen werden. In diesem Abschnitt werden theoretische Modelle von Elektronenleitung in Bulk-Metallen 2.2.1 abhängig von Zusammensetzung und Temperatur 2.2.2, in Leitern mit dünnen Querschnitten 2.2.3 und kleinen Korngrößen 2.2.4 beschrieben. Weiters werden experimentell bestätigte Einflüsse auf den Widerstand, wie die Oxidation von Oberflächen 2.2.5 und die Anwesenheit von Oberflächenladungen 2.2.6 aufgezeigt. Zudem wird beschrieben, wie diese unabhängigen Einflüsse auf den elektrischen Widerstand zum gesamten Widerstand der Probe beitragen 2.2.7.

2.2.1 Elektronischer Transport in Bulk-Metallen

Die elektrische Leitfähigkeit ist eine Proportionalitätskonstante, die die elektrische Stromdichte \vec{J} im Leiter mit einem externen elektrischen Feld \vec{E} in Verbindung setzt:

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.2)$$

Der Grund für die Endlichkeit der Leitfähigkeit sind Streuprozesse der Leitungselektronen. Als Streuzentren für diese können Kristalldefekte, Fremdatome, Phononen, Korngrenzen und Grenzflächen des Materials in Frage kommen. Die Leitfähigkeit des Materials ist damit abhängig von der mittleren freien Weglänge l der Elektronen bzw. der Zeit τ zwischen zwei Streuprozessen. Die Leitfähigkeit ergibt sich nach der Theorie von Boltzmann aus folgendem Zusammenhang [29]:

$$\sigma = \frac{Ne^2\tau}{m_e} = \frac{Ne^2l}{m_e v_F} \quad (2.3)$$

mit der Elektronenmasse m_e , mittleren freien Weglänge l , der Fermi-Geschwindigkeit v_F der Elektronen und der Ladungsträgerdichte N . Für die Berechnung der mittleren freien Weglänge $l = v_F\tau$ wird die Fermi-Geschwindigkeit $v_F = \hbar k_F/m$ benutzt. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass lediglich Elektronen nahe der Fermi-Energie zur Leitfähigkeit des Metalls beitragen. Weiters können aufgrund des Pauli-Prinzips nur Elektronen an Streuprozessen teilnehmen, die sich in einem knappen Energieintervall der Breite $k_B T$ um die Fermi-Energie befinden. Lediglich hier gibt es freie Zustände, in die gestreut werden kann [30].

Die Fermi-Energie in Gold beträgt $E_F = 5.53$ eV, die Fermi-Geschwindigkeit $v_F = 1.4 \cdot 10^6$ m/s [31]. Bei Umgebungstemperatur beträgt die mittlere freie Weglänge in etwa 40 nm, wenn Gleichung 2.3 mit dieser Fermi-Geschwindigkeit, einer Leitfähigkeit von $\sigma = 4.55 \cdot 10^5$ (Ωcm)⁻¹ und einer Ladungsträgerkonzentration von $n = 5.9 \cdot 10^{28}$ m⁻³ [29] ausgewertet wird. Experimente bestätigen mittlere freie Elektronen-Weglängen für Elektron-Elektron-Streuung in Gold von $45 \text{ \AA} > l_e > 15 \text{ \AA}$ für Energien zwischen 5.5 und 10 eV sowie für Elektron-Phonon-Streuung $l_p \approx 25$ nm zwischen 5.5 und 7.5 eV [32].

Die Ausdehnungen von Nanostrukturen befinden sich damit in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen in Metallen bei Raumtemperatur.

2.2.2 Elektrischer Widerstand von Au-Ag-Legierungen

Die elektrische Leitfähigkeit eines Materials hängt in erster Linie vom Material selbst ab, d.h. von den enthaltenen Elementen, der Kristallstruktur und der daraus resultierenden elektronischen Bandstruktur des Festkörpers [29]. Weil sich der Anteil der elektronegativeren Komponente der Precursorlegierung beim Dealloying verringert, ist es sinnvoll den Einfluss des Mischverhältnisses auf die elektrische Leitfähigkeit in Betracht zu ziehen. In Tabelle 2.1 ist der elektrische Widerstand von Ag-Au-Legierungen in Abhängigkeit des Mischverhältnisses und der Temperatur zu sehen.

Tabelle 2.1: Elektrischer Widerstand von Ag-Au-Legierungen verschiedener Zusammensetzung und bei verschiedenen Temperaturen in $10^{-8} \Omega\text{m}$. [33] Die Spalte der Werte bei Raumtemperatur, die für diese Arbeit wesentlich ist, ist grau markiert.

Wt.% Au	100 K	273 K	293 K	300 K	350 K	400 K
99	1.20	2.58	2.75	2.80	3.22	3.63
95	3.16	4.58	4.74	4.79	5.19	5.59
90	5.16	6.57	6.73	6.78	7.19	7.58
85	6.75	8.14	8.30	8.36	8.75	9.15
80	7.96	9.34	9.50	9.55	9.94	10.33
70	9.36	10.70	10.86	10.91	11.29	11.68
60	9.61	10.92	11.07	11.12	11.50	11.87
50	8.96	10.23	10.37	10.42	10.78	11.14
40	7.69	8.92	9.06	9.11	9.46	9.81
30	6.15	7.34	7.47	7.52	7.85	8.19
25	5.29	6.46	6.59	6.63	6.96	7.30
15	3.42	4.55	4.67	4.72	5.03	5.34
10	2.44	3.54	3.66	3.71	4.00	4.31
5	1.44	2.52	2.64	2.68	2.96	3.25
1	0.627	1.69	1.80	1.84	2.12	2.42

Bei Raumtemperatur beträgt der elektrische Widerstand der in der vorliegenden Arbeit verwendeten $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Legierung ($\cong 59.7:40.3$ Ag:Au in Wt.%) in etwa $6.6 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$. Die Konzentrationsänderungen der Legierung während des Dealloying-Prozesses entsprechen einem Anstieg des elektrischen Bulkwiderstandes bis zu einem Maximalwert von knapp über $11 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ bei einem Anteil von 60 Wt.% Au und bei fortschreitender Abnahme des Silbergehalts einer Abnahme auf $2.7 \cdot 10^{-8} \Omega\text{m}$ absinken (Tab. 2.1). Das entspricht einem relativen Anstieg des Widerstands um 60 %, gefolgt von einem maximalen Abfall um wiederum ca. 75 %. Bei einem vollständigen Dealloying einer $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}$ -Legierung erniedrigt sich der Bulk-Widerstand damit um insgesamt 58 %.

2.2.3 Elektrischer Widerstand dünner Schichten

Der Einfluss von Oberflächen von makroskopischen Proben auf deren Widerstand kann im Regelfall vernachlässigt werden. Lediglich bei sehr niedrigen Temperaturen oder hochreinen Kristallen, in denen sich die mittlere freie Weglänge der Elektronen in der Größenordnung des Probenkörpers befindet, werden die Streuprozesse an Oberflächen wichtig. Andererseits kann die Ausdehnung der Probe so weit verringert werden, dass Oberflächenstreuung auch bei Raumtemperatur an Einfluss gewinnt. Weil der Widerstand dabei von der lateralen Ausdehnung der Probe abhängig ist, gehören die dadurch verursachten Änderungen zu den Größeneffekten.

Die erste Beschreibung des Effekts geht auf Fuchs [34] zurück, der die Erhöhung des Widerstands von Metallen in Form von Dünnschichten behandelt. Sondheimer [35] erweitert dessen Theorie für die Anwendbarkeit auf Drähte. Das nach ihnen benannte **Fuchs-Sondheimer-Modell** kann den Einfluss der lateralen Ausdehnung eines metallischen Leiters ohne den Einfluss von Korngrenzen beschreiben. Dafür müssen folgende Annahmen getroffen werden [36]:

- (a) Fehlstellen- und Defektkonzentration sollen unabhängig von der Schichtdicke sein
- (b) die Dünnschicht soll saubere und planparallele Oberflächen besitzen
- (c) die Annahme einer *sphärischen* Fermi-Oberfläche, und damit eines einzigen parabolischen Leitungsbandes soll eine hinreichend genaue Näherung darstellen
- (d) Streuprozesse sollen isotrop auftreten und über eine effektive mittlere freie Weglänge der Elektronen (was bereits die Anwendbarkeit der Matthiesschen Regel aus Kapitel 2.2.7 voraussetzt), und einen einzigen Parameter p für die Oberflächenstreuung

beschrieben werden können.

Die Erweiterung von Dünnschichten auf Drähte mit quadratischem oder kreisförmigem Querschnitt kann folgendermaßen angenähert werden [37]:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 + \frac{3}{4}(1-p)\frac{l}{d} \quad (2.4)$$

Darin ist ρ_0 der spezifische Widerstand des Bulkmaterials, p ist der Anteil der Elektronen, die an der Oberfläche spiegelnd reflektiert werden, d ist der Durchmesser des Drahts und l ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Bulkmaterial. Diese Näherung zeigt allerdings signifikante Abweichungen zur exakten Lösung des FS-Modells im Falle von sehr großen oder sehr kleinen Ausdehnungen. In Fällen, in denen die Näherung nicht genügt, kann die exakte Form des Modells verwendet werden, die jedoch lediglich numerisch gelöst werden kann ($\kappa = d/l$). [30]:

$$\frac{\rho}{\rho_0} = 1 - \frac{3}{2\kappa} \int_1^\infty \left(\frac{1}{t^3} - \frac{1}{t^5} \right) \frac{1 - e^{-\kappa t}}{1 - pe^{-\kappa t}} dt \quad (2.5)$$

Der prinzipielle Unterschied zwischen der Reflexion der Elektronen und der diffusen Streuung an Oberflächen ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Der Einfluss der Oberflächenstreuung ist in Gold etwas weniger wichtig als in anderen Leitern, weil es dafür bekannt ist, einen hohen Grad an spiegelnder Reflexion an den Oberflächen aufzuweisen [38].

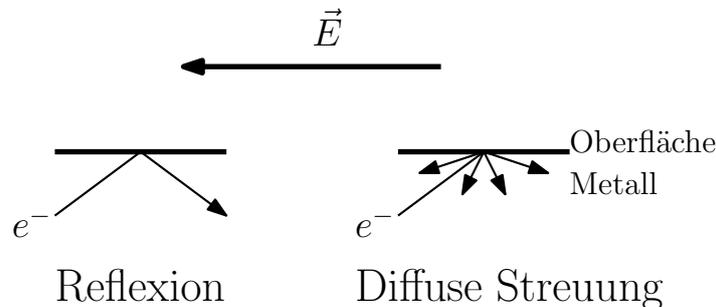


Abbildung 2.2: Unterschied zwischen Reflexion und diffuser Streuung an Oberflächen. Ein eintreffendes Elektron (e^-) trifft die Metalloberfläche: Bei der Reflexion bleibt der Impuls des Elektrons in Richtung des elektrischen Feldes \vec{E} erhalten, während bei der diffusen Streuung das Elektron nach dem Streueignis einen zufälligen Impuls in eine zufällige Richtung erhält. Dadurch wird der Stromfluss reduziert. [38]

Für noch kleinere laterale Ausdehnungen, die im Bereich der Fermi-Wellenlänge der Elektronen liegen, kann der quantenmechanische Landauer-Büttiker-Formalismus den Elektronentransport beschreiben. Dabei treten diskrete Werte des Widerstands auf, die Randbedingungen der elektronischen Wellenfunktionen am Rand der Probe als Ursache haben

(Quantisierung der Zustände). Diese Stufen treten in Abständen $\propto 1/\text{Int}[A/\lambda_F^2]$ auf, wobei A den Leiterquerschnitt und λ_F die Fermi-Wellenlänge bezeichnet [39]. Die Fermi-Wellenlänge in Gold beträgt in etwa $\lambda_F \approx 0.5 \text{ nm}$ [40].

2.2.4 Beitrag von Korngrenzen zum elektrischen Widerstand

Wie auch der Einfluss von Oberflächen, kann der Einfluss von Korngrenzen auf den elektrischen Widerstand einer makroskopischen Probe in der Regel vernachlässigt werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass beim Wachstum dünner Schichten und Strukturen der Einfluss der Korngrenzen eine große Rolle spielt. Begründet ist diese Tatsache dadurch, dass die Körner des Kristalls bis zu einer Dicke von rund $1 \mu\text{m}$ im selben Maßstab wachsen, wie die Schichtdicke oder der Durchmesser der Struktur [38, 41]. Daher befindet sich die Größe der Körner bei der Erzeugung von Nanostrukturen durch Wachstum im Regelfall in- und unterhalb der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Elektronen. Dadurch haben Streuprozesse an Korngrenzen eine große Auswirkung auf den elektrischen Widerstand. Ein solches Bottom-Up-Wachstum einer Nanostruktur ist klar vom Top-Down-Prozess des Dealloyings zu differenzieren.

Streuung an Korngrenzen dünner Schichten kann durch das **Mayadas-Shatzkes-Modell** beschrieben werden [42]. Im Gegensatz zum Fuchs-Sondheimer-Modell der Streuung an Oberflächen, behandelt das MS-Modell lediglich den Einfluss der Korngrenzen auf den Widerstand. Eine Darstellung der Geometrie des Modells ist in Abbildung 2.3 zu sehen. Dafür wird ein Reflexionskoeffizient R eingeführt, der dem Anteil der gestreuten Elektronen an der Potentialbarriere der Korngrenze (Abbildung 2.4) entspricht.

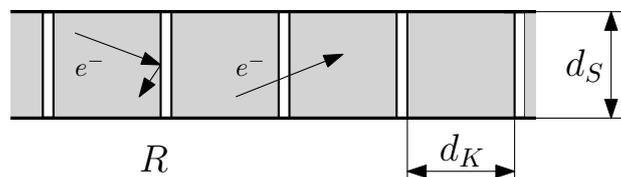


Abbildung 2.3: Geometrie des Mayadas-Shatzkes-Modells. Beim Wachstum von Dünnschichten wachsen die Körner im selben Maße wie die Schichtdicke, d.h. die Korngrößen d_K befinden sich in der selben Größenordnung wie die Schichtdicke d_S . Dadurch gewinnt die Korngrenzenstreuung an Einfluss. Die Streuung wird im MS-Modell durch den Reflexionskoeffizienten R beschrieben. [38]

Das MS-Modell für dünne Schichten kann in folgender, vereinfachter Form angewendet werden [37]:

$$\frac{\rho_0}{\rho} = 3 \left[\frac{1}{3} - \frac{\alpha}{2} + \alpha^2 - \alpha^3 \ln \left(1 - \frac{1}{\alpha} \right) \right] \quad (2.6)$$

mit $\alpha = \frac{l}{d_k} \frac{R}{1 - R}$

wobei l die mittlere freie Weglänge im Bulkmaterial und d_k den mittleren Abstand zwischen Korngrenzen bezeichnet. Das Mayadas-Shatzkes-Modell in der Form 2.6 ist ein eindimensionales Modell, das folgenden Vereinfachungen unterliegt [30, 43]:

- (a) lediglich Korngrenzen, die senkrecht auf das elektrische Feld stehen tragen zur Streuung bei.
- (b) die aufeinander folgenden senkrechten Korngrenzen können als Gaussverteilte planare Streuzentren beschrieben werden, die in Richtung des elektrischen Feldes eine mittlere Entfernung \bar{d}_k voneinander mit einer Standardabweichung s besitzen.
- (c) das planare Streuzentrum an der Position x_n kann als Potential der Form $V_x = S \delta(x - x_n)$ geschrieben werden, indem S ein Maß für die Stärke des Streuzentrums ist. δ ist die Dirac'sche Delta-Funktion.

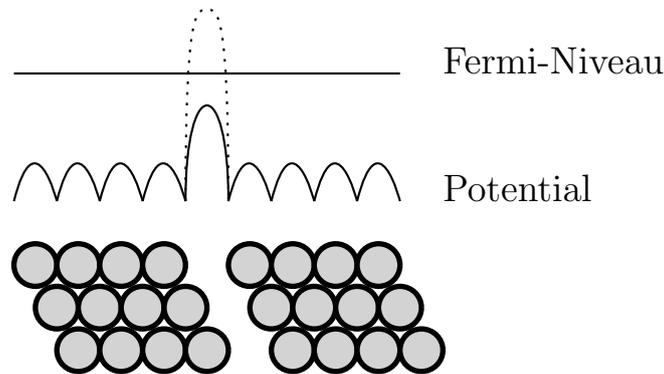


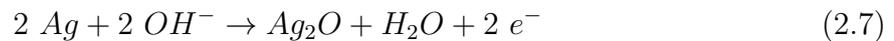
Abbildung 2.4: Skizze der Ursache für die Streuung an Korngrenzen. Die Kreise entsprechen Atomen, die Korngrenze besteht aus einer einzigen fehlenden Atomreihe. Das in einer Rastertunnel-Potentiometrie gemessene Potential des Atomgitters ist als durchgezogene Linie eingezeichnet. Die gepunktete Linie stellt das Potential dar, wie es ohne das Potential der Bildgebung aussehen würde. Diese Potentialbarriere führt zur Elektronenstreuung an Korngrenzen. [38]

In Experimenten mit Rasterkraft-Potentiometrie konnten in dünnen Goldfilmen Reflexionskoeffizienten im Bereich von $R = (0.4 \dots 0.9)$ an einzelnen Korngrenzen gemessen

werden [41]. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Arbeiten von Mann [44] und Seeger [45] verwiesen, die den elektrischen Widerstand von Korngrenzen anhand quantenmechanischer Berechnungen quantifiziert haben. Dabei geht man davon aus, dass der etwas größere Gitterabstand zwischen den Atomen zu einem lokalen Mangel an positiver Ladung kommt, die durch eine Verschiebung des Elektronengases abgeschirmt wird. Diese Verschiebung führt zu einer Energieerhöhung, die als lokalisierte Störung in der Theorie betrachtet werden kann und das Streupotential an der Korngrenze erhöht.

2.2.5 Einfluss von Oberflächenoxidation auf den elektrischen Widerstand

Beim Dealloying liegt die Probe auf anodischem Potential in einem wässrigen Elektrolyten. Dabei bilden sich an der Probenoberfläche Metalloxide mit den im Elektrolyt befindlichen OH^- -Ionen. Diese Oxidbildung ist nicht nur für die Dynamik des Dealloyingprozesses von außerordentlicher Bedeutung, sondern hat auch große Auswirkungen auf die elektrische Leitfähigkeit der Probe. Der Prozess lässt sich ohne Rücksicht auf Nebenreaktionen in aller Einfachheit in einer Reaktionsgleichung beschreiben [46]:



Zuerst bildet sich eine dünne Schicht aus einer oder einigen wenigen Monolagen AgOH^- -Ionen. Auf dieser Schicht beginnt das Wachstum einer kristallinen Struktur bestehend aus Ag(I) -Oxid (Ag_2O). Dieses Silberoxid ist ein n-Typ Halbleiter mit einem Überschuss an Silber-Atomen und besitzt eine elektrische Leitfähigkeit von $(1.0-1.5) \times 10^{-6} (\Omega\text{m})^{-1}$. Die Kristallstruktur und die Eigenschaften des Oxids sind dabei unabhängig vom Potential, bei dem es gebildet wurde [46].

2.2.6 Einfluss von Oberflächenladungen auf den elektrischen Widerstand

Befindet sich ein metallischer Leiter im Potential einer elektrochemischen Zelle, wird das äußere elektrische Feld durch die Verschiebung von Ladungsträgern innerhalb einer wenige Atomlagen dicken Oberflächenschicht abgeschirmt. Die so entstandenen Oberflächenladungen verschieben die elektronische Bandstruktur in den ersten Atomlagen des Metalls und haben auch Auswirkungen auf den Bulk des Materials. Besitzt eine Struktur wie NPG ein großes Oberfläche/Masse-Verhältnis, haben diese Oberflächenladungen einen messbaren Einfluss auf die Leitfähigkeit der Probe. Bansal *et al.* [47] kann in einer nanoporösen Au/Fe-Legierung (Mischverhältnis 75:25) bei einer Zyklovoltammetrie im Bereich

zwischen (-400 .. 700) mV vs. Ag/AgCl eine Veränderung des Widerstands von 1.3 % feststellen (Elektrolyt: 0.1 M Tetrabutylammoniumperchlorat in Acetonitril). Wahl [48] konnte den Widerstand einer nanoporösen, in 1 M HClO₄ dealloyten, Ag₇₅Au₂₅-Probe im Bereich von (-700 .. 700) mV vs. Ag/AgCl in 1 M KOH um 6 % reversibel verändern.

Der Einfluss der Oberflächenladungen verstärkt sich mit kleiner werdenden Ligamenten und höherem Potential in der elektrochemischen Zelle.

2.2.7 Matthiessensche Regel

Der elektrische Widerstand eines Materials setzt sich aus einer Reihe unterschiedlicher Streuprozesse zusammen. Die Matthiessensche Regel besagt, dass diese Streuprozesse unabhängig voneinander auftreten und sich der Gesamtwiderstand des Materials aus der Summe der Widerstände der Einzelprozesse ergibt:

$$\rho(T) = \rho_{\text{Ph}}(T) + \rho_{\text{E}}(T) + \rho_{\text{D}} + \rho_{\text{K}} + \rho_{\text{O}} \quad (2.8)$$

Die Terme $\rho_{\text{Ph}}(T)$ und $\rho_{\text{E}}(T)$, die für die Streuung an Phononen und Elektronen stehen, werden mit ansteigender Temperatur größer und sind im Bulkmaterial bei Temperaturen, die größer als $0.1 \times \Theta_D$, der Debye-Temperatur des Materials sind, der dominante Anteil am Widerstand [29]. Von der Temperatur unabhängig sind in Bulkmetallen die Terme ρ_{D} , ρ_{K} und ρ_{O} , die für Streuung an Kristalldefekten, Korngrenzen und Materialoberflächen stehen. Für Nanostrukturen ist der Anteil des Widerstands, der durch Streuung an Oberflächen zustande kommt, nicht mehr temperaturunabhängig [30].

Experimentelle Methoden und Vorgehensweisen

In diesem Abschnitt werden die Probenvorbereitung (Kapitel 3.1) für die verschiedenen Messungen und die elektrochemischen Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung der nanoporösen Goldstruktur dokumentiert. Dabei werden die zwei unterschiedlichen Verfahren zur Kontaktierung der Proben mit nur einem Kontakt (Kapitel 3.1.1) und der Proben mit fünf Kontakten (Kapitel 3.1.2) erklärt und die Funktionsweise, der prinzipielle Aufbau und die Interpretation der Messdaten der Chronoamperometrie (Kapitel 3.2) und der Zyklovoltammetrie (3.3) dargestellt. Abschließend wird das wichtige Messverfahren der Vierleiter-Widerstandsmessung im Vergleich zur herkömmlichen Zweileiter-Methode erläutert (3.4.1).

3.1 Probenvorbereitung

Das Probenmaterial ist eine Ag/Au-Legierung, die im Verhältnis 73 At.% Ag zu 27 At.% Au zusammengeschmolzen, gewalzt, zugeschnitten und abschließend zur Homogenisierung und zum Ausheilen der Kristallstruktur gegläht wurde. Diese für die Versuche verwendeten $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Proben lagen in Plättchen mit Abmessungen von etwa 20 mm x 5 mm und einer Dicke von 80 μm vor und wurden freundlicherweise von Prof. Jörg Weißmüller und Dr. Matthias Graf von der Technischen Universität Hamburg-Harburg (TUHH) zur Verfügung gestellt.

Bevor die Widerstandsmessungen durchgeführt wurden, mussten Dealloyingparameter ge-

funden werden, bei denen sowohl die Reproduzierbarkeit gegeben ist, als auch die in-operando Widerstandsmessung und die entsprechende Probencharakterisierung nach dem Dealloying zuverlässig möglich sind. Weiters soll die nanoporöse Probe einen möglichst geringen Restsilberanteil besitzen und der Elektrolyt darf die Probe nicht ohne externes Potential korrodieren. Dafür wurden Versuche an Proben durchgeführt, die lediglich mit einem Draht kontaktiert werden - bei denen also keine Widerstandsmessung vorgesehen war (Kapitel 3.1.1). Anschließend wurden Proben mit fünf Drähten kontaktiert (Kapitel 3.1.2), um gleichzeitig zum Dealloying auch die Vierleiter-Widerstandsmessung (Kapitel 3.4.1) betreiben zu können.

3.1.1 Probenkontaktierung der 1-Kontakt-Proben

Um bei den Vortests zur Ermittlung der geeigneten Dealloyingparameter den Materialverbrauch möglichst gering zu halten, wurden die von der TUHH gelieferten Proben in vier kleinere Teilproben geschnitten und diese jeweils separat dealloyed. Damit konnten mit einer Probe vier völlig unterschiedliche Versuche durchgeführt werden.

Bei vorangegangenen Arbeiten zur Widerstandsmessung in nanoporösen Materialien [48, 49] wurden die Proben anschließend an das Dealloying für die Widerstandsmessung neu kontaktiert. Die in-operando Widerstandsmessung beim Dealloying verlangt eine neue Methode, bei der sämtliche Kontakte bereits zu Beginn angebracht werden. Die Drähte dürfen auch während des Dealloyings den Kontakt zur Probe nicht verlieren. Nach einigen gescheiterten Versuchen, Golddraht mit einer Punktschweißmaschine an eine Probe zu heften, wurde die Idee verfolgt, den Kontakt über Diffusion an die Probe zu bonden. Dafür wurden die Kontaktdrähte (Au, \varnothing 0.25 mm) an einem Ende im Schraubstock flach gepresst und anschließend unter Anpressdruck auf der Probe platziert. Dafür wurde die Probe mit den flachen Drähten sorgfältig zwischen zwei Edelstahlplättchen positioniert, an drei um die Probe angeordneten Bohrungen mit Sechskantschrauben und Beilagscheiben gegeneinander verschraubt werden. Die Probe wurde zum Herstellen der Verbindung gemeinsam mit den Edelstahlplättchen und den Schrauben für 2 h bei 300 °C im Ofen auf Temperatur gehalten. Aus praktischen Gründen wurden zuerst vier Drähte an eine ganze Probe gebondet (Abb. 3.1a), die erst im Anschluss in vier kleinere Proben zerschnitten wurde (Abb. 3.1b). Die so entstandenen Kontaktstellen können das Gewicht der Probe tragen und erleichtern damit den Versuchsaufbau, weil die Probe frei hängend im Elektrolyten platziert werden kann. Allerdings hat der während dem Bonden notwendige

Anpressdruck und die damit verbundene Verformung um die Kontaktstelle mechanische Spannungen in der Probe zur Folge. Diese Spannungen führen beim Dealloying dazu, dass die Probe nahe am Kontakt sehr anfällig für Risse ist. Versuche haben gezeigt, dass die bereits kontaktierten Proben vor dem Dealloying noch einmal gegläht werden müssen, um nicht bereits ohne äußere Einwirkung zu zerbrechen.

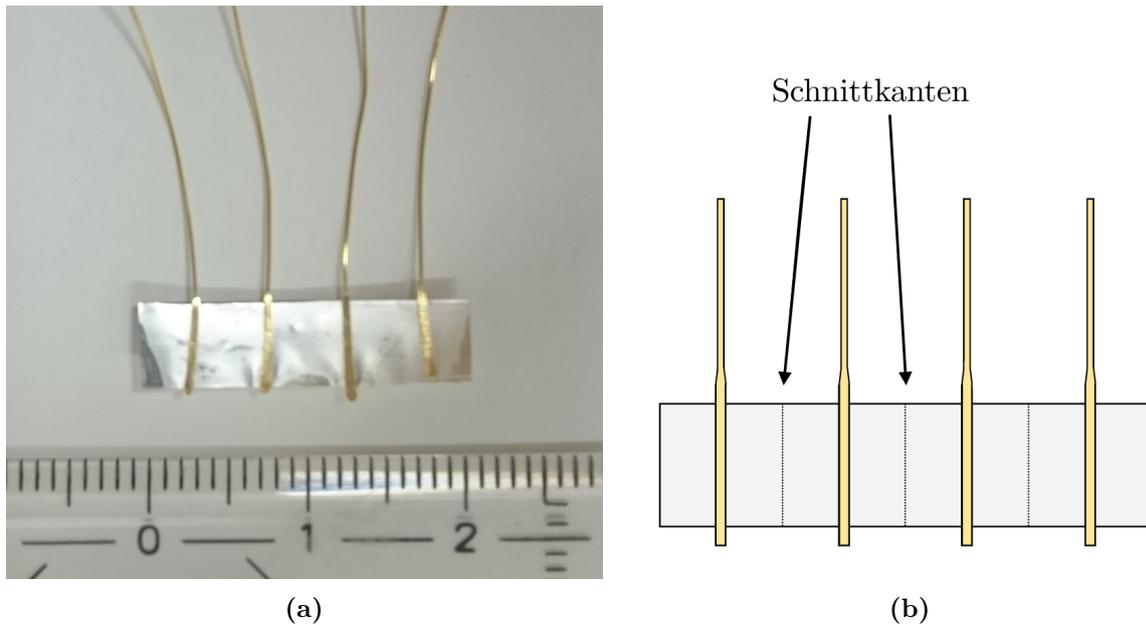


Abbildung 3.1: (a) Bild einer mit Diffusionsbonding kontaktierten Probe vor dem Schneiden. Die flachgepressten Drähte sind bereits auf das Probenplättchen gebondet. Im unteren Bildbereich ist eine Skala in Einheiten von Zentimetern an die Probe angelegt. (b) Im Anschluss wird die Probe in vier kleinere Proben mit jeweils einem Kontakt geschnitten.

3.1.2 Probenkontaktierung der 5-Kontakt-Proben

Die mechanische Beanspruchung der Probe beim Diffusionsbonding (siehe Kapitel 3.1.1) führt dazu, dass das Material bereits während des Dealloyings nahe am Kontakt sehr leicht bricht. Durch vorsichtige Handhabung und geringe äußere Beeinflussung konnten die 1-Kontakt-Proben das Dealloying und eine anschließende Charakterisierung überstehen, ohne zu brechen. Bei den Proben, die mit fünf gebondeten Kontakten dealloyed wurden, war das nicht mehr möglich. Bereits die elastische Kraft, die von den Golddrähten auf die Probe ausgeübt wurde oder die inneren Spannungen des Materials selbst reichten aus, um die Probe während des Dealloyingprozesses zu zerstören. Ein vollständiger Versuch konnte so nicht durchgeführt werden. Um die Probe möglichst kräftefrei zu kontaktieren und die Funktion des Aufbaus während des ganzen Prozesses sicherzustellen, musste eine

Alternative zum Diffusionsbonding gefunden werden.

In weiteren Versuchen wurden dünnere Golddrähte (\varnothing 0.1 mm) verwendet, deren Enden wie zuvor großzügig im Schraubstock flachgepresst wurden. Die Kontaktdrähte wurden anschließend für 5 h bei 500 °C gegläht, um deren Eigenspannungen und damit die Krafteinwirkung auf die Probe zu minimieren. Die Probe wurde auf die nebeneinander platzierten flachgepressten Drähte gelegt, deren Enden mit einigen Millimetern Länge über die Probenkante umgeschlagen wurde (Abbildung 3.2). Die so entstehenden Häkchen können, wie auch die gebondeten Kontakte, das Gewicht der Probe tragen und sie kann wie zuvor hängend im Elektrolyten platziert werden.

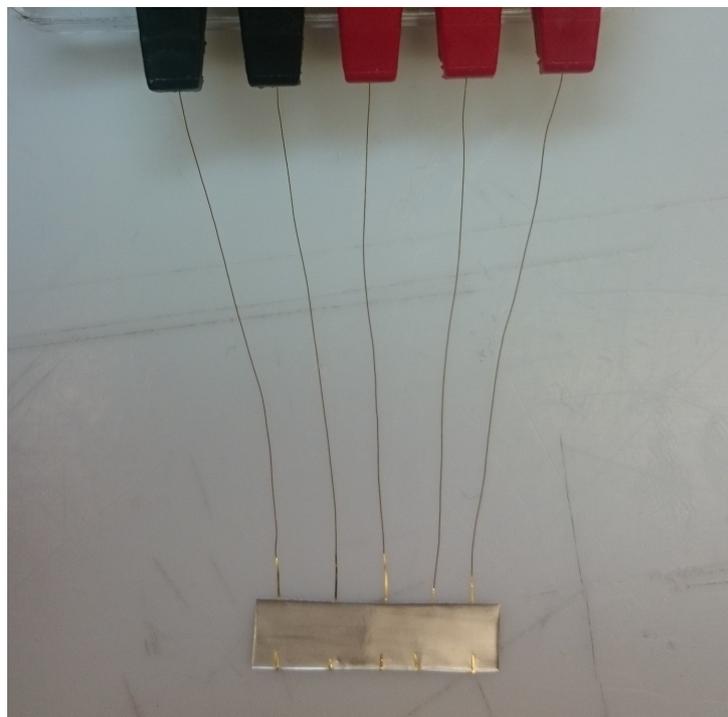


Abbildung 3.2: Bild einer 5-Kontakt-Probe für das Dealloying mit gleichzeitiger Widerstandsmessung. Die flachgepressten Drähte sind weichgeglüht und um die untere Kante der Probe umgeschlagen.

3.2 Chronoamperometrie (Dealloying)

Die kontaktierten Proben werden in einer elektrochemischen Zelle platziert und einer Chronoamperometrie unterzogen, um die gewünschte nanoporöse Struktur zu erzeugen. Chronoamperometrie bezeichnet ein elektrochemisches Verfahren, bei dem zwischen der Arbeitselektrode (Probe) und der Referenzelektrode einer elektrochemischen Zelle ein konstantes Potential angelegt wird. Der infolge dessen zwischen Arbeitselektrode und

Gegenelektrode fließende Strom wird als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Im Idealfall fällt der Strom in der Zelle im Zeitverlauf gegen Null, wenn sämtliche elektrochemischen Prozesse abgelaufen sind und sich ein Gleichgewicht an der Doppelschicht eingestellt hat. Neben der charakteristischen Zeit, die die Probe bis zu dieser vollständigen Beladung benötigt, kann aus der integrierten Stromkurve auch die Ladung berechnet werden, die als Folge des angelegten Potentials umgesetzt wird [22]:

$$\Delta Q = \int_0^{t_{mess}} \left[i(t) - \lim_{t \rightarrow \infty} i \right] dt \quad (3.1)$$

Wobei $i(t)$ den Dealloyingstrom bezeichnet und $\lim_{t \rightarrow \infty} i$ den sogenannten Leckstrom, der auftritt, weil sich in einer realen Zelle beispielsweise durch sehr langsam ablaufende Prozesse oder Elektrolyse des wässrigen Elektrolyten kein Gleichgewicht einstellt. Da der Leckstrom nicht zu den charakteristischen chemischen und physikalischen Prozessen in der Zelle beiträgt, muss er zur Korrektur vom Dealloyingstrom subtrahiert werden. Für die Messungen in dieser Arbeit werden die chronoamperometrischen Prozesse so lange fortgesetzt, bis sich der Strom über die letzten ca. 10% der Messzeit kaum noch verändert. Der Mittelwert des Stroms über diese letzten 10% der Messzeit wird als Leckstrom für die Ladungskorrektur herangezogen. Eine schematische Darstellung eines Versuchsaufbaus, wie er für diese Arbeit verwendet wird, und eine typische Messkurve sind in Abb. 3.3 zu sehen.

Beim Dealloying mittels Chronoamperometrie haben, abgesehen von der angelegten Spannung, auch die Wahl des Elektrolyten und des Materials der Gegenelektrode einen Einfluss auf das Ergebnis. Beispielsweise wurden Ag/Au-Legierungen in der Vergangenheit häufig in Perchlorsäure (HClO_4) [48], aber auch in Salpetersäure (HNO_3) [48] und Silbernitrat (AgNO_3) [15] dealloyed. Die verschiedenen Methoden funktionieren mit unterschiedlichen Parametern, laufen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten ab und liefern unterschiedliche Ergebnisse bezüglich der Ligamentgrößenverteilung und der Stabilität der nanoporösen Struktur. Die Wahl des Materials der Gegenelektrode hat Einfluss darauf, ob sich dealloytes Material aus der Arbeitselektrode an der Gegenelektrode abscheiden kann. Die Ergebnisse und der Ablauf des Dealloyings sind dabei zusätzlich von der Konzentration des jeweils verwendeten Elektrolyten abhängig. Tabelle 3.1 zeigt eine Auswahl der bei Dealloying-Prozessen verwendeten Parameter. Die Parameter der in Kapitel 4.1 durchgeführten Dealloyingversuche richten sich zum Teil nach diesen Literaturwerten.

Um den elektrischen Widerstand mit dem Fortschritt des Dealloying-Prozesses korrelieren

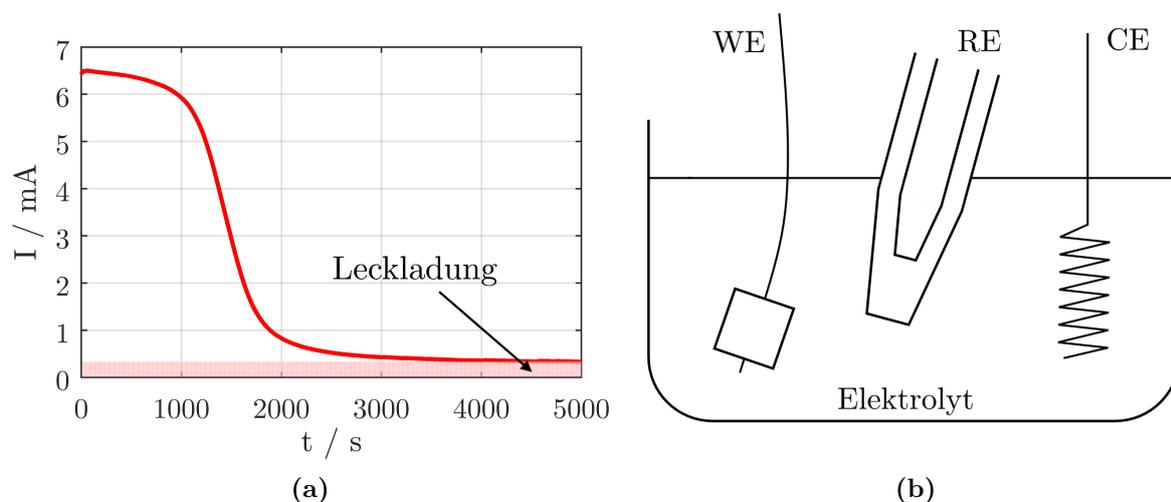


Abbildung 3.3: (a) Chronoamperometrie-Messkurve während des Dealloyings von Probe 5c. Der Bereich unter dem Leckstrom wurde markiert und entspricht der Leckladung des Versuchs, die bei der Auswertung vom integrierten Strom subtrahiert werden muss. (b) Schematische Darstellung der Versuchsanordnung, wie sie für das Dealloying in dieser Arbeit verwendet wurde. Die Probe wird als Arbeitselektrode (WE) und ein geeignetes leitfähiges Material als Gegenelektrode (CE) geschaltet. Zusammen mit einer Referenzelektrode (RE) wird der gesamte Versuchsaufbau im Elektrolyten positioniert.

Tabelle 3.1: Parameter für Dealloying-Prozess gemäß Literatur (exemplarisch)

Probe	Elektrolyt	Konzentration	Gegenelektrode	U / mV (vs. SHE)	Literatur
Ag ₇₅ Au ₂₅	HClO ₄	0.7 M	Platin	1050 ... 1200	Okman [50]
Ag ₇₅ Au ₂₅	HClO ₄	1.0 M	Silber	1050	Jin [51]
Ag ₈₀ Au ₂₀ Ag ₇₇ Au ₂₃ Ag ₇₂ Au ₂₈	HClO ₄	0.77	Platin	1120	Senior [52]
Ag ₇₅ Au ₂₅	HClO ₄	1.0 M	Kohlefaser	950	Mishra [20]
Ag ₇₅ Au ₂₅	AgNO ₃	0.1 M	Graphit	1400 ... 2000	Snyder [15]
Ag ₇₅ Au ₂₅	HNO ₃	1.0 M	Wolfram	1500	Wahl [48]
Ag ₇₅ Au ₂₅	HNO ₃	Konzentriert	-	stromlos	Snyder [15]

zu können, wird nach einer Methode gesucht, bei der die Ladung der Chronoamperometrie mit dem verbleibenden Silbergehalt in der Probe in Verbindung gebracht werden kann. Dafür sind in erster Linie Elektrolyten von Interesse, bei denen der sogenannte *stromlosen Anteil* beim Dealloying möglichst verschwindet. Das sind Elektrolyte, die von sich aus nicht in der Lage sind, die Probenlegierung anzugreifen oder zu korrodieren; beispielsweise verdünnte Säuren oder Silbernitrat. Snyder [15] verwendet beim Dealloying AgNO₃ als Elektrolyt und schreibt, dass sich für jedes Ag-Atom, das sich aus der Probe löst, ein

Ag-Atom an der Gegenelektrode abscheidet. Das mache sich durch eine dauerhafte pH-Neutralität des Elektrolyten bemerkbar. Zudem verursacht AgNO_3 keinen stromlosen Anteil im Dealloying. Wenn beides der Fall ist, liefert die Ladungskurve des Dealloyings zusammen mit der Ag-Abscheidung an der Gegenelektrode zu jedem Zeitpunkt einen direkten Hinweis auf den Restsilbergehalt in der Probe und ist damit die für diese Arbeit bevorzugte Methode.

Bei der Auswertung der Messdaten ist zu beachten, dass der Strom beim Dealloying nicht nur aus den aus der Probe herausgelösten Ag-Atomen resultiert, sondern auch Sauerstoff einen Beitrag liefert, wenn Ag- und Au-Atome an der Probenoberfläche oxidiert werden oder wenn OH^- -Gruppen aus dem Elektrolyt an der Oberfläche adsorbieren. Um die umgesetzte Ladung ihren - in unterschiedliche Richtung ablaufenden - Prozessen zuordnen zu können, wird der Strom des ersten halben Zyklus des direkt dem Dealloying nachfolgenden Zyklovoltammogramms integriert. Die in diesem Halbzyklus umgesetzte Ladung entspricht dem zuvor adsorbierten Sauerstoff und den Oxiden auf der Probe, die desorbieren bzw. reduziert werden, wenn ein kathodisches Potential angelegt wird. Die Differenz zwischen der gesamten umgesetzten, Leckstrom-korrigierten Ladung der Chronoamperometrie und der Ladung, die bei der ersten Reduktion der Probe in der Zyklovoltammetrie umgesetzt wird, kann dem Transport von Ag aus der Probe zugeordnet werden.

Die Dealloying-Versuche mit den 1-Kontakt-Proben (Kapitel 4.1) werden mit dem Potentiostat *PGSTAT128N* der Firma Autolab durchgeführt, die Versuche an den 5-Kontakt-Proben mit gleichzeitiger Widerstandsmessung (Kapitel 4.2) mit dem Potentiostat *VoltaLab PGZ 100* der Firma Radiometer Analytical.

3.3 Zyklovoltammetrie

Bei der Zyklovoltammetrie wird die an eine elektrochemische Zelle angelegte Spannung zyklisch als periodische Dreiecksspannung verändert. Innerhalb eines Zyklus durchläuft der Potentiostat dabei den gewünschten Spannungsbereich, jeweils einmal in beide Richtungen mit einer konstanten Geschwindigkeit (Sweep-Rate). Der dabei zwischen Arbeits- und Gegenelektrode fließende Strom wird aufgezeichnet und in Abhängigkeit von der Beladungsspannung in einem sogenannten Zyklovoltammogramm dargestellt (siehe Abbildung 3.4). Die im Zyklovoltammogramm entstehenden Ströme und Peaks geben Auskunft über die Prozesse, die dabei in der elektrochemischen Zelle ablaufen. Je nach Anwendungsfall

können dabei die Sweep-Rate und die Anzahl der wiederholten Zyklen stark variieren. Basierend auf den Arbeiten von Wahl [48, 53] und Steyskal [54] werden in der vorliegenden Arbeit Sweep-Raten zwischen 0.1 mV/s und 50 mV/s verwendet und zwischen 5 und 100 Zyklen aufgenommen. Sämtliche Zyklovoltammogramme in dieser Arbeit werden in 1-molarer KOH durchgeführt. Aufgrund der hohen Probenoberfläche sind die Ströme beim Zyklieren einer Nanostruktur vergleichsweise hoch. Da derselbe Strom auch über die Gegenelektrode fließt, ist es zweckmäßig ein Material mit mindestens gleich großer Oberfläche zu verwenden. Aus diesem Grund werden bei Versuchen mit dealloyten Proben Tücher aus Kohlenstofffasern als Gegenelektroden verwendet. Diese sind zusammengerollt und mit einem Golddraht, der zur Kontaktierung dient, unwickelt.

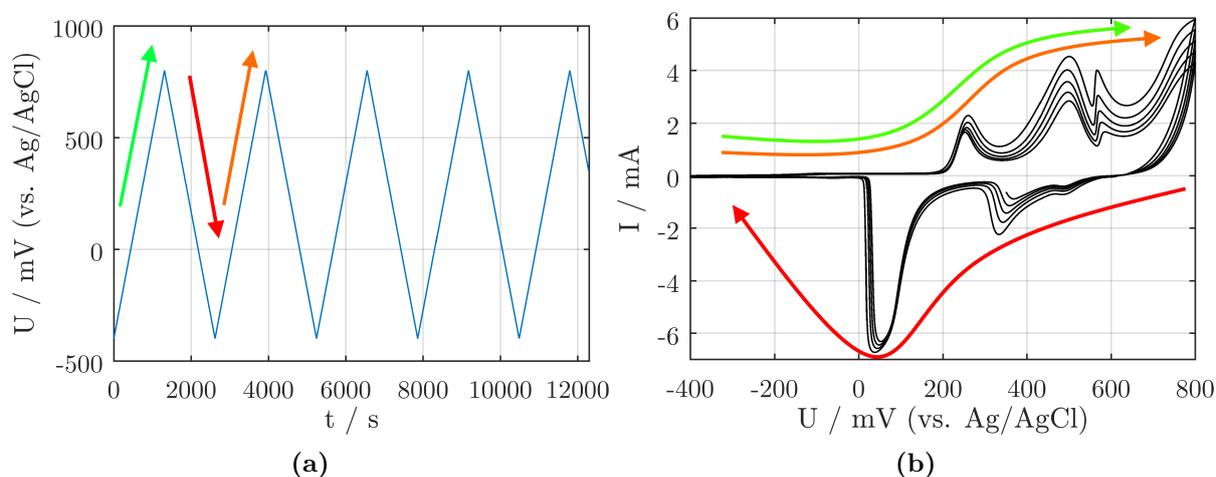


Abbildung 3.4: (a) Die Spannung wird bei der Zyklovoltammetrie als periodische Dreiecksspannung an die Probe angelegt. Innerhalb eines Zyklus durchläuft der Potentiostat den gewünschten Spannungsbereich in beide Richtungen mit konstanter Sweep-Rate. (b) Stellt man den in der elektrochemischen Zelle fließenden Strom in Abhängigkeit der angelegten Dreiecksspannung dar, erhält man ein Zyklovoltammogramm. Die Richtung, in der das Zyklovoltammogramm durchlaufen wird, ist mit Pfeilen angedeutet. Die Abbildung zeigt ein Zyklovoltammogramm der nanoporösen Goldprobe 4c.

Die Zyklovoltammetrie erfüllt in dieser Arbeit hauptsächlich den Zweck, die Probe nach dem Dealloying zu charakterisieren. Mit Hilfe von Zyklovoltammogrammen können beispielsweise die spezifische Probenoberfläche und der Restsilbergehalt in der Probe abgeschätzt werden. Weiters wird, analog zu den Messungen von Wahl [48], auch der durchstimmbare elektrische Widerstand der nanoporösen Probe untersucht. Dabei wird während der laufenden Zyklovoltammetrie der Widerstand der Probe gemessen und auf Durchstimmbbarkeit hin untersucht.

Um die Probenoberfläche zu bestimmen, werden mehrere Zyklovoltammogramme im elektrochemischen Doppelschichtbereich mit unterschiedlichen Sweep-Raten durchgeführt. Der stationäre, sogenannte *Doppelschichtstrom* I_{DS} ist proportional zur Sweep-Rate s , zur Probenoberfläche A und zur Doppelschichtkapazität C^d der Elektroden-Elektrolyt Grenzschicht [22]:

$$C^d A = \frac{I_{DS}}{s} \quad (3.2)$$

Der Versuchsaufbau ist in Abb. 3.5 dargestellt. Die untersuchten dealloyten Proben werden vor der Zyklovoltammetrie für mehrere Stunden in Wasser eingelegt, um Reste des Elektrolyten, der für das Dealloying verwendet wird aus den Nanostrukturen zu entfernen. Die Messungen werden genau wie bei den Dealloying-Versuchen (Kapitel 3.2) mit dem Potentiostat *PGSTAT128N* der Firma Autolab und dem Potentiostat *VoltaLab PGZ 100* der Firma Radiometer Analytical durchgeführt.

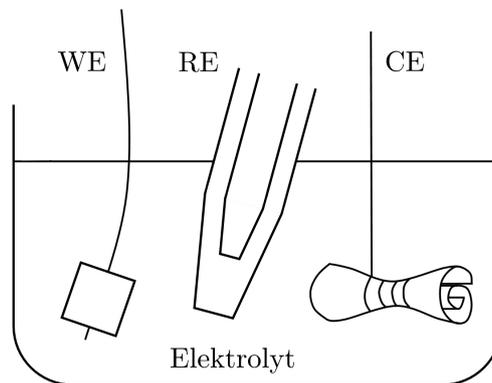


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus für die Zyklovoltammetrie. Die Probe wird als Arbeitselektrode (WE) geschaltet, als Gegenelektrode (CE) dient ein Kohlenstoffasertuch, das zusammengerollt und zur Kontaktierung mit einem Golddraht umwickelt wurde. Zusammen mit einer Referenzelektrode (RE) wird der gesamte Versuchsaufbau im Elektrolyten positioniert.

3.4 Widerstandsmessung

Die Widerstandsmessung während des Dealloyings und der Zyklovoltammetrie wird mit dem Sourcemeter *Keithley 2400* der Firma Keithley durchgeführt. Gleichzeitig zu den Prozessen, die kontinuierlich in der elektrochemischen Zelle ablaufen, wird die Probe im Sekundentakt mit einem Messstrom beschickt, der lediglich durch die Probe, nicht jedoch durch den Elektrolyten fließen soll. Der Spannungsabfall in der Probe wird dabei für

die Berechnung des Widerstands herangezogen. Um Unsicherheiten durch Leitungs- oder Kontaktwiderstände auszuschließen, wird die Vierleitermessung verwendet (Kapitel 3.4.1). Wahl [48] hat im Rahmen seiner Diplomarbeit gezeigt, dass das beste Signal-Rausch-Verhältnis mit dem maximal möglichen Messstrom des Sourcemeters *Keithley 2400* von 100 mA erzielt wird. Weiters soll der Kontakt für die elektrochemische Zelle nicht einer derjenigen sein, die für die Widerstandsmessung verwendet werden (siehe Steyskal [54]). So kann der Einfluss des Messstroms auf das Potential in der elektrochemischen Zelle minimiert werden. Damit werden zum Erreichen der bestmöglichen Ergebnisse zusätzlich zum Kontakt des Potentiostaten vier weitere Kontakte für die Widerstandsmessung an der Probe benötigt.

3.4.1 Vierleitermessung

Bei der üblichen Widerstandsmessung mit einem Messgerät mit zwei Kontakten fließt der Messstrom über die Kontakte, die gleichzeitig zur Messung des Spannungsabfalls dienen. Diese Leitungs- und Kontaktwiderstände können groß sein im Verhältnis zum Messsignal und damit das Ergebnis verfälschen [55]. Um ausschließlich den Probenwiderstand zu messen, wurde die Probe daher mit vier, äquidistant und linear angeordneten Leitern kontaktiert. Über die äußeren beiden Leiter fließt der definierte Messstrom durch die Probe, während über die beiden inneren Kontakte hochohmig der Spannungsabfall gemessen wird. Der prinzipielle Unterschied der beiden Methoden wird in Abbildung 3.6 verdeutlicht.

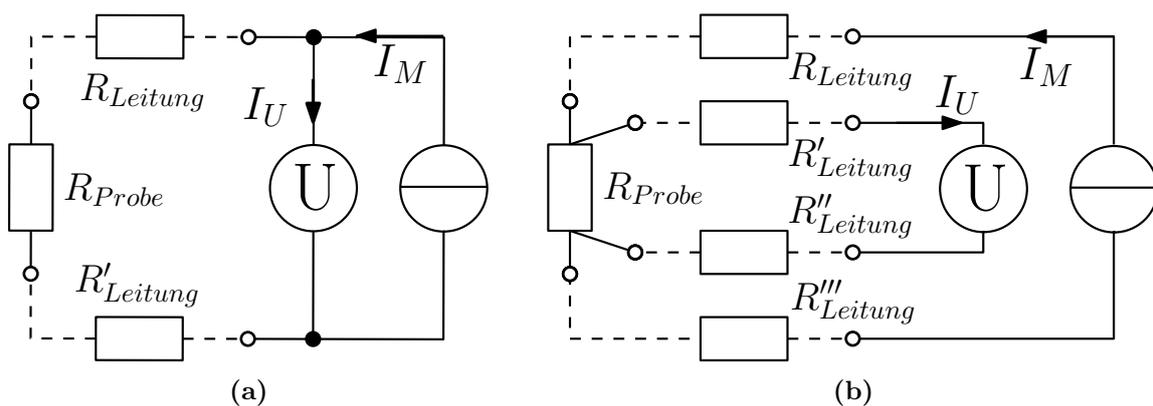


Abbildung 3.6: (a) Zweileitermessung: Gemessen wird der Spannungsabfall an der Stromquelle. Zusätzlich zum Messwiderstand wird sowohl der Leitungs-, als auch der Kontaktwiderstand mit gemessen. (b) Vierleitermessung: Es wird lediglich der Spannungsabfall über den Messwiderstand gemessen. Durch die hochohmige Spannungsmessung geht der Strom I_U gegen Null. Damit haben Leitungs- und Kontaktwiderstände keinen Einfluss auf die Messung.

Messergebnisse

Bei allen Versuchen werden die Proben zuerst chronoamperometrisch (Kapitel 3.2) mit den entsprechenden Parametern dealloyed. Anschließend wird das nanoporöse Material mehrere Stunden zum Spülen in ein Wasserbad gegeben, um den Elektrolyten möglichst vollständig aus der Struktur zu entfernen. Zur Charakterisierung werden die Proben letztlich einer Zyklovoltammetrie (Kapitel 3.3) mit mindestens fünf Zyklen in 1.0 M KOH unterzogen. Sämtliche Auswertungen werden in MATLAB durchgeführt.

Die elektrochemische Charakterisierung erfolgt über die Messdaten, die bei der Chronoamperometrie und der Zyklovoltammetrie aufgezeichnet werden. Entsprechend der Gleichung

$$Q_{Ag} = \frac{m_P \cdot w_{Ag} \cdot N_A \cdot e}{A_{Ag}} \quad (4.1)$$

kann über die Probenmasse m_P mit dem Silberanteil $w_{Ag} = 73 \text{ At.}\%$ ($\cong 59.7 \%$ Massenanteil) die Ladung Q_{Ag} berechnet werden, die theoretisch durch das Auslösen der gesamten Silbermenge beim Dealloying umgesetzt werden würde. Bei einem elektrochemischen Prozess, bei dem ein Silberatom aufgrund des angelegten Potentials aus der Probe entfernt wird, trägt dieses Silberatom als einwertiges Ion mit genau einer Elementarladung zum Messstrom bei. N_A ist die Avogadro-Konstante, e die Elementarladung und A_{Ag} bezeichnet die Atommasse von Silber. Die gemessene Ladung der Chronoamperometrie Q_{DA} wird lt. Gleichung 3.1 berechnet. Der darin enthaltene Ladungsanteil, der für die Bildung von Oxid umgesetzt wird, entspricht der Ladung, die bei der ersten Reduktion der Probe im Zyklovoltammogramm aufscheint. Die Berechnung dieser Ladung (Q_{PO}) erfolgt über die

Integration des entsprechenden Peaks, der als rote, gestrichelte Linie in den Abbildungen der Zyklovoltammogramme markiert ist (siehe z.B. Abbildung 4.2). Wird die Ladung des Primäroxids von der gesamten gemessenen Ladung der Chronoamperometrie subtrahiert, kann der Anteil der Ladung berechnet werden, der lediglich dem Auslösen des Silbers aus der Probe zugeordnet wird. Auf diese Weise kann der Restsilbergehalt $\tilde{x}_{Ag_{EC}}$ in der nanoporösen Struktur mit den Methoden der Elektrochemie abgeschätzt werden:

$$\tilde{x}_{Ag_{EC}} = \left(1 - \frac{Q_{DA} - |Q_{PO}|}{Q_{Ag}}\right) \cdot 0.73 \text{ At.}\% \quad (4.2)$$

Zusätzlich zur elektrochemischen Auswertung werden einige repräsentative Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht. Damit aufgenommene Bilder und EDX-Spektren geben zusätzliche Auskunft über die Ligamentgrößenverteilung und den Restsilbergehalt in den nanoporösen Proben.

4.1 Parametertests für das Dealloying

In diesem Kapitel werden die Tests zur Bestimmung zuverlässiger Dealloyingparameter behandelt. Dabei werden die Proben in verschiedenen Elektrolyten bei unterschiedlichen Spannungen dealloyed. Erfolgreiche Versuche, bei denen die Herstellung einer nanoporösen Struktur gelungen ist, werden soweit möglich quantitativ ausgewertet. Gewisse Einschränkungen gibt es für solche Proben, die während des Dealloyings Schaden nahmen und währenddessen oder bei der anschließenden Behandlung zerbrochen sind. Ferner konnte nur eine begrenzte Anzahl an Proben im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden.

4.1.1 AgNO₃

Dealloying in AgNO₃ bringt den für das Ziel dieser Arbeit großen Vorteil, dass der Dealloyingstrom selbst bereits ein direktes Maß für den Restsilbergehalt in der Probe darstellen soll. Weil keine selbstständig ablaufende Korrosion von Ag während des Dealloyings von Ag₇₃Au₂₇ in AgNO₃ stattfindet, trägt jedes aus der Probe entfernte Silberatom zum Dealloyingstrom bei. Der Elektrolyt verändert dabei im Idealfall seinen pH-Wert nicht. In dieser Arbeit werden Dealloying-Prozesse in 0.1 M AgNO₃ bei Spannungen von 1200 mV, 1300 mV und 1400 mV gegen Ag/AgCl durchgeführt. Das entspricht den Parametern, bei denen Snyder et al. bereits erfolgreich dealloyed haben [15].

In den Abbildungen 4.1, 4.3 und 4.5 sind die Stromverläufe der Dealloying-Prozesse der Proben bei den unterschiedlichen Spannungen in aufsteigender Reihenfolge dargestellt. Die Dealloyingkurven zeigen je nach Spannung eine etwas andere Dynamik. Der Stromverlauf in Abbildung 4.1 fällt im Vergleich zu den anderen Versuchen relativ schnell ab. Durch die geringe Spannung von 1200 mV könnte die Reaktionskinetik frühzeitig verlangsamen oder die Probe sogar passivieren, was zu größeren Silberrückständen in der nanoporösen Goldstruktur führen kann. Die Chronoamperometrie der Probe 5c in Abbildung 4.5 bei 1400 mV weist zu Beginn der Messung eine Art Plateau auf, das darauf schließen lässt, dass die Probe nicht so schnell passiviert. Dieser Versuch besitzt allerdings einen deutlich höheren Leckstrom als die Versuche bei geringerer Spannung. Das ist ein Indiz dafür, dass die Spannung in der elektrochemischen Zelle bereits ausreicht, um den wässrigen Elektrolyten durch Elektrolyse aufzuspalten und Gas zu erzeugen. Das Dealloying der Probe 5d mit der Spannung von 1300 mV in Abbildung 4.3 zeigt einen guten Kompromiss zwischen den beiden anderen Versuchen. Einerseits zeigt die Reaktionskinetik die selbe Form wie bei höherer Spannung, andererseits reicht die Spannung nicht für eine bemerkenswerte Gasentwicklung in der elektrochemischen Zelle aus. Aus diesem Grund werden die späteren Versuche für die Widerstandsmessung während des Dealloyings mit 1300 mV durchgeführt.

Die dazugehörigen Zyklovoltammogramme sind in den Abbildungen 4.2, 4.4 und 4.6 zu sehen. Darin ist jeweils der erste Halbzyklus hervorgehoben, bei dem das Primäroxid von der Probe reduziert wird. Dieser Peak besteht lediglich aus dem beim Dealloying erzeugten Silberoxid und ist größer als die Peaks des adsorbierten Sauerstoffs an der selben Stelle in den späteren Zyklen. Probe 1 wurde insgesamt 105 Zyklen unterzogen (Abbildung 4.2), dabei sieht man die Vergrößerung der Struktur, die mit der Verkleinerung der Probenoberfläche einen deutlich geringeren Strom im Zyklovoltammogramm zur Folge hat.

Repräsentativ für die in AgNO_3 dealloyten Proben sind in den Abbildungen 4.7a und 4.7b rasterelektronenmikroskopische Bilder der Probe 5d vor bzw. nach dem Reduzieren des Primäroxids dargestellt. Die Aufnahme der oxidierten Probe (ohne Zyklovoltammetrie) ist stärker vergrößert, als die anderen REM-Aufnahmen und zeigt nur unscharf erkennbare Ligamente. Die reduzierte Probe zeigt eine ausgeprägte nanoporöse Goldstruktur mit Ligamenten mit einem Durchmesser von etwa 30 nm.

In Tabelle 4.1 sind die wichtigsten Daten der Auswertung der Dealloying-Prozesse in

AgNO₃ zusammen gefasst. Zum Vergleich: Snyder konnte in seinen Proben einen Restsilbergehalt von etwa 15 At.% bis 25 At.% feststellen. [15]

Tabelle 4.1: Überblick über die umgesetzten Ladungen gemäß Chronoamperometrie und Zyklovoltammetrie, sowie der daraus berechnete Restsilbergehalt in der nanoporösen Probe 5c und der im Rasterelektronenmikroskop gemessene Restsilbergehalt (Probe 5d).

U ... Spannung der Chronoamperometrie

m_P ... Probenmasse

Q_{DA} ... Beim Dealloying umgesetzte Ladung; Leckstrom-korrigiert

Q_{Ag} ... Gesamtladung, würde sämtliches Ag aus der Probe entfernt werden.

Q_{PO} ... Ladung des Primäroxids

$\tilde{x}_{Ag,EC}$... Restsilbergehalt in At.% gemäß elektrochemischer Charakterisierung.

$\tilde{x}_{Ag,EDX}$... Restsilbergehalt in At.% aus dem EDX-Spektrum.

Probe	U / mV	m_P / mg	Q_{Ag} / C	Q_{DA} / C	Q_{PO} / C	$\tilde{x}_{Ag,EC}$ / %	$\tilde{x}_{Ag,EDX}$ / %
1a	1200	19	10,15	15,41	-	-	-
5d	1300	15	8,01	10,96	-	-	7,39
5c	1400	15	8,01	9,03	1,87	7,74	-

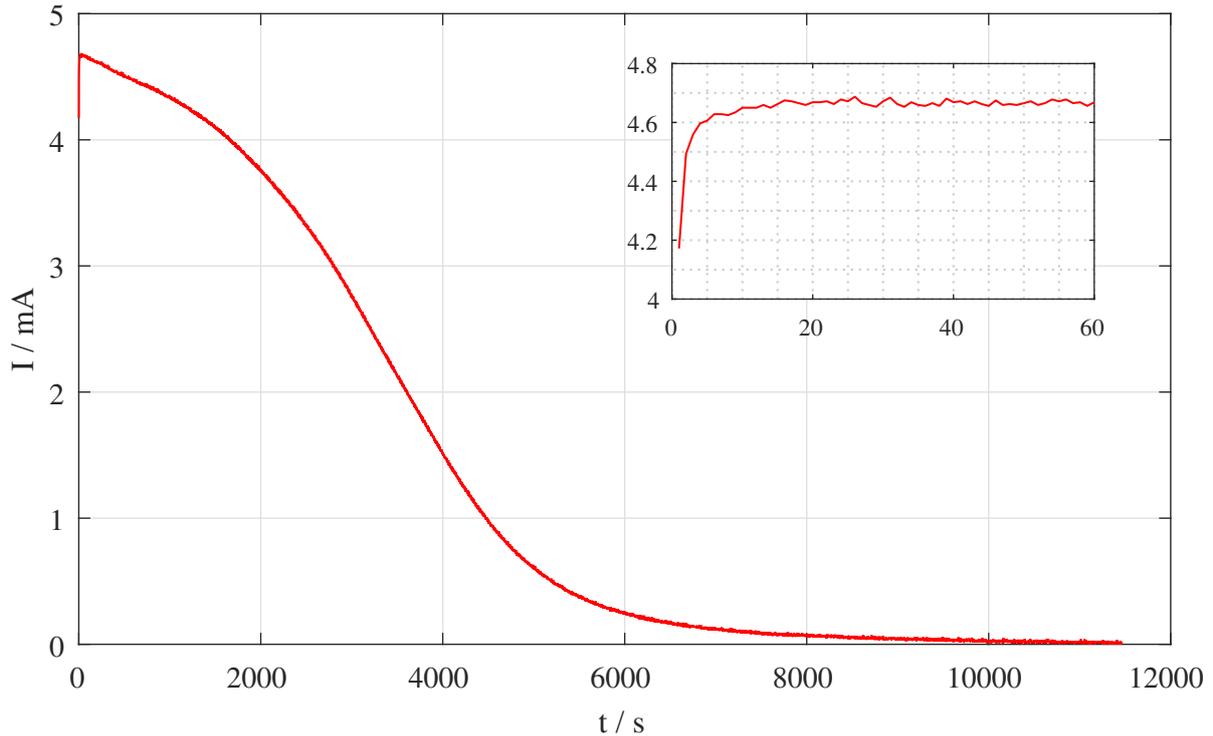


Abbildung 4.1: Dealloying der Probe 1 (19 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$) in 0.1 M AgNO_3 bei einem Potential von 1200 mV gegen Ag/AgCl. Die Detailansicht zeigt die ersten sechzig Sekunden des Dealloying-Prozesses.

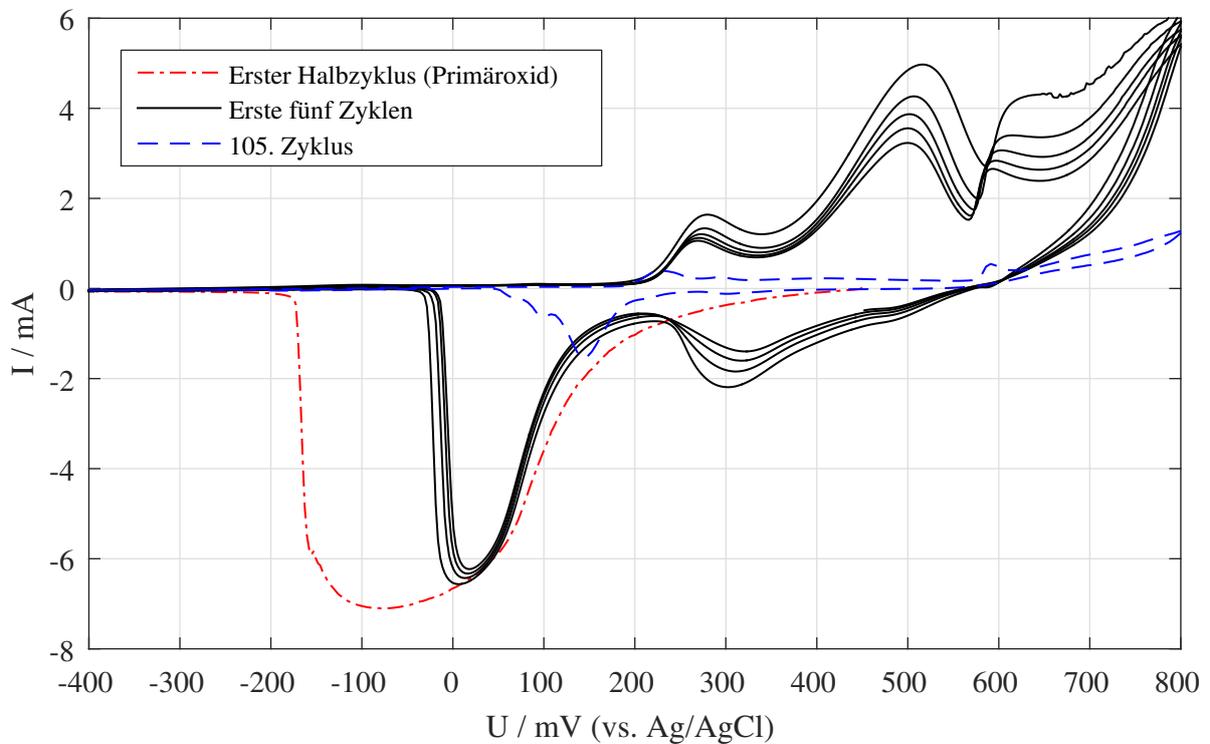


Abbildung 4.2: Zyklovoltammogramm der Probe 1 in 1 M KOH und einer Sweep-Rate von 1 mV/s nach dem Dealloying-Prozess gemäß Abbildung 4.1.

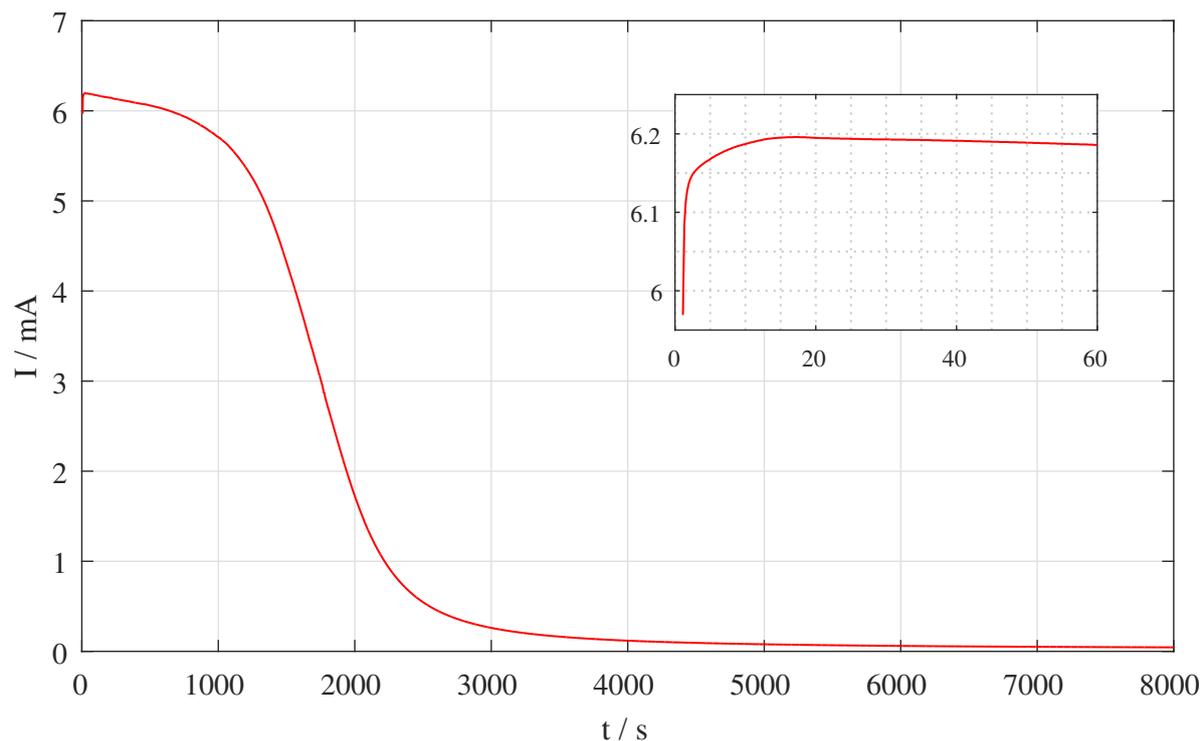


Abbildung 4.3: Dealloying der Probe 5d (15 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$) in 0.1 M AgNO_3 bei einem Potential von 1300 mV gegen Ag/AgCl. Die Detailansicht zeigt die ersten sechzig Sekunden des Dealloying-Prozesses.

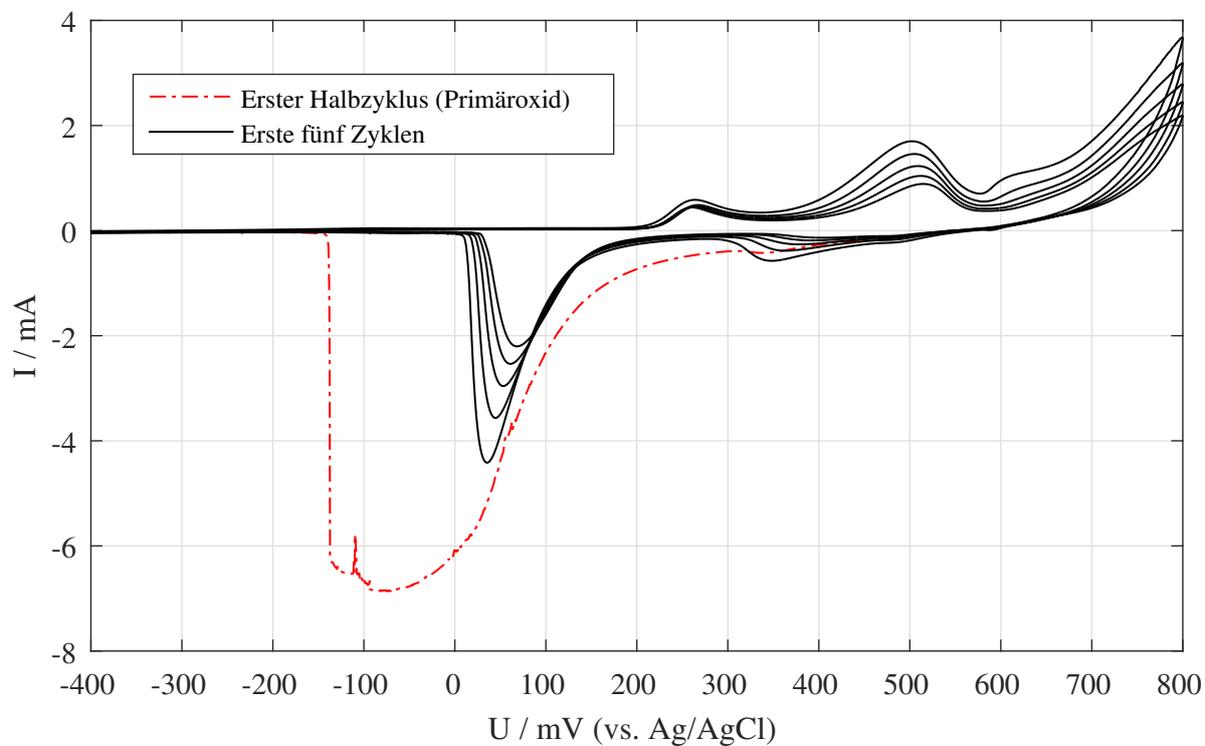


Abbildung 4.4: Zyklovoltammogramm der Probe 5d in 1 M KOH und einer Sweep-Rate von 1 mV/s nach dem Dealloying-Prozess gemäß Abbildung 4.3. Die Probe ist vor der Messung zerbrochen.

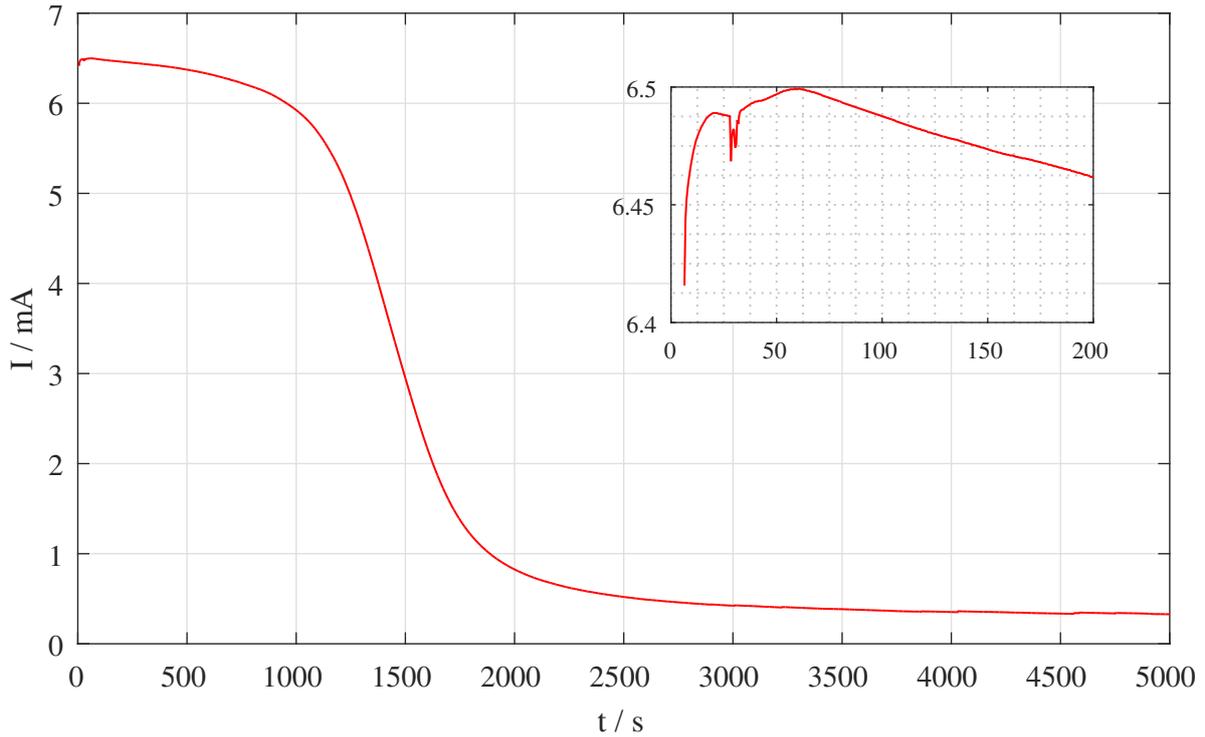


Abbildung 4.5: Dealloying der Probe 5c (15 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$) in 0.1 M AgNO_3 bei einem Potential von 1400 mV gegen Ag/AgCl. Die Detailansicht zeigt die ersten 200 Sekunden des Dealloying-Prozesses.

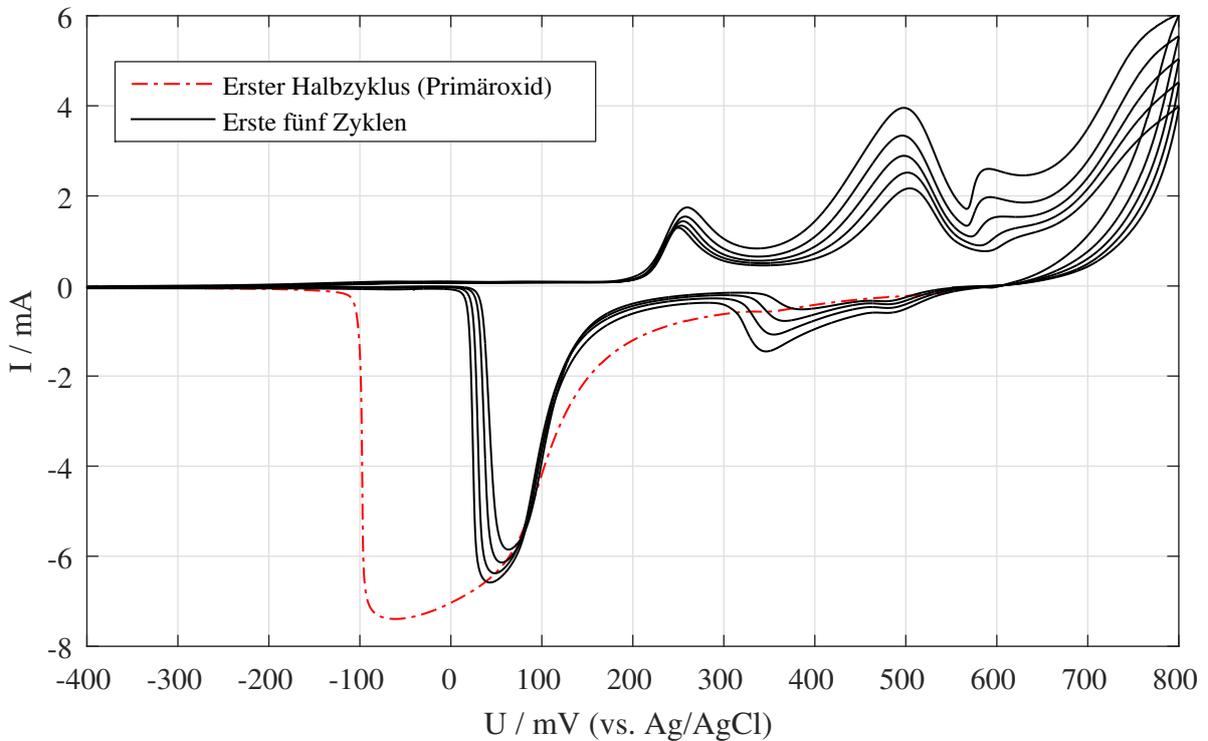
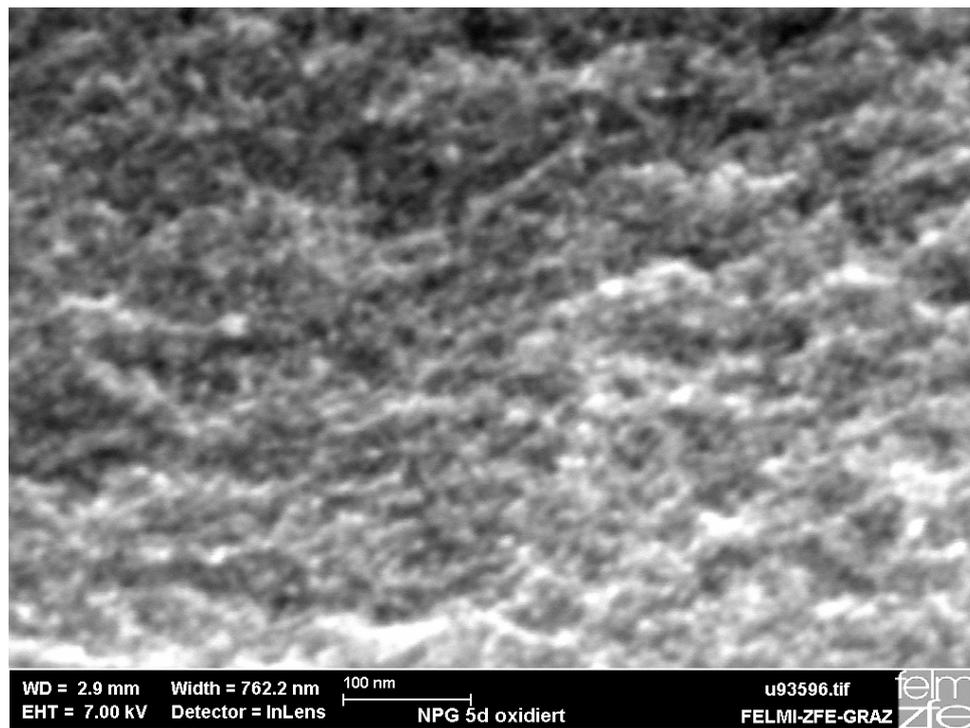
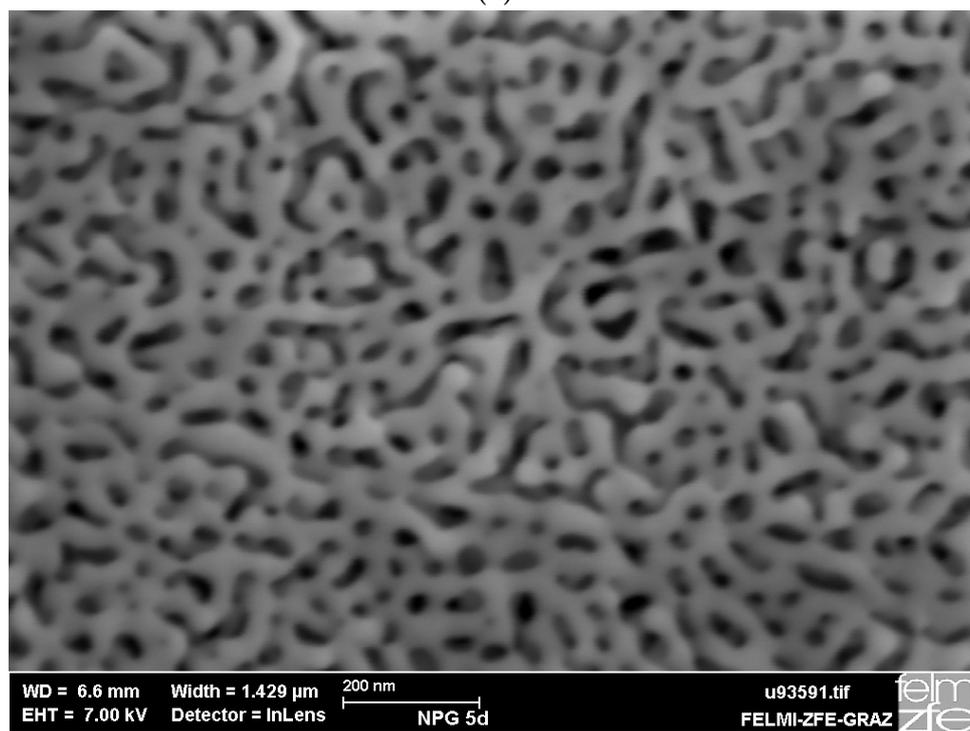


Abbildung 4.6: Zyklovoltammogramm der Probe 5c in 1 M KOH und einer Sweep-Rate von 1 mV/s nach dem Dealloying-Prozess gemäß Abbildung 4.5.



(a)



(b)

Abbildung 4.7: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe 5d im oxidierten (a) und reduzierten Zustand (b) (nach 5 Zyklen in der Zyklovoltammetrie). Die Probe wurde in 0.1 M AgNO_3 bei einem Potential von 1300 mV gegen Ag/AgCl dealloyed. Die sehr kleinen Ligamente der oxidierten Probe sind nur unscharf zu erkennen und dürften einen Durchmesser von weniger als 10 nm besitzen. Nach Reduktion des Primäroxids vergrößert die Struktur und die Ligamentdurchmesser wachsen auf etwa 30 nm an.

4.1.2 HNO₃

Basierend auf der Masterarbeit von Patrick Wahl [48] werden testweise Dealloying-Versuche in verdünnter Salpetersäure durchgeführt. Tabelle 4.2 gibt einen Überblick über die verschiedenen durchgeführten Tests, von denen lediglich einer zur Erzeugung einer nanoporösen Goldstruktur geführt hat. Die Stromkurve des erfolgreichen Dealloying-Versuches der Probe 3d ist in Abbildung 4.8 dargestellt. Beim Aufzeichnen der Daten während der Zyklovoltammetrie dieser Probe trat ein Fehler in der Messsoftware auf, der dazu führte, dass lediglich die letzten fünf der insgesamt sechzig durchgeführten Zyklen gespeichert wurden. Daher ist die Ladungsmenge des Primäroxids unbekannt. Es ist nicht möglich, diese Ladungsmenge nach der ersten Reduktion der Probe erneut zu messen. Eine quantitative Auswertung des Restsilbergehalts der Probe 3d auf elektrochemischer Basis ist daher nur begrenzt möglich. Es lässt sich mit den vorhandenen Daten aussagen, dass der Restsilbergehalt $\tilde{x}_{\text{Ag-EC}} < 20 \%$ beträgt. Es wurde zusätzlich ein EDX-Spektrum aufgenommen, wodurch ein Restsilbergehalt von $\tilde{x}_{\text{Ag-EDX}} = 3.0 \%$ festgestellt werden konnte. Der Versuch 3b wurde mit einer Gegenelektrode aus Wolfram anstatt aus Gold durchgeführt, da sich gemäß [48] auf Wolfram mehr Silber abscheiden könnte. Es hat sich aber gezeigt, dass die Abscheidung von Silber an der Gegenelektrode, unabhängig davon ob diese aus Gold oder Wolfram besteht, nicht nennenswert groß ist.

Tabelle 4.2: Überblick über die Dealloyingversuche, die mit HNO₃ als Elektrolyt durchgeführt wurden. Im Versuch mit einer Spannung von $U = 1100 \text{ mV}$ konnte eine nanoporöse Struktur erzeugt werden.

WE ... Bezeichnung der Ag₇₃Au₂₇-Probe

CE ... Material der Gegenelektrode

c ... Molarität des Elektrolyten (HNO₃)

OCP ... Open Circuit Potential

U ... angelegtes Potential

$\tilde{x}_{\text{Ag-EC}}$... Restsilbergehalt in At.% gemäß elektrochemischer Charakterisierung.

$\tilde{x}_{\text{Ag-EDX}}$... Restsilbergehalt in At.% aus dem EDX-Spektrum.

WE	CE	c / Mol/L	OCP / mV	U / mV	Erfolg	$\tilde{x}_{\text{Ag-EC}} / \%$	$\tilde{x}_{\text{Ag-EDX}} / \%$
3c	Gold	1.0	400	550 ... 750	Nein	-	-
3a		5.0	840	900	Nein	-	-
3d		5.0	840	1000	Ja	< 20	3.0
3b		5.0	840	1100	Nein	-	-

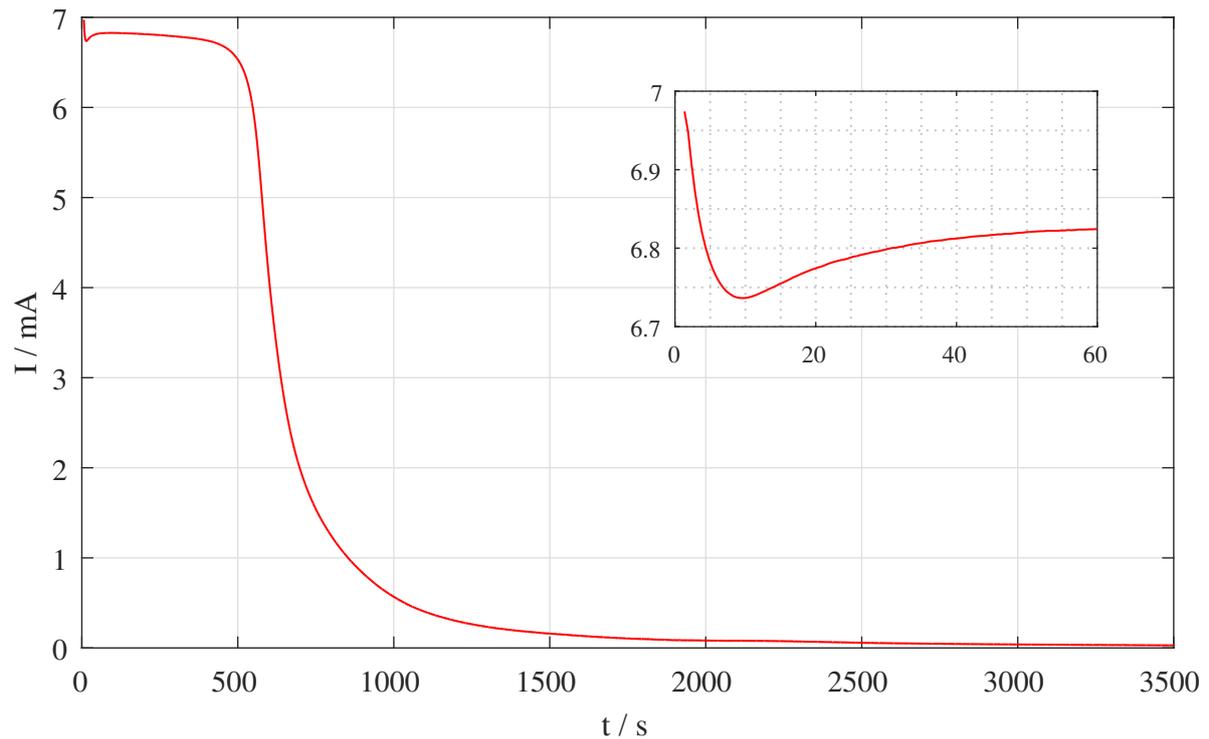


Abbildung 4.8: Dealloying der Probe 3d (13 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$) in 5 M HNO_3 bei einem Potential von 1000 mV gegen Ag/AgCl. Die Detailansicht zeigt die ersten 60 Sekunden des Dealloying-Prozesses.

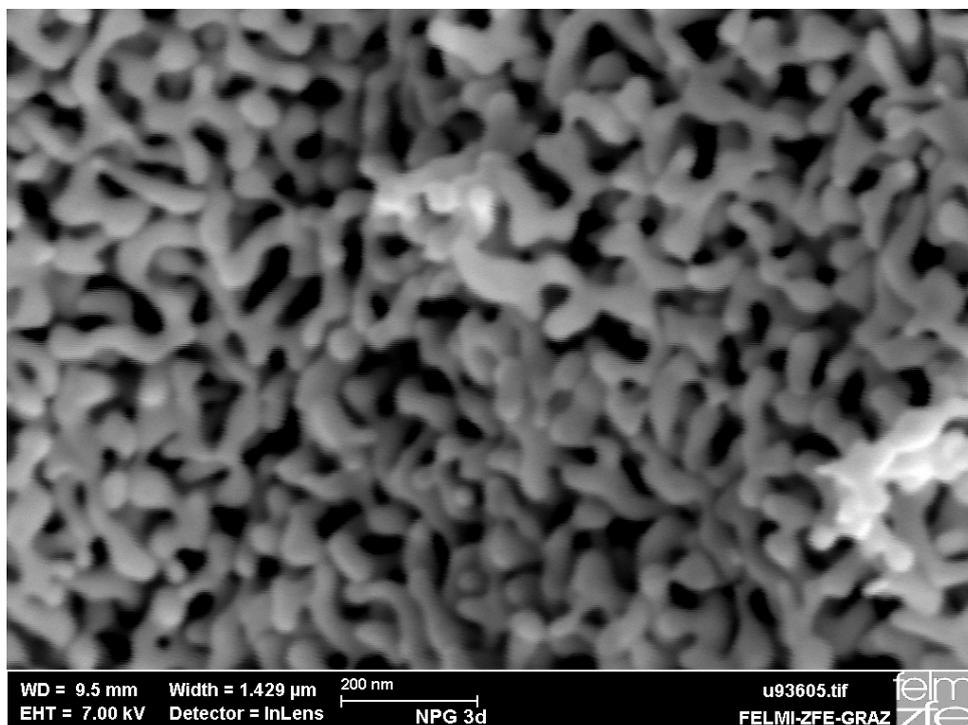


Abbildung 4.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der gemäß Abb. 4.8 dealloyten Probe 3d nach Zyklovoltammetrie.

4.1.3 H₂SO₄

Konzentrierte Schwefelsäure ist stark genug, um Ag/Au-Legierungen ohne externes Potential zu korrodieren. Das ist mit verdünnter Schwefelsäure nicht mehr möglich und das Dealloying findet lediglich bei Anlegen einer Spannung statt. Dadurch besitzt verdünnte H₂SO₄ die Grundvoraussetzung für die Versuche in der vorliegenden Arbeit.

Es wurden zwei erfolgreiche Versuche in 1 M H₂SO₄ bei einer Dealloyingspannung von 1150 mV bzw. 1200 mV durchgeführt, wobei die Messdaten des Versuchs bei 1150 mV von der Software nicht abgespeichert wurden. Für die Auswertung liegt somit nur das Dealloying der Probe 4c bei einer Spannung von 1200 mV vor. Abbildung 4.10 zeigt den Stromverlauf des Dealloying-Prozesses. Das Zyklovoltammogramm ist in Abbildung 4.11 zu sehen. Tabelle 4.3 zeigt die Eckdaten der Versuche, den aus den Messdaten berechneten Restsilbergehalt $\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EC}}$ und den im EDX gemessenen Restsilbergehalt $\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EDX}}$. Der berechnete Wert $\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EC}} = -18 \text{ At.}\%$ ist offensichtlich nicht sinnvoll. Das kommt dadurch zustande, dass beim Dealloying trotz Leckstromkorrektur sehr viel mehr Ladung (13 As) umgesetzt wurde, als für das Herauslösen des gesamten Silbers aus der Probe (9 As) notwendig gewesen wäre. Abzüglich der Ladung, die in der Zyklovoltammetrie dem Oxid zugeordnet wird (1.5 As) bleiben in diesem Versuch mindestens 2.5 As als Ladungsüberschuss übrig. Demzufolge müssen beim Dealloying Prozesse zum Strom beigetragen haben, die in der Auswertung nicht berücksichtigt werden. Das könnte beispielsweise die Gasentwicklung durch Elektrolyse des Elektrolyten gewesen sein, die einen großen Teil des Stroms ausmacht. Das EDX Spektrum liefert einen Restsilbergehalt in der Probe von $\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EDX}} = 13.6 \text{ At.}\%$.

Tabelle 4.3: Überblick über die Dealloyingversuche, die mit H₂SO₄ als Elektrolyt durchgeführt wurden. *Die Daten des erfolgreichen Dealloying-Prozesses der Probe 4d gingen während der Aufzeichnung verloren.

WE ...	Bezeichnung der Ag ₇₃ Au ₂₇ -Probe
CE ...	Material der Gegenelektrode
c ...	Molarität des Elektrolyten (HNO ₃)
OCP ...	Open Circuit Potential
U ...	angelegtes Potential
$\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EC}}$...	Restsilbergehalt in At.% gemäß elektrochemischer Charakterisierung.
$\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EDX}}$...	Restsilbergehalt in At.% aus dem EDX-Spektrum.

WE	CE	c / Mol/L	OCP / mV	U / mV	Erfolg	$\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EC}}$ / %	$\tilde{x}_{\text{Ag}_\text{EDX}}$ / %
4d	Platin	1.0	200	1150	Ja*	-	-
4c	Platin	1.0	200	1200	Ja	- 18.0	13.6

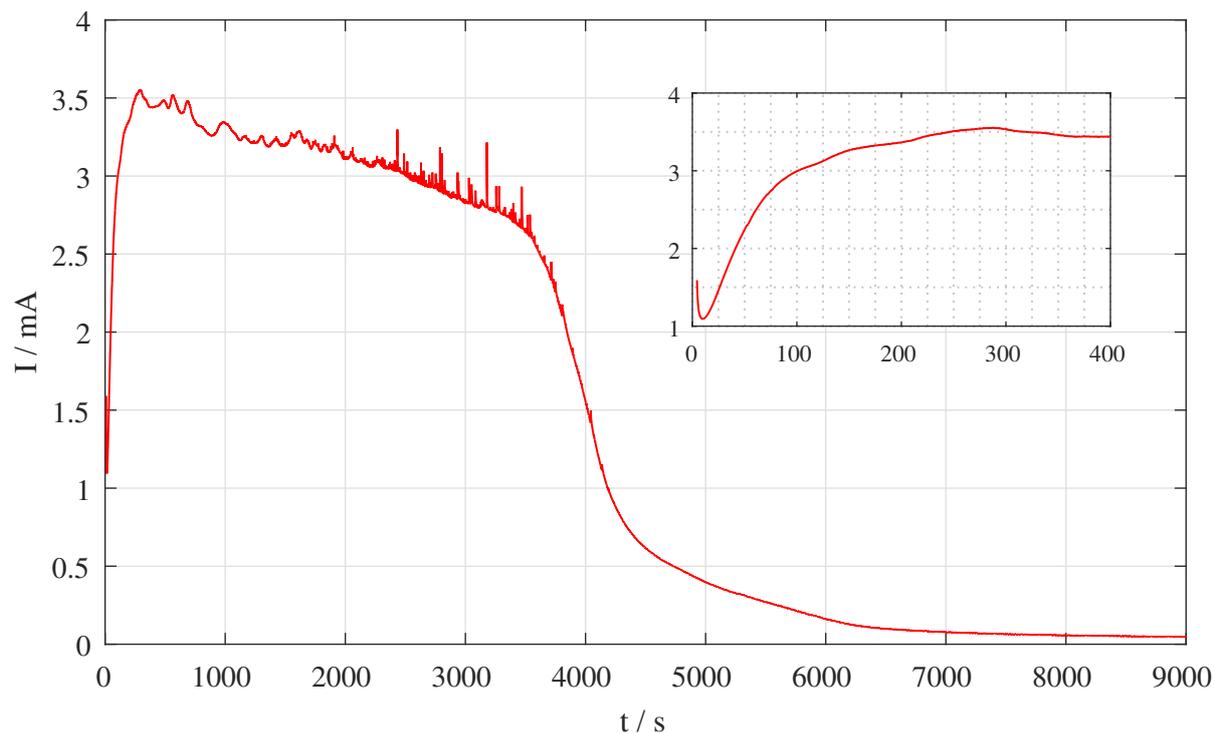


Abbildung 4.10: Dealloying der Probe 4c (17 mg Ag₇₃Au₂₇) in 1 M H₂SO₄ bei einem Potential von 1000 mV gegen Ag/AgCl. Die Detailansicht zeigt die ersten 60 Sekunden des Dealloying-Prozesses.

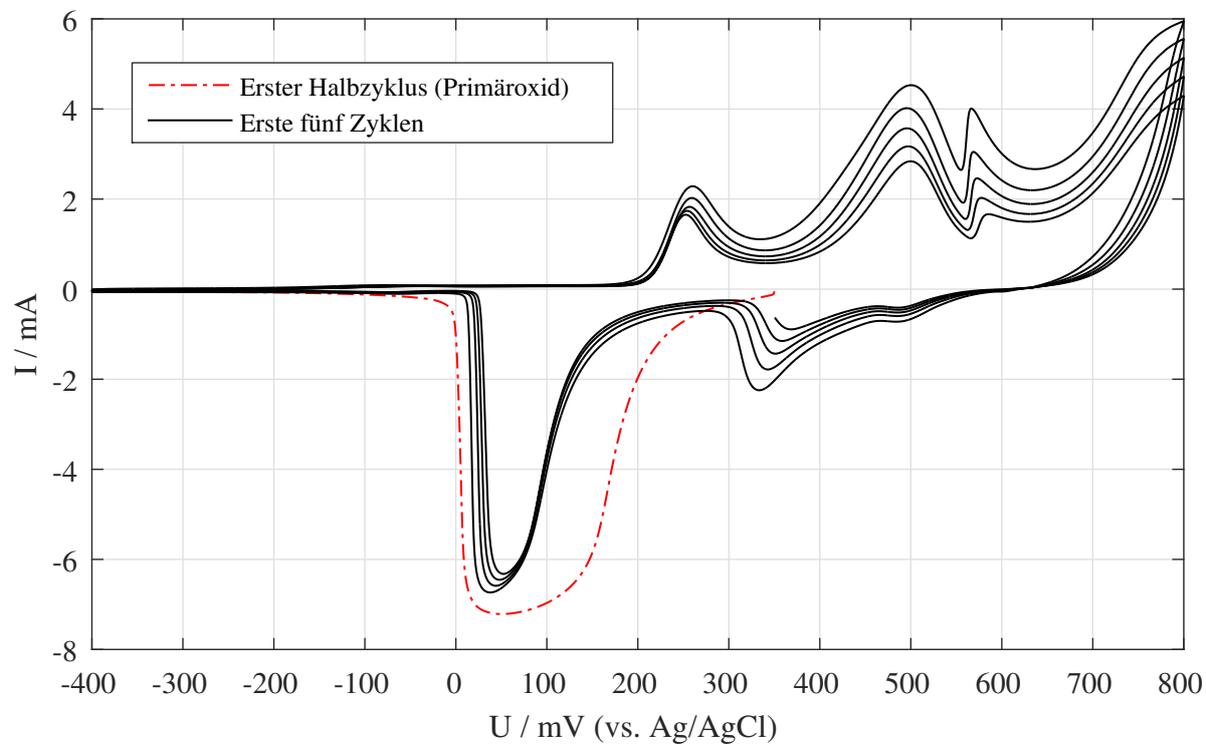


Abbildung 4.11: Zyklovoltammogramm der Probe 4c in 1 M KOH und einer Sweep-Rate von 1 mV/s nach dem Dealloying-Prozess gemäß Abb. 4.10.

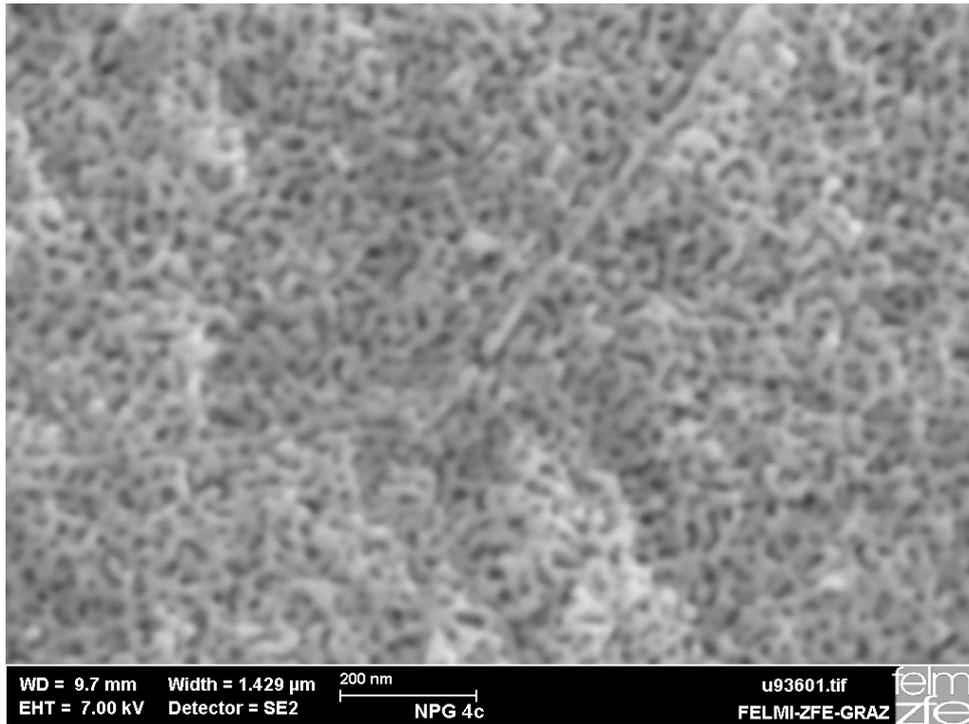


Abbildung 4.12: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der gemäß Abb. 4.10 dealloyten Probe 4c nach Zyklovoltammetrie.

4.1.4 HClO_4

In der Literatur sind viele erfolgreiche Dealloying-Versuche in Perchlorsäure dokumentiert [20, 50–52, 56]. Aus diesem Grund werden im Rahmen dieser Arbeit auch Versuche in HClO_4 durchgeführt. Die Molarität des Elektrolyten und die Dealloyingspannung für das Dealloying der Probe 6a (siehe Tabelle 4.4), der ersten Probe in HClO_4 , wurden den Arbeiten von Wahl [48, 53] entnommen. Die Probe passivierte dabei sofort. In weiteren Versuchen wurde basierend auf der Arbeit von Okman *et al.* [50] und Senior *et al.* [52] ein Platindraht als Gegenelektrode verwendet. Um ein geeignetes Potential für die weiteren Dealloying-Prozesse zu finden, wird eine Zyklovoltammetrie mit hoher Sweep-Rate in HClO_4 und einer frischen $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Probe durchgeführt. Das Zyklovoltammogramm weist einen starken Stromanstieg bei einer Spannung von etwa 950 mV auf. Das entspricht der Spannung, die mindestens für einen Dealloying-Prozess notwendig ist. Deshalb wurden weitere Versuche bei höheren Spannungen durchgeführt. Erst bei 1100 mV Dealloyingspannung (Probe 6c) passivierte die Probe nicht gleich zu Beginn des Experiments. Der Anteil des entfernten Silbers liegt jedoch weit unter dem von Versuchen mit anderen Elektrolyten. Es konnte eine nanoporöse Probe mit einem Restsilbergehalt von etwa 57.6 At.% hergestellt werden.

Die Daten der Chronoamperometrie und der Zyklovoltammetrie sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 zu sehen. Darin ist deutlich der schnelle Abfall des Dealloyingstroms zu erkennen, was auf eine relativ rasche Passivierung hindeutet. Der hohe Silberanteil zeigt sich auch in der Zyklovoltammetrie (Abbildung 4.14) in Form der drei stark ausgeprägten Peaks im anodischen Sweep zwischen 200 und 600 mV.

Tabelle 4.4: Überblick über die Dealloyingversuche, die mit HClO_4 als Elektrolyt durchgeführt wurden.

WE ...	Bezeichnung der $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Probe
CE ...	Material der Gegenelektrode
c ...	Molarität des Elektrolyten (HNO_3)
OCP ...	Open Circuit Potential
U ...	angelegtes Potential
$\tilde{x}_{\text{Ag-EC}}$...	Restsilbergehalt in At.% gemäß elektrochemischer Charakterisierung.
$\tilde{x}_{\text{Ag-EDX}}$...	Restsilbergehalt in At.% aus dem EDX-Spektrum.

WE	CE	c / Mol/L	OCP / mV	U / mV	Erfolg	$\tilde{x}_{\text{Ag-EC}}$ / %	$\tilde{x}_{\text{Ag-EDX}}$ / %
6a	Graphit	1.0	360	750	Nein	-	-
6b	Platin	1.0	200	1000	Nein	-	-
6c	Platin	1.0	200	1100	Ja	57.6	-

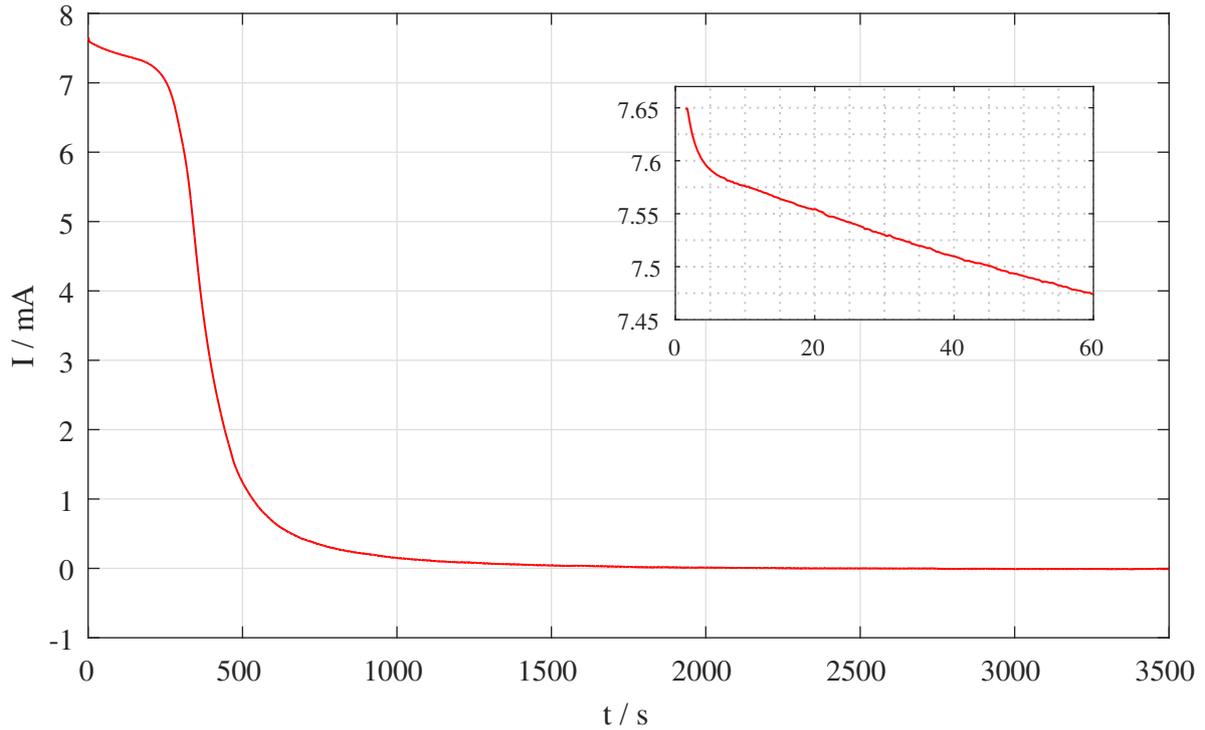


Abbildung 4.13: Dealloying der Probe 6c (17 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$) in 1 M HClO_4 bei einem Potential von 1100 mV gegen Ag/AgCl. Die Detailansicht zeigt die ersten 60 Sekunden des Dealloying-Prozesses.

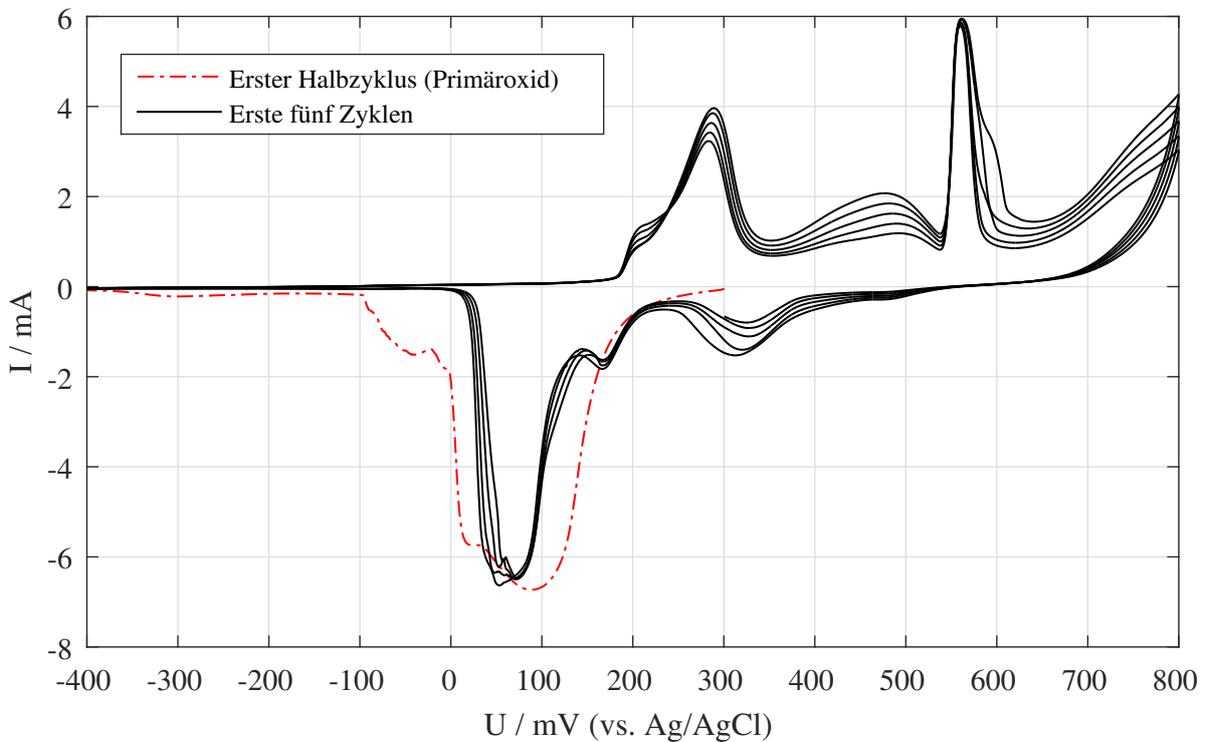


Abbildung 4.14: Zyklovoltammogramm der Probe 6c in 1 M KOH und einer Sweep-Rate von 1 mV/s nach dem Dealloying-Prozess gemäß Abb. 4.13.

4.2 Widerstandsmessung in AgNO_3

Der Dealloyingprozess in AgNO_3 hat sich in den Vortests als der zuverlässigste und vollständigste herausgestellt (Kapitel 4.1.1). Basierend auf diesen Erfahrungen werden Widerstandsmessungen in AgNO_3 bei einem Potential von 1300 mV durchgeführt. Um die Reproduzierbarkeit zu prüfen, werden zwei Proben in zwei unabhängigen Experimenten unter gleichen Bedingungen geätzt und dabei mittels Vierletermessung der Widerstand gemessen. Die Proben werden im Anschluss hinsichtlich der spezifischen Oberfläche und der durchstimmbaren Materialeigenschaften charakterisiert.

4.2.1 Dealloying

Beide Proben werden mit den Parametern gemäß Tabelle 4.5 geätzt. Sie wurden wie in Kapitel 3.1.2 beschrieben kontaktiert, um eine zuverlässige Kontaktierung sämtlicher Drähte während des gesamten Versuchs zu gewährleisten.

Tabelle 4.5: Parameter für den Dealloying-Prozess in AgNO_3 inklusive Widerstandsmessung. Ein Bild des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 4.15 zu sehen.

Arbeitselektrode	$\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$
Gegenelektrode	Graphitfolie
Referenzelektrode	Ag/AgCl mit Salzbrücke
Elektrolyt	0.1 M AgNO_3
Spannung	1300 mV

Die Messdaten der Chronoamperometrie-Versuche mit gleichzeitiger Widerstandsmessung sind in der Tabelle 4.6 und den Abbildungen 4.16 und 4.17 dargestellt. Beim Aufbau des Versuchs, der in Abbildung 4.15 zu sehen ist, wird der größtmögliche Abstand zwischen der Arbeitselektrode und der Gegenelektrode eingehalten. Das hat den Zweck, dass im Falle einer Dendritenbildung des abgeschiedenen Silbers an der Gegenelektrode die Kristalle ausreichend Platz für das Wachstum haben, ohne dabei einen Kurzschluss zwischen den Elektroden herbeizuführen. Ein derartiges Kristallwachstum mit Dendriten mit bis zu mehreren Zentimetern Länge wurde in den Vortests beobachtet und führte bereits zum Abbruch von Experimenten.

Während des Dealloying-Prozesses schickt das Multimeter den Messstrom von 100 mA,

Tabelle 4.6: Auswertung der Dealloying-Prozesse und der elektrochemischen Messungen der Proben 12 und 13. Die Proben wurden in 0.1 M AgNO_3 dealloyed und in 1 M KOH zyklisiert. *Die beiden Werte für den Restsilbergehalt in Probe 12, die mit dem Rasterelektronenmikroskop gemessen wurden, entsprechen dem Restsilbergehalt an der Probenoberfläche und im Probeninneren.

Probe ...	Bezeichnung der $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Probe
m_P ...	Probenmasse vor dem Dealloying
Q_{Ag} ...	Gesamtladung, würde sämtliches Ag aus der Probe entfernt werden
Q_{DA} ...	Beim Dealloying umgesetzte Ladung; Leckstromkorrigiert
Q_{PO} ...	Ladung des Primäroxids
$\tilde{x}_{\text{Ag,EC}}$...	Restsilbergehalt in At.% gemäß elektrochemischer Charakterisierung.
$\tilde{x}_{\text{Ag,EDX}}$...	Restsilbergehalt in At.% aus dem EDX-Spektrum.
A ...	spezifische Oberfläche der nanoporösen Probe

Probe	m_P / mg	Q_{Ag} / C	Q_{DA} / C	Q_{PO} / C	$\tilde{x}_{\text{Ag,EC}}$ / %	$\tilde{x}_{\text{Ag,EDX}}$ / %	A / $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
12	86	46	62	24.2	-	10.2 / 30.3 *	-
13	88.8	47.4	71.0	44.0	43.9	-	30

der für die Widerstandsmessung benötigt wird, mit einer Frequenz von etwa 1 Hz durch die Probe. Dieser Strompuls beeinflusst das Potential des Dealloyings, was sich durch periodische Ausschläge in der Chronoamperometrie bemerkbar macht. Der leichte Unterschied zwischen der Messfrequenz des Potentiostaten und der Pulsfrequenz des Multimeters führt zu einem Signal in der Dealloyingkurve, das einer Schwebung ähnlich ist. Diese Ausschläge in der Messkurve sind im Versuch der Probe 13 (Abb. 4.17) stärker ausgeprägt als beim ersten Versuch (Abb. 4.16).

Der Dealloyingstrom der Probe 12 in Abbildung 4.16 erreicht einen konstanten Wert bei etwa 1 mA, was einem relativ hohen Leckstrom im Vergleich zu den Vortests entspricht. Dieser erhöhte Leckstrom kommt einerseits zum Teil durch die etwa viermal größere Probenoberfläche zustande, könnte andererseits aber auch durch den Einfluss der Strompulse des Multimeters auf das Dealloyingpotential begründet sein. Der Widerstand der Probe steigt von ursprünglich 0.002 Ω auf knapp über 2.00 Ω nach dem Dealloying an. Das bedeutet eine Vergrößerung des Widerstands um drei Größenordnungen. Es zeigt sich, dass der Verlauf des Dealloyingstroms mit der logarithmischen Kurve des Widerstands korreliert und dass die stärkste Änderung des Widerstands in dem Bereich stattfindet, in dem der Dealloyingstrom stark abzufallen beginnt.

Beim Versuch mit Probe 13 in Abbildung 4.17 deuten die Ausschläge in der Dealloyingkurve auf eine stärkere Beeinflussung durch die Widerstandsmessung hin. Neben der Stärke der Ausschläge unterscheidet sich auch deren Richtung vom vorigen Versuch (Abb. 4.16). Obwohl beide Versuche mit gleichen Parametern im gleichen Versuchsaufbau durch-

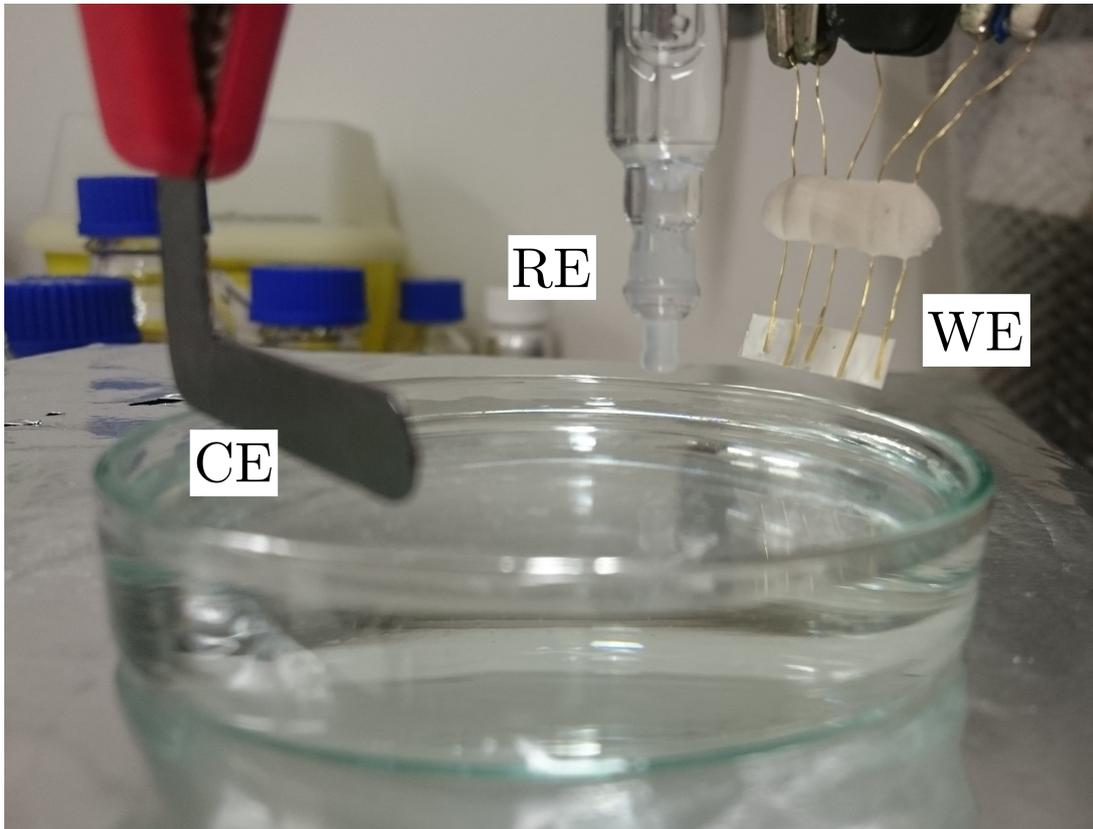


Abbildung 4.15: Foto des Versuchsaufbaus zum Dealloying-Versuch der Fünfkontakt-Proben in AgNO_3 . Das Foto zeigt im Vordergrund die Graphitfolie, die als Gegenelektrode (CE) dient, die Ag/AgCl Referenzelektrode (RE) in ihrer Ausführung als gläserne Double Junction Elektrode (die äußere Kammer ist mit 3 M KNO_3 befüllt) und eine der Fünfkontakt-Proben (*Working Electrode*, WE), die mit Diffusionsbonding kontaktiert wurden. Die 0.1 M AgNO_3 -Lösung, die als Elektrolyt verwendet wird, befindet sich in der Petrischale unterhalb des Aufbaus. Kurz vor Beginn der Messung werden die Elektroden in den Elektrolyten eingetaucht.

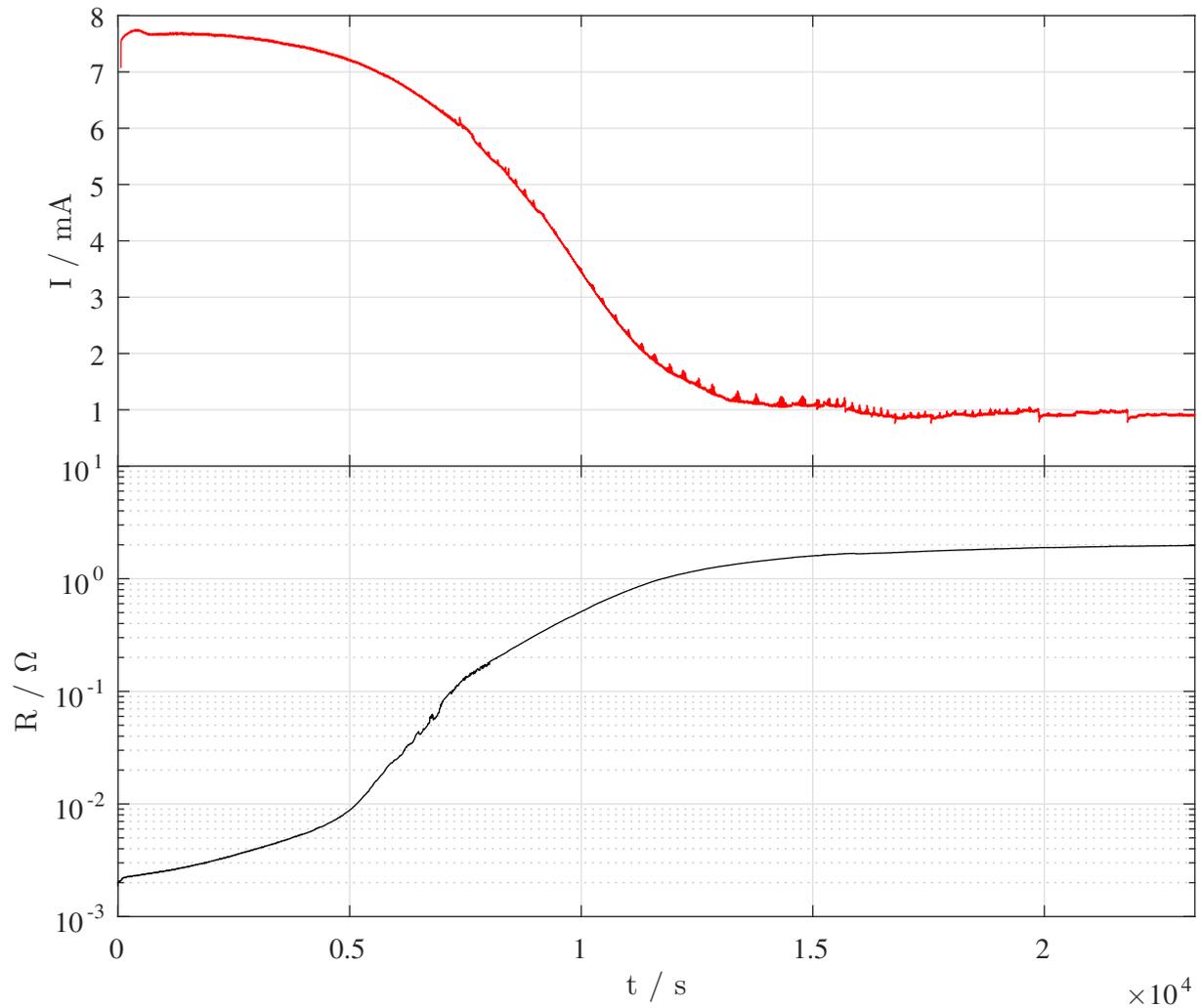


Abbildung 4.16: Dealloying-Versuch der Probe 12 (86 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$) in 0.1 M AgNO_3 bei einem Potential von 1300 mV gegen Ag/AgCl inklusive Widerstandsmessung. Während das Dealloying (rot) voranschreitet, steigt der Probenwiderstand (schwarz) von etwa 0.002Ω über drei Größenordnungen auf etwa 2.00Ω an. Der Strom ist in einer linearen Skala dargestellt, der Widerstand ist auf einer logarithmischen y-Achse aufgetragen.

geführt wurden, beeinflusst die Widerstandsmessung das Dealloying auf unterschiedliche Weise. Das legt nahe, dass die Einflüsse der aktiven Widerstandsmessung auf das Dealloying nicht trivial sind. Durch den vom Multimeter erzeugten Spannungsgradienten in der Probe kann der Verlauf des Dealloyingstroms beispielsweise empfindlich von der Positionierung der Kontakte abhängig sein. Weiters steigt der Leckstrom mit längerer Messzeit an. Das konnte bei keinem anderen Versuch beobachtet werden. Die Erhöhung des Widerstands um drei Größenordnungen (von 0.0015Ω auf 1.50Ω) und deren Dynamik ist die selbe wie beim Versuch mit Probe 12.

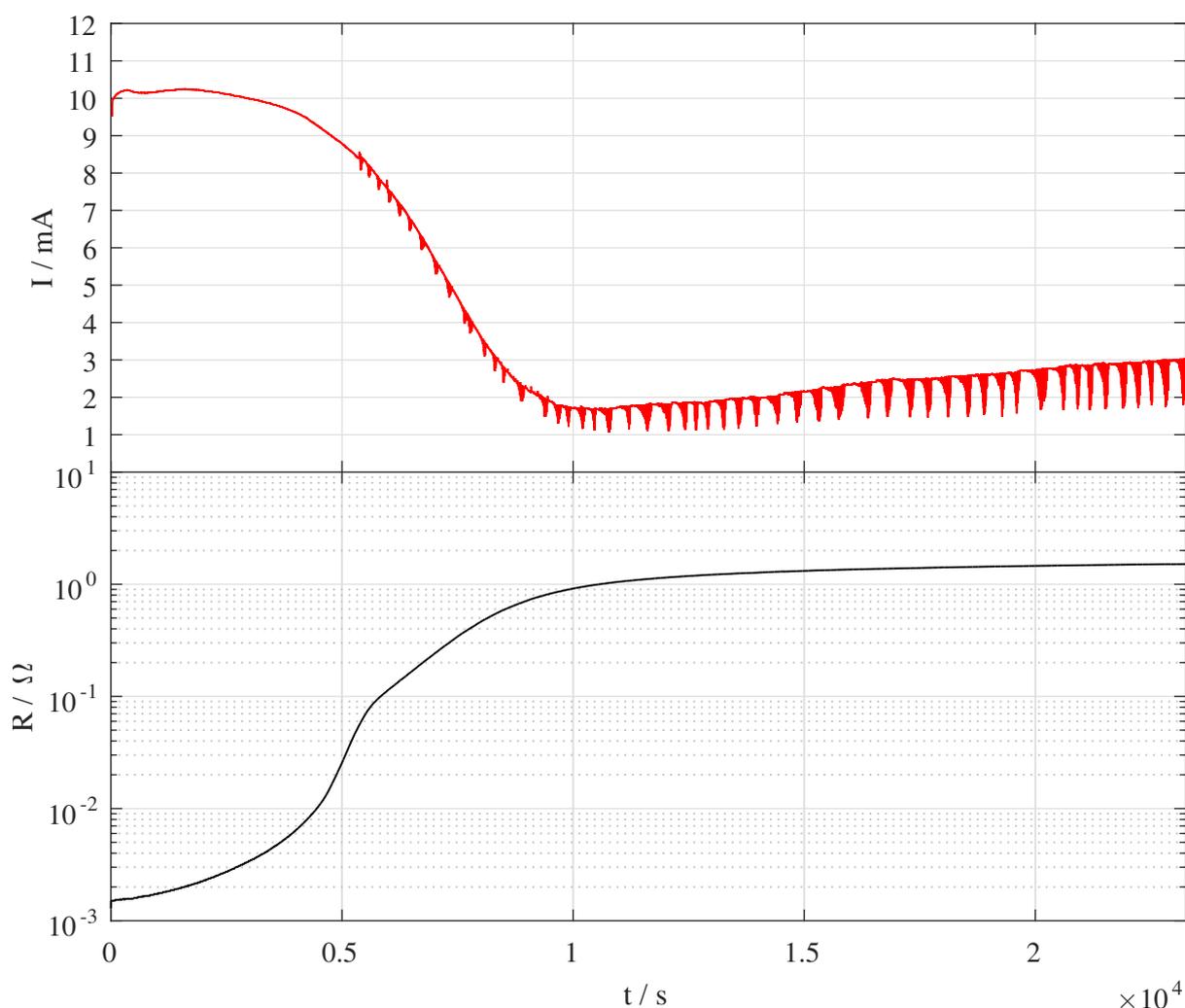


Abbildung 4.17: Dealloying-Versuch der Probe 13 (88.8 mg $Ag_{73}Au_{27}$) in 0.1 M $AgNO_3$ durchgeführt in der gleichen Weise wie für Probe 12 (Abb. 4.16). Der Widerstand der Probe steigt ebenso über drei Größenordnungen von 0.0015Ω auf 1.50Ω an.

4.2.2 Probencharakterisierung

Wie bei den Vortests zum Dealloying werden die Proben im Anschluss an die Chronoamperometrie charakterisiert. Dazu werden Zyklovoltammogramme aufgenommen, um die Menge des Primäroxids und die spezifische Probenoberfläche abschätzen zu können. Die Zyklovoltammogramme sind in den Abbildungen 4.18 und 4.19 dargestellt. In Abbildung 4.20 ist der Verlauf des elektrischen Widerstands der Probe 12 während der Reduktion des Primäroxids zu sehen. Die Messungen zur Probenoberfläche finden sich in den Abbildungen 4.21a und 4.22a. Zusätzlich dazu konnte die Probe 12 im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden (Abbildung 4.23). Das liefert einen Einblick in die Nanostruktur und den Restsilbergehalt in der Probe. Abschließend kann die Reversibilität des veränderbaren Widerstands getestet werden. Messungen dazu finden sich im folgenden Abschnitt in den Abbildungen, 4.27 und 4.28.

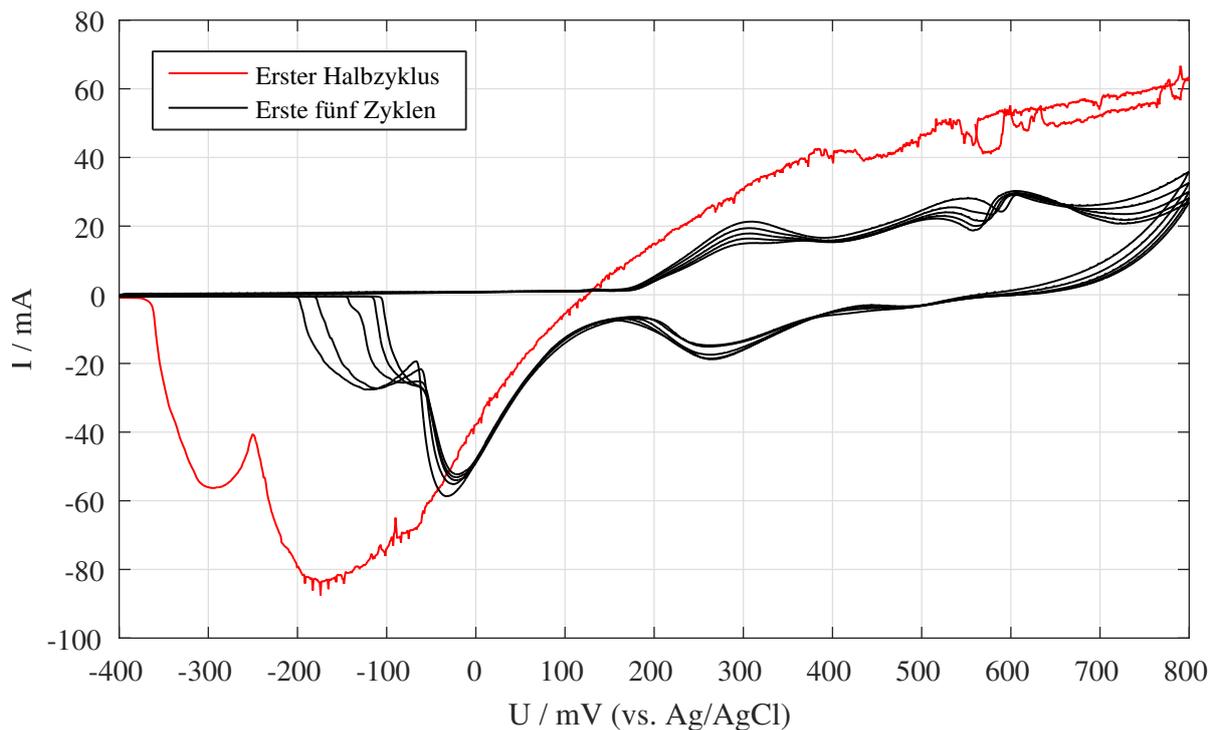


Abbildung 4.18: Zyklovoltammogramm von Probe 12 nach Dealloying. Das Diagramm zeigt den ersten Halbzyklus (rot) und die ersten fünf ganzen Zyklen (schwarz). Während dieser Zyklovoltammetrie wurde der Widerstand mitgemessen. Das Rauschen in der Stromkurve zu Beginn der Messung kommt von Rückständen des AgNO_3 , das nach dem Dealloying nicht gründlich genug aus der Probe gespült wurde.

Die Zyklovoltammetrie von Probe 12 zeigt zu Beginn der Messung ein ungewöhnliches

Rauschen und relativ hohe Ströme. Das kann einerseits an AgNO_3 -Rückständen in der nanoporösen Struktur liegen, die beim sehr vorsichtigen Spülen in Wasser nach dem Dealloying nicht vollständig aus der Probe entfernt wurden. Andererseits könnte die Widerstandsmessung, die während dieser Zyklovoltammetrie aktiv war, einen Strom in der elektrochemischen Zelle zur Folge haben. Da das ungewöhnliche Signal nur zu Beginn der Zyklovoltammetrie und nur bei dieser Messung zu sehen ist, ist dies wahrscheinlich auf AgNO_3 -Rückstände in der Probe zurückzuführen. Zur Auswertung wird die Kurve dennoch berechnet und mit der Messung von Probe 13 verglichen.

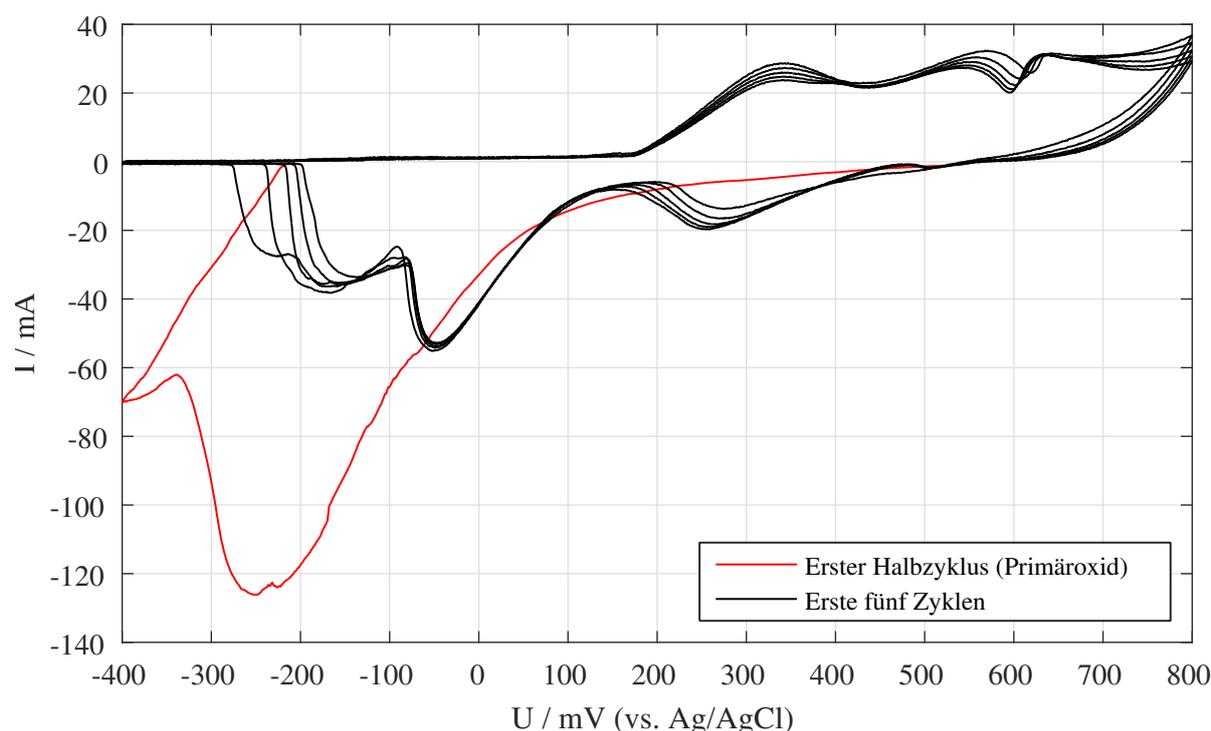


Abbildung 4.19: Zyklovoltammogramm von Probe 13 nach Dealloying. Das Diagramm zeigt den ersten Halbzyklus (rot) und die ersten fünf ganzen Zyklen (schwarz). Während dieser Zyklovoltammetrie wurde der Widerstand nicht mitgemessen, um die Zuverlässigkeit der elektrochemischen Messdaten zu gewährleisten.

Aufgrund des undefinierten Stroms zu Beginn der Zyklovoltammetrie der Probe 12 wurde die Probe 13 im Anschluss an das Dealloying sehr gründlich gespült. Zwei ganze Tage befand sich die Probe dafür im Wasserbad. Das Zyklovoltammogramm in Abb. 4.19 zeigt einen sehr glatten und kontinuierlichen Verlauf. Die Dynamik der Reduktion ist etwas langsamer als bei anderen Versuchen, denn das Oxid entfernt sich noch in der Aufwärtsrampe von der Probe. Weil der Peak noch im Doppelschichtbereich gegen Null geht und sich die Kurve nicht mit anderen Signalen überlagert, stellt das für die Quanti-

fizierung des Primäroxids kein Hindernis dar.

Die Oberflächenbestimmung der Probe wird ebenso mit der Zyklovoltammetrie durchgeführt. Über einen Spannungsbereich, bei dem keine chemischen- oder Adsorptionsprozesse stattfinden, wird mit unterschiedlichen Sweep-Raten zyklisiert. Über die Beziehung (3.2) fließt der Doppelschichtstrom in die Oberflächenberechnung mit ein. Da die Oberfläche proportional zum Quotienten des Stroms durch die Sweep-Rate ist, ist es sinnvoll die unterschiedlichen Messungen in ein Diagramm zusammenzufassen und einen linearen Fit zu erstellen. Die entsprechende Steigung der Ausgleichsgeraden entspricht der Beziehung (3.2) für mehrere Messwerte und kann für die Oberflächenberechnung herangezogen werden.

Die Zyklovoltammogramme im Doppelschichtbereich sind in den Abbildungen 4.21a und 4.22a zu sehen. Aus den Kurven wird der stationäre Strom als Durchschnitt einiger Messdaten am Ende eines jeden Sweeps berechnet. In den Abbildungen 4.21b und 4.22b werden die stationären Ströme in Abhängigkeit der Sweep-Rate aufgetragen und gefittet. Weil die Punkte je nach Richtung des Sweeps einen kleinen Offset zueinander haben, wird die Ausgleichsgerade für Aufwärts- und Abwärtssweep separat berechnet und für die Berechnung der Mittelwert verwendet. Die Werte der Steigungen sind den Abbildungen zu entnehmen. Die Doppelschichtkapazität für Gold in KOH ist ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor für die Oberflächenbestimmung. Weil diese zu einem deutlich größeren Teil vom Metall als vom Elektrolyt bestimmt wird, ist es sinnvoll, Literaturwerte für die Doppelschichtkapazität von Gold unabhängig vom Elektrolyten zu suchen. Dursun *et al.* [57] berichtet etwa von $17 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$ in 0.01 M HClO₄ und ca. $20 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$ von Au(100) Oberflächen in 5 mM H₂SO₄. In der Arbeit von Barten *et al.* [58] werden je nach Versuchsaufbau Werte zwischen (15 .. 50) $\frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$ dokumentiert; für Berechnungen in verschiedenen Elektrolyten bei unterschiedlichen Konzentrationen (beispielsweise in verdünnter KNO₃) wird von der Gruppe eine Kapazität von $30 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$ verwendet. Dieser letztgenannte Wert wird im Folgenden für die Berechnungen herangezogen. Die spezifische Oberfläche der Proben wird somit folgendermaßen berechnet:

$$A_{\text{spez}} = \frac{\bar{k}}{C^d m_p} \quad (4.3)$$

mit der Doppelschichtkapazität $C^d = 30 \frac{\mu\text{F}}{\text{cm}^2}$, der gemittelten Steigung \bar{k} der beiden Ausgleichsgeraden an die Strom-Sweep-Raten-Messpunkte (siehe Abb. 4.21b und 4.22b) und der Probenmasse m_p . Die Masse der Probe 12 nach dem Dealloying konnte nicht gemessen werden. Probe 13 besitzt nach dem Dealloying und langer Trocknungszeit in Luft eine

Masse von $\tilde{m}_{13} = 33.71$ mg. Damit kann die spezifische Oberfläche der Probe von $A = 30$ m^2/g berechnet werden.

In Abbildung 4.20 ist der elektrische Widerstand der Probe 12 im Zeitverlauf mit dem ersten Zyklus der Zyklovoltammetrie, also der Reduktion des Primäroxids zu sehen. Der Widerstandswert ist zu Beginn der Zyklovoltammetrie kleiner als am Ende des vorhergehenden Dealloying-Prozesses. Das kann mit der Veränderung der Versuchsparameter zusammenhängen, die durch das Einlegen der Probe in Wasser und das Austauschen des Elektrolyten und der Gegenelektrode begründet ist. Der Widerstand nimmt von einem Anfangswert von etwa 1.10Ω auf 0.37Ω ab. Anschließend an die Reduktion kann der Widerstand der Probe zyklisch und reproduzierbar durchgestimmt werden (siehe Abschnitt 4.4).

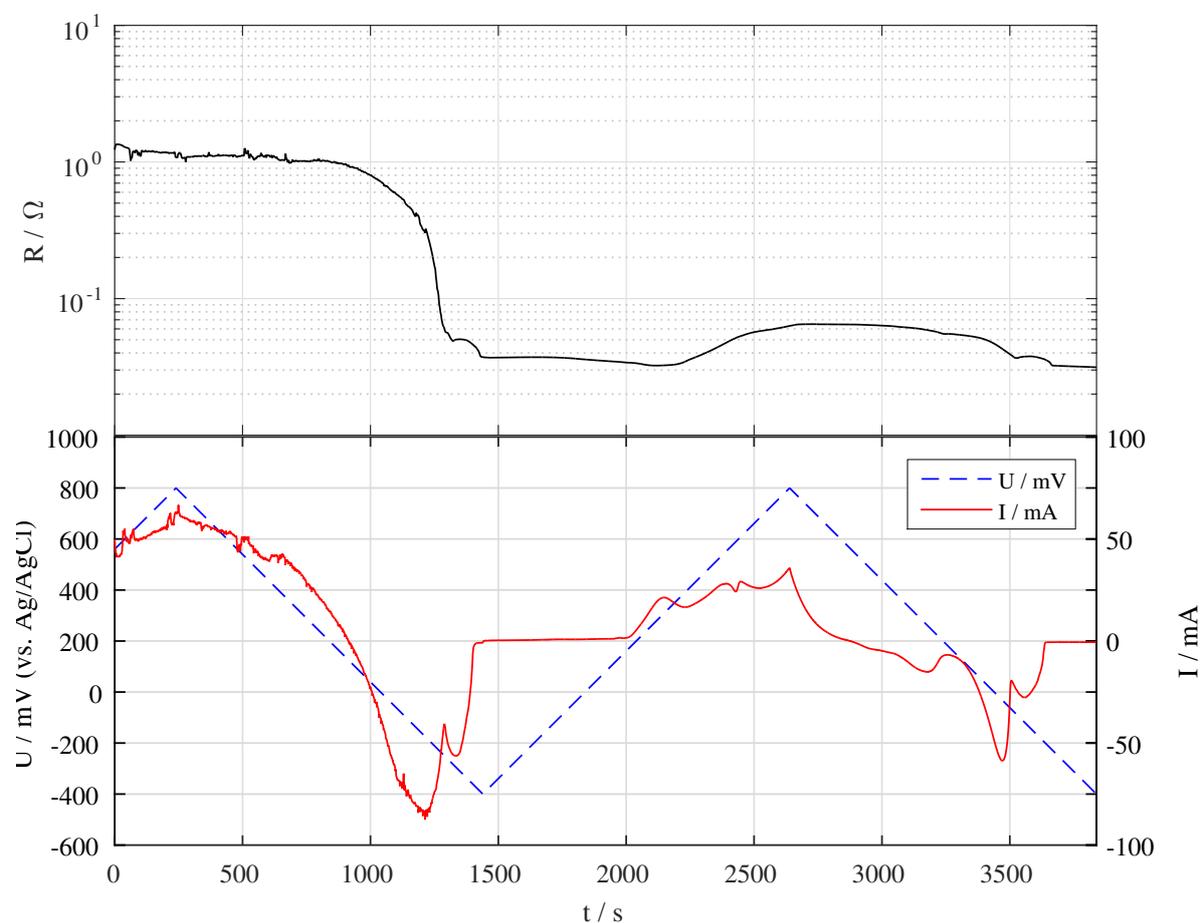
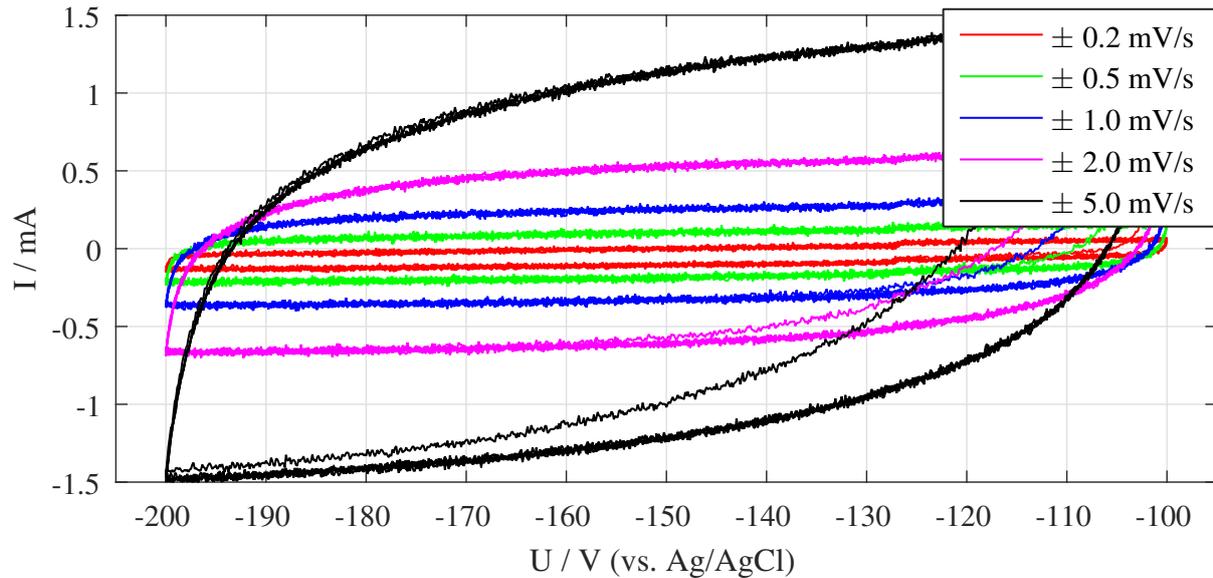
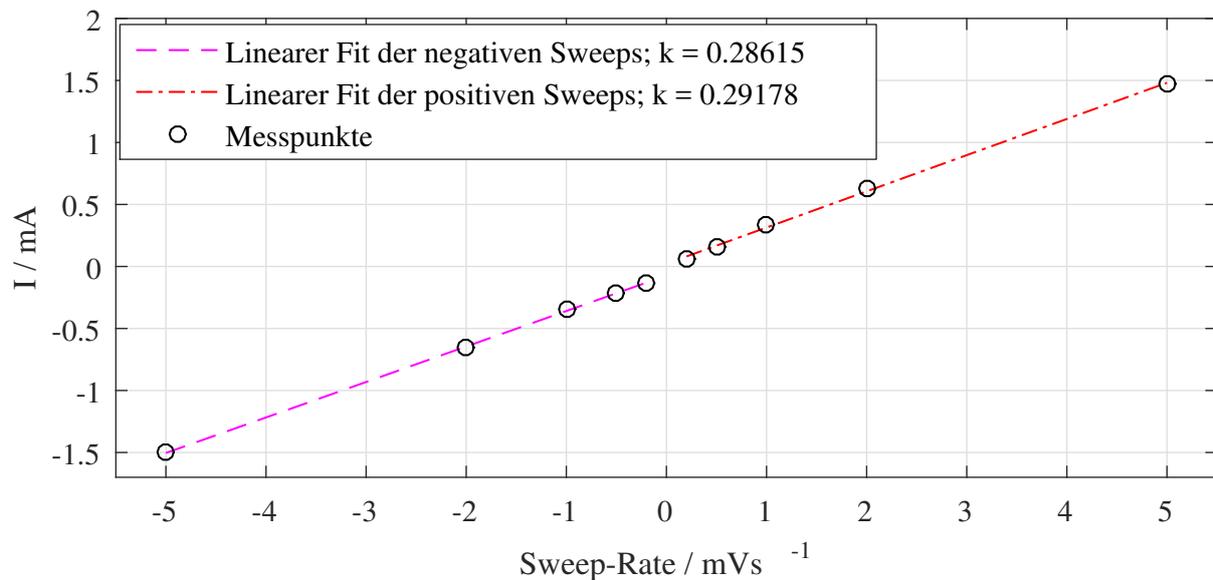


Abbildung 4.20: Elektrischer Widerstand von Probe 12 während der Reduktion des Primäroxids (vgl. Abb. 4.18). Zu Beginn der Messung besitzt die Probe einen Widerstand von etwa 1.10Ω , nach Reduktion 0.037Ω . Der Widerstand ist auf einer logarithmischen Skala aufgetragen. Im unteren Diagramm ist der entsprechende Spannungs- und Stromverlauf der Zyklovoltammetrie zu sehen. Zur Verdeutlichung der Verhältnisse zeigt das Bild auch den ersten Zyklus nach der Reduktion.



(a)



(b)

Abbildung 4.21: Zyklovoltammetrie im Doppelschichtbereich von Probe 12 zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der nanoporösen Goldstruktur. Im oberen Bild (a) sieht man die Zyklovoltammogramme, die mit unterschiedlichen Sweep-Raten im Doppelschichtbereich aufgenommen wurden. Die entsprechenden stationären Doppelschichtströme werden als Punkte im Diagramm (b) eingetragen. Aus der Steigung der Geraden durch diese Punkte und der Doppelschichtkapazität von Gold kann die Probenoberfläche berechnet werden.

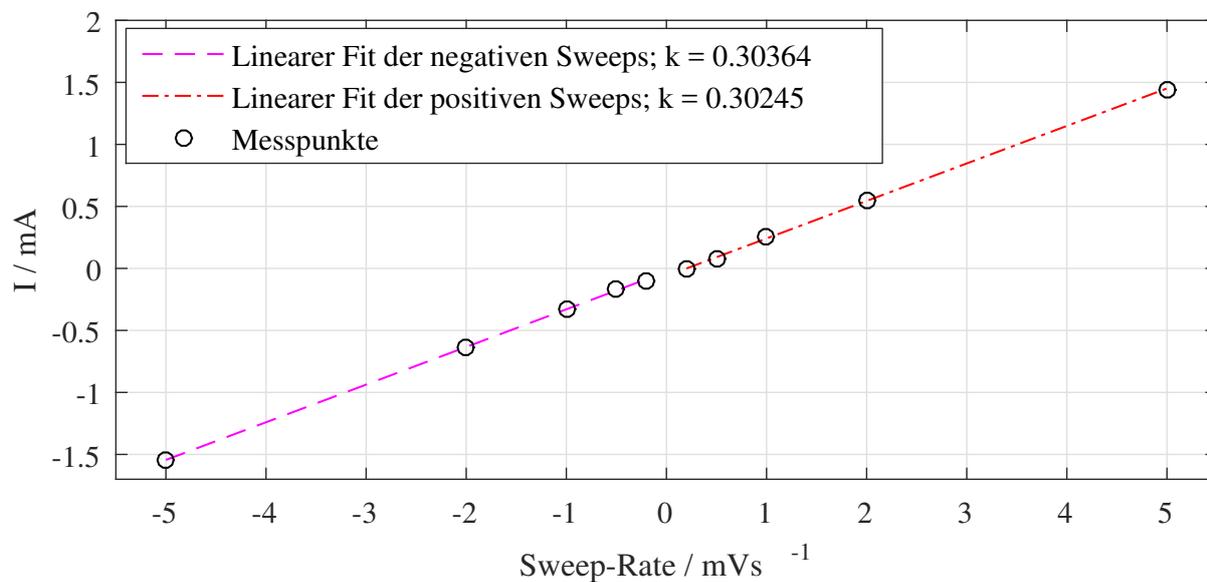
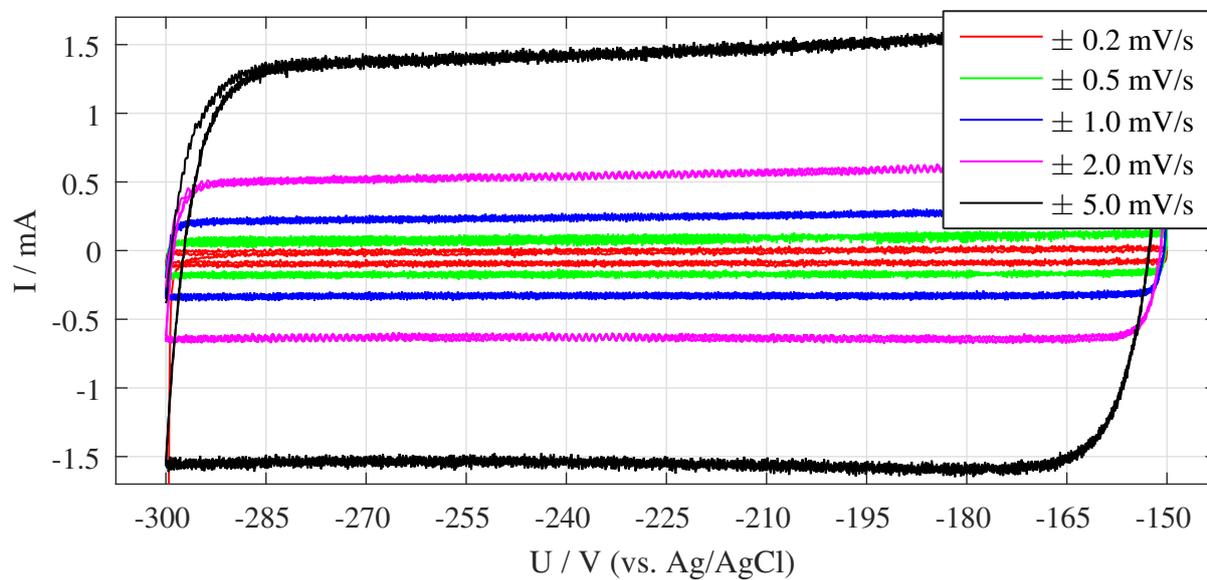
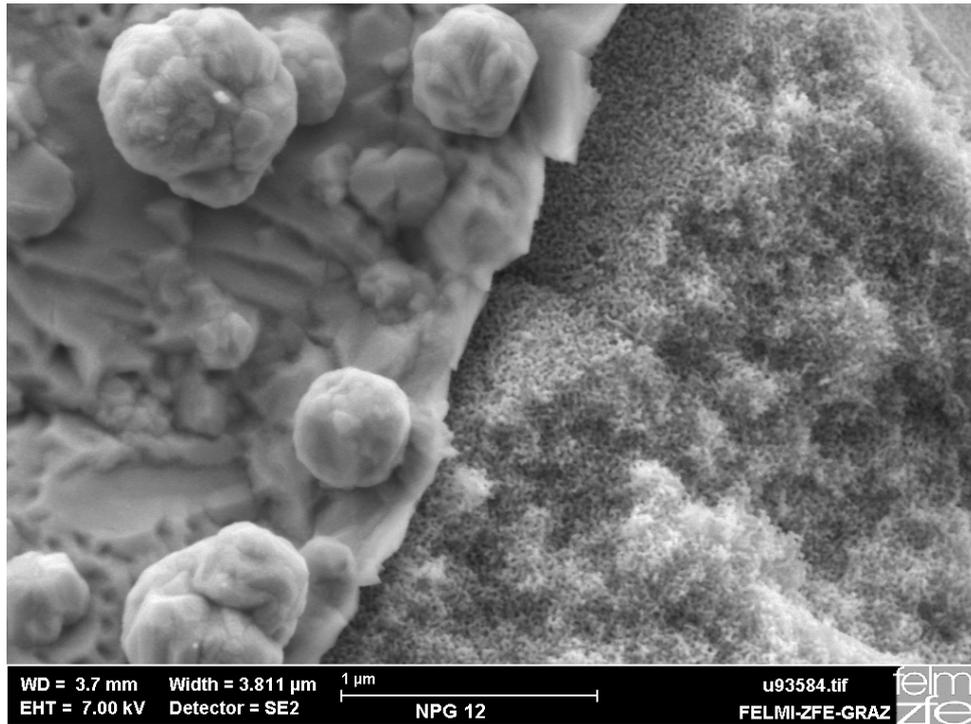
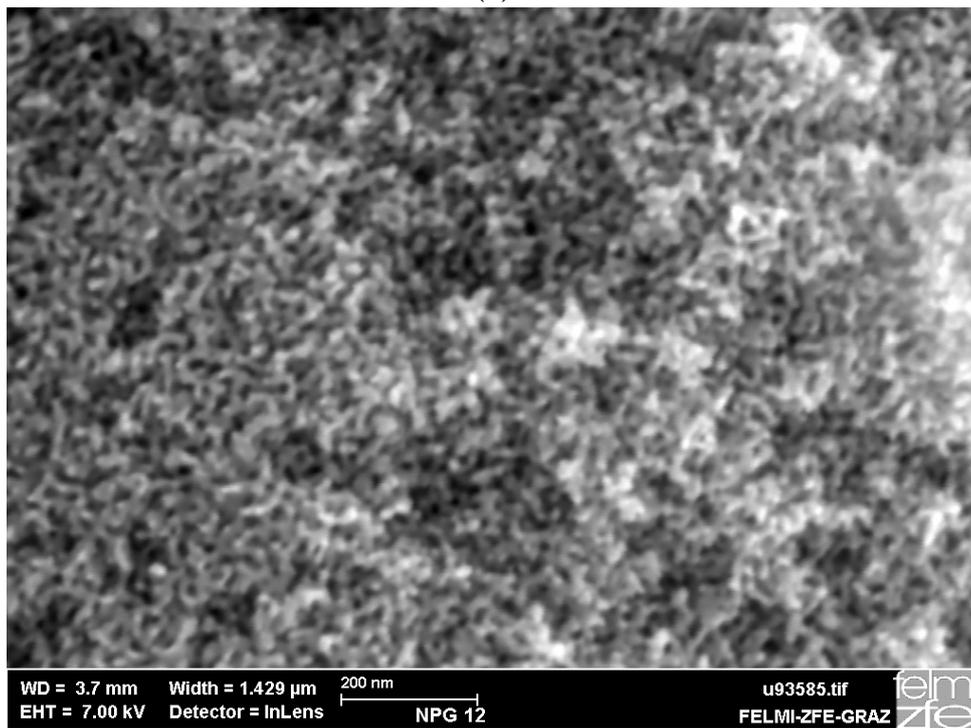


Abbildung 4.22: Zyklovoltammetrie im Doppelschichtbereich von Probe 13 zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der nanoporösen Goldstruktur analog zu Probe 12 (vgl. Abb. 4.21).



(a)



(b)

Abbildung 4.23: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Probe 12, die in 1.0 M AgNO_3 bei einem Potential von 1300 mV gegen Ag/AgCl dealloyed wurde. Die Bilder wurden im Anschluss an die Zyklovoltammetrie aufgenommen. (a) Auf der rechten Seite ist eine Bruchfläche der Probe mit der gleichmäßig und durchgehend ausgeprägten nanoporösen Struktur zu sehen. Auf der linken Seite sieht man die Probenoberfläche. Hier hat das Gold eine Schicht gebildet, die die nanoporöse Struktur bedeckt. (b) Eine vergrößerte Aufnahme der nanoporösen Struktur. Die Ligamente sind nur unscharf zu erkennen, jedoch kann der Durchmesser auf ungefähr 10-15 nm abgeschätzt werden.

4.3 Widerstandsmessung in HClO_4

Da Dealloying in der Literatur häufig mit HClO_4 durchgeführt wird, soll im Rahmen dieser Arbeit auch der Prozess mit diesem Elektrolyten untersucht werden. Die Probe 14 mit einer Probenmasse von $m_{14} = 81.3$ mg wird entsprechend den Vortests (Kapitel 4.1.4) in 1.0 M HClO_4 bei einem Potential von 1100 mV gegen Ag/AgCl dealloyed. Anschließend wird die Probe mit Hilfe von Zyklovoltammetrie charakterisiert. Dabei wird der Fokus auf die Messung der Menge des Primäroxids bei der ersten Reduktion und auf die anschließende Oberflächenbestimmung gelegt. Zur Ergänzung wird zusätzlich der durchstimmbare elektrische Widerstand der reduzierten Probe gemessen.

4.3.1 Dealloying

Für den Versuch (Probe 14) werden dieselben Dealloyingparameter wie für Probe 6c (Kapitel 4.1.4) verwendet (siehe Tab. 4.7).

Tabelle 4.7: Parameter für Dealloying in HClO_4 während Widerstandsmessung.

Arbeitselektrode	81.3 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$
Gegenelektrode	Platindraht
Referenzelektrode	Ag/AgCl
Elektrolyt	1.0 M HClO_4
Spannung	1100 mV

Die Dealloyingkurve mit dem gleichzeitig dazu gemessenen Zeitverlauf des Widerstands ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Der Strom der Chronoamperometrie ist zu Beginn der Messung mit etwa 25 mA deutlich höher als bei den Messungen in AgNO_3 . Das deutet auf eine schnellere Reaktionskinetik hin, die sich auch im zügigen Anstieg des Widerstands bemerkbar macht. Dieser steigt von 0.0019Ω zu Beginn der Messung auf 0.40Ω nach Ende des Dealloying-Prozesses an. Die Form der Widerstandskurve ist der von den Versuchen in AgNO_3 sehr ähnlich, der stärkste Anstieg findet in dem Bereich statt, in dem die Stromkurve abzufallen beginnt. Weiters ist anzumerken, dass der Versuch nach Abschluss einen bemerkenswert geringen Leckstrom aufweist. Während die Messung im Bereich des Leckstroms weiter läuft, fällt der Widerstand langsam und geringfügig ab. Das kann mit der Vergrößerung der nanoporösen Struktur in Zusammenhang stehen. Ein Einfluss der

Strompulse der Widerstandsmessung ist in der Dealloyingkurve nicht zu erkennen. Die Probe befand sich nach dem Dealloying für zwei Tage zum Spülen in destilliertem Wasser, bevor die Zyklovoltammetrie durchgeführt wurde. Die beim Dealloying (Abb. 4.24) umgesetzte Ladung entspricht genau der Ladungsmenge des in der Precursorlegierung enthaltenen Silbers. Infolge dessen konnte bei diesem Versuch der Restsilbergehalt auf 0.5 % reduziert werden, was einem deutlich vollständigerem Dealloying als dem der Probe 6c mit den gleichen Parametern entspricht.

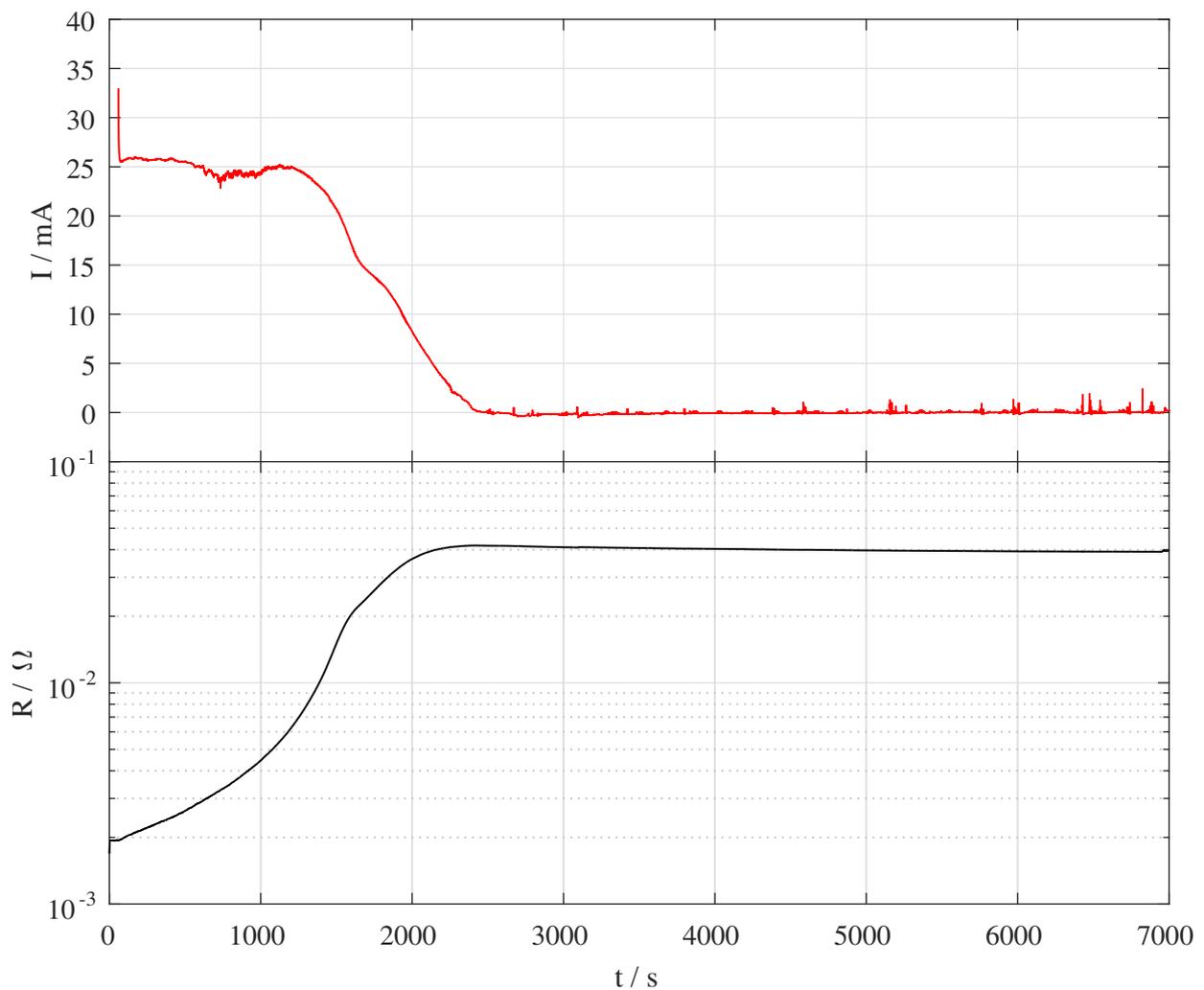


Abbildung 4.24: Dealloying der Probe 14 (81.3 mg $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$) in 1.0 M HClO_4 bei einem Potential von 1100 mV gegen Ag/AgCl inklusive Widerstandsmessung. Während das Dealloying (rot) voranschreitet, steigt der Probenwiderstand (schwarz) von 0.0019Ω auf etwa 0.40Ω an. Der Strom ist in einer linearen Skala dargestellt, der Widerstand ist auf einer logarithmischen y-Achse aufgetragen.

4.3.2 Probencharakterisierung

Die in Abbildung 4.25 dargestellte Zyklovoltammetrie wurde bei einem Potential gestartet, das knapp über dem Open Circuit Potential liegt. Dabei tritt ganz zu Beginn der Messung ein hoher Strom auf, bei dem kurzzeitig Sauerstoff an der Probe adsorbiert wird. Die beinahe exakt gleiche Ladungsmenge, die kurz nach dem Start auf die Probe geht, wird im Peak nach dem Nulldurchgang wieder abgetragen. Das heißt, von dieser Probe wurde nur eine sehr kleine Menge an Primäroxid entsprechend einer Ladungsmenge von 0.3 As entfernt (entspricht dem Integral über die gesamte rote Kurve in Abb. 4.25).

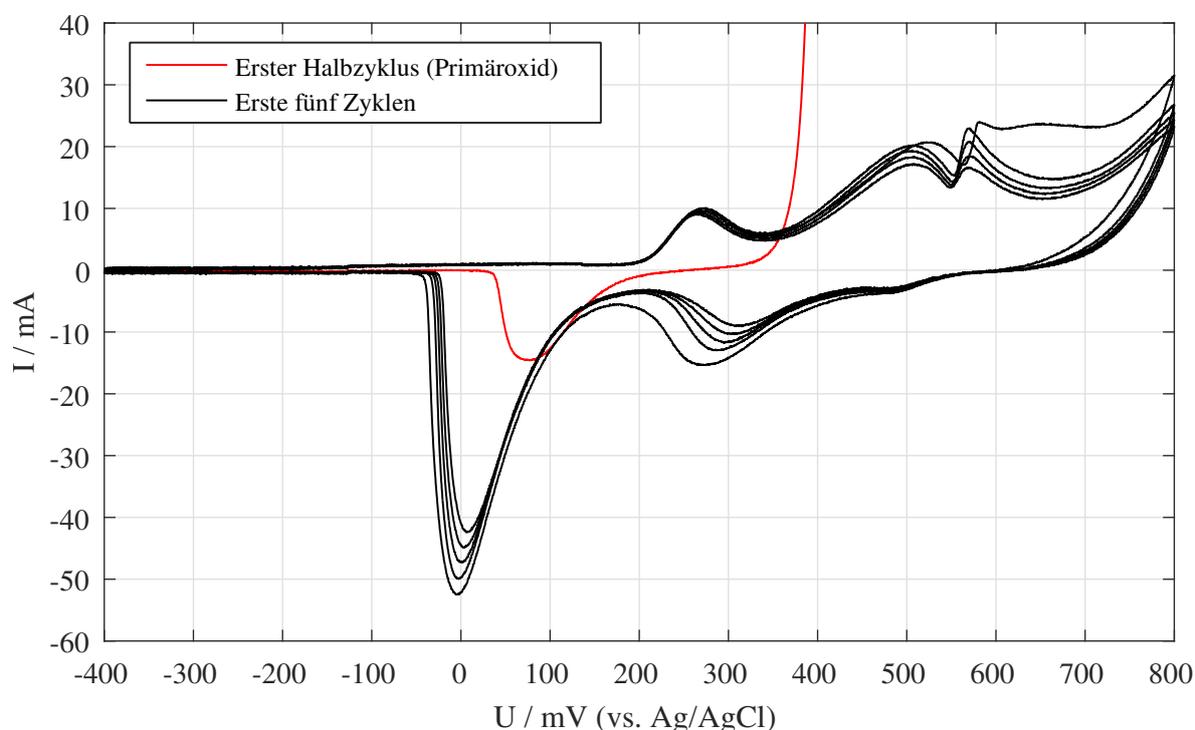


Abbildung 4.25: Zyklovoltammogramm von Probe 14 nach Dealloying. Das Diagramm zeigt den ersten Halbzyklus (rot) und die ersten fünf ganzen Zyklen (schwarz). Während dieser Zyklovoltammetrie wurde der Widerstand nicht mitgemessen, um die Zuverlässigkeit der elektrochemischen Messdaten zu gewährleisten.

Wie bei den Proben 12 und 13 zuvor, wird auch bei dieser Probe 14 die spezifische Oberfläche der nanoporösen Struktur bestimmt. Die Zyklovoltammogramme im Doppelschichtbereich und die berechnete Ausgleichsgerade der Stromstärke in Abhängigkeit der Sweep-Raten sind in Abbildung 4.26 dargestellt. Um einen direkten Vergleich der spezifischen Oberfläche der Proben zu ermöglichen, werden die Abbildungen 4.21b, 4.22b und 4.26b im selben Maßstab aufgetragen. Eine größere Probenoberfläche wäre beim Ver-

gleich der Kurven sofort durch eine größere Steigung der Ausgleichsgeraden zu erkennen. Die Probe 14 besitzt nach dem Dealloying und ausreichender Trockenzeit eine Masse von $\tilde{m}_{13} = 37.11$ mg. Die spezifische Oberfläche berechnet nach Gleichung 4.3 beträgt damit $A = 22$ m^2/g . Tabelle 4.8 gibt einen Überblick über die Messwerte und den daraus berechneten Werten für Restsilbergehalt und der spezifischen Oberfläche.

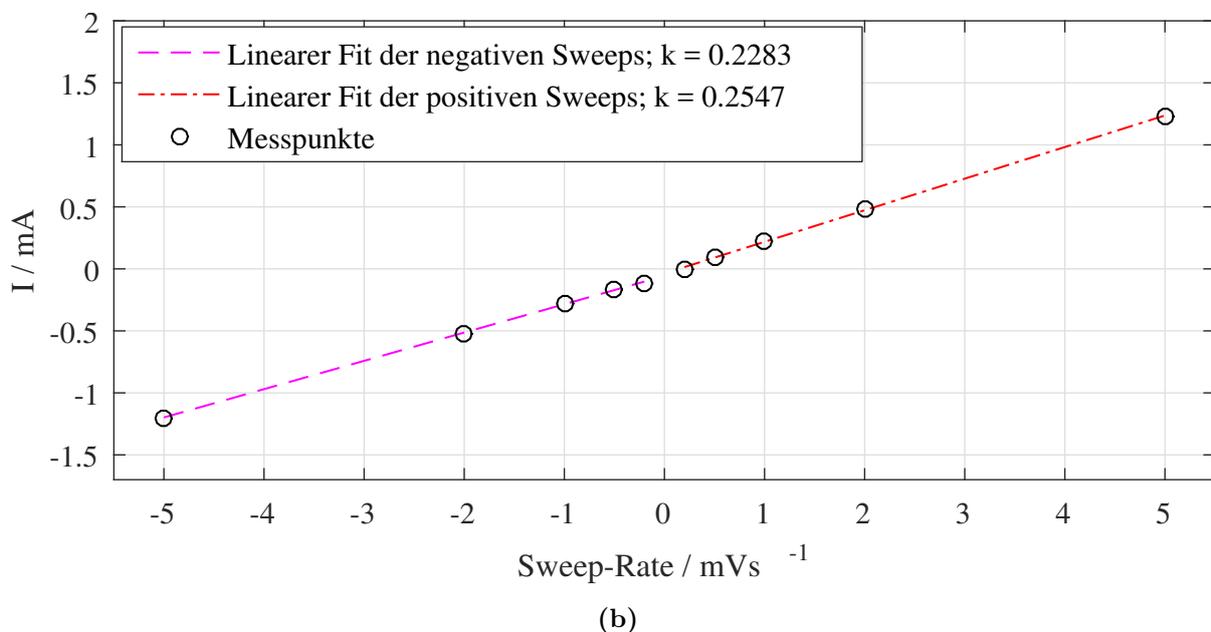
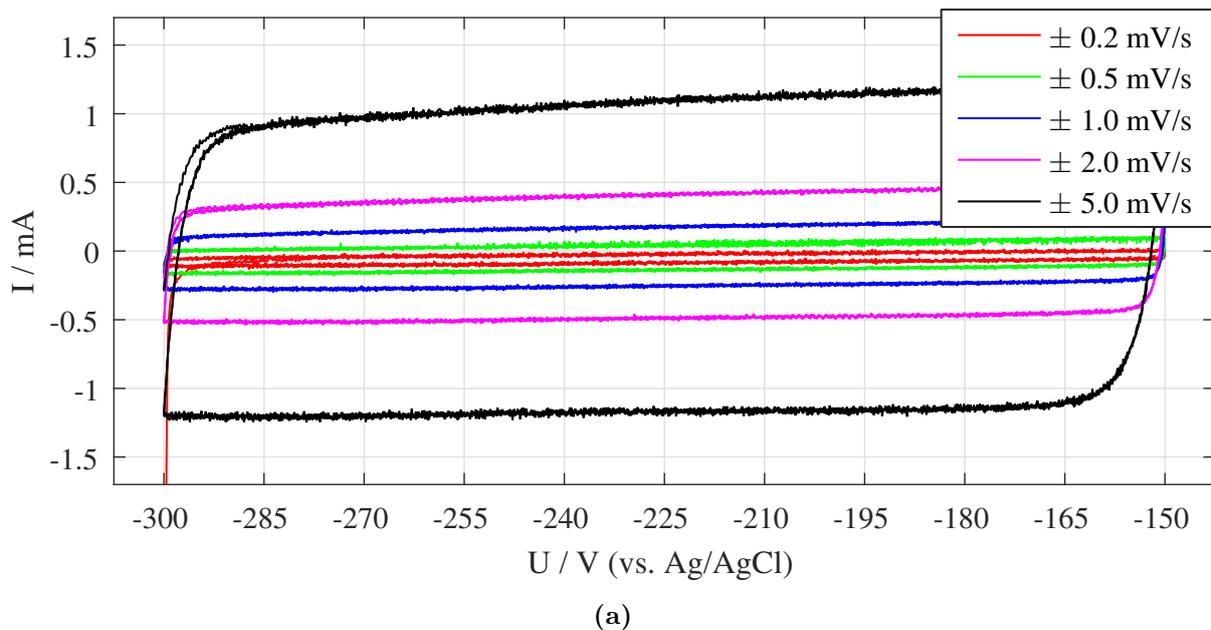


Abbildung 4.26: Zyklovoltammetrie im Doppelschichtbereich der Probe 14 zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche der nanoporösen Goldstruktur. Analog zu Probe 12 und 13 (vgl. Abb. 4.21, 4.22).

Tabelle 4.8: Auswertung der Dealloyings und der elektrochemischen Messungen der Probe 14. Die Probe wurde in 1.0 M HClO₄ bei einem Potential von 1100 mV dealloyed und in 1 M KOH zyklisiert. Eine Untersuchung der Probe im Rasterelektronenmikroskop wurde nicht vorgenommen.

Probe ...	Bezeichnung der Ag ₇₃ Au ₂₇ -Probe
m _P ...	Probenmasse vor dem Dealloying
Q _{Ag} ...	Gesamtladung, würde sämtliches Ag aus der Probe entfernt werden
Q _{DA} ...	Beim Dealloying umgesetzte Ladung; Leckstrom-korrigiert
Q _{PO} ...	Ladung des Primäroxids
$\tilde{x}_{\text{Ag,EC}}$...	Restsilbergehalt in At.% gemäß elektrochemischer Charakterisierung.
A ...	spezifische Oberfläche der nanoporösen Probe

Probe	m _P / mg	Q _{Ag} / C	Q _{DA} / C	Q _{PO} / C	$\tilde{x}_{\text{Ag,EC}}$ / %	A / $\frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
14	81.3	43.4	43.4	0.3	0.5	22

4.4 Durchstimmbarer elektrischer Widerstand

Nach dem Dealloying und der Zyklovoltammetrie zur Charakterisierung kann mit unbeschädigten Proben die Durchstimmbarkheit des elektrischen Widerstands gemessen werden. Dabei wird die Widerstandsmessung während einer Zyklovoltammetrie betrieben und der Widerstand in Abhängigkeit der Beladungsspannung gemessen.

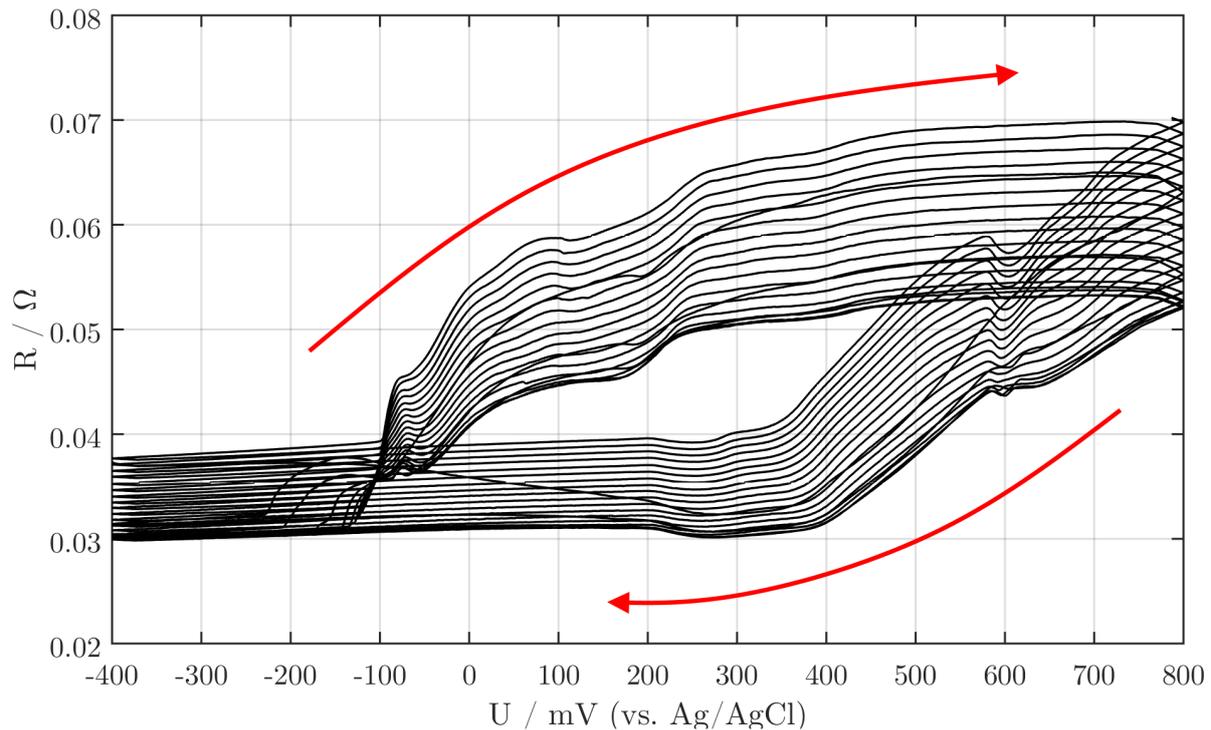


Abbildung 4.27: Durchstimmbarer Widerstand der Probe 12. Widerstand der Probe in Abhängigkeit von der Beladungsspannung während der Zyklovoltammetrie. Die Kurve zeigt die ersten 19 Zyklen nach Reduktion des Primäroxids. Der Drift des Widerstands ist ansteigend, d.h. der erste Zyklus befindet sich ganz unten, der neunzehnte Zyklus befindet sich ganz oben.

Bei den Messungen von Wahl [48] wurde der elektrische Widerstand durch die Beladung der Probe mithilfe einer Abfolge diskreter Sprünge der Beladungsspannung durchgestimmt. Die Beladung erreichte dabei bei jedem Spannungsschritt einen stationären Zustand (wie bei einer Chronoamperometrie). Im Gegensatz dazu werden die Proben in den folgenden Versuchen dynamisch über Zyklovoltammetrie beladen. Die Widerstandsmessung der Probe 12 in Abhängigkeit der Spannung während der Zyklovoltammetrie ist in Abbildung 4.27 und der Widerstand im Zeitverlauf ist in Abbildung 4.28 zu sehen. Die kleinste relative Erhöhung des Widerstands findet im fünften Zyklus von Abbildung

4.28 statt und beträgt 67.7 % (von 0.030Ω auf 0.053Ω), anschließend steigt sowohl der absolute Betrag des Widerstands, als auch die relative Durchstimmbarkeit mit jedem weiteren Zyklus an. Beim letzten Zyklus der Probe 12 mit Widerstandsmessung liegt die Steigerung bei 88.6 % (von 0.037Ω auf 0.070Ω).

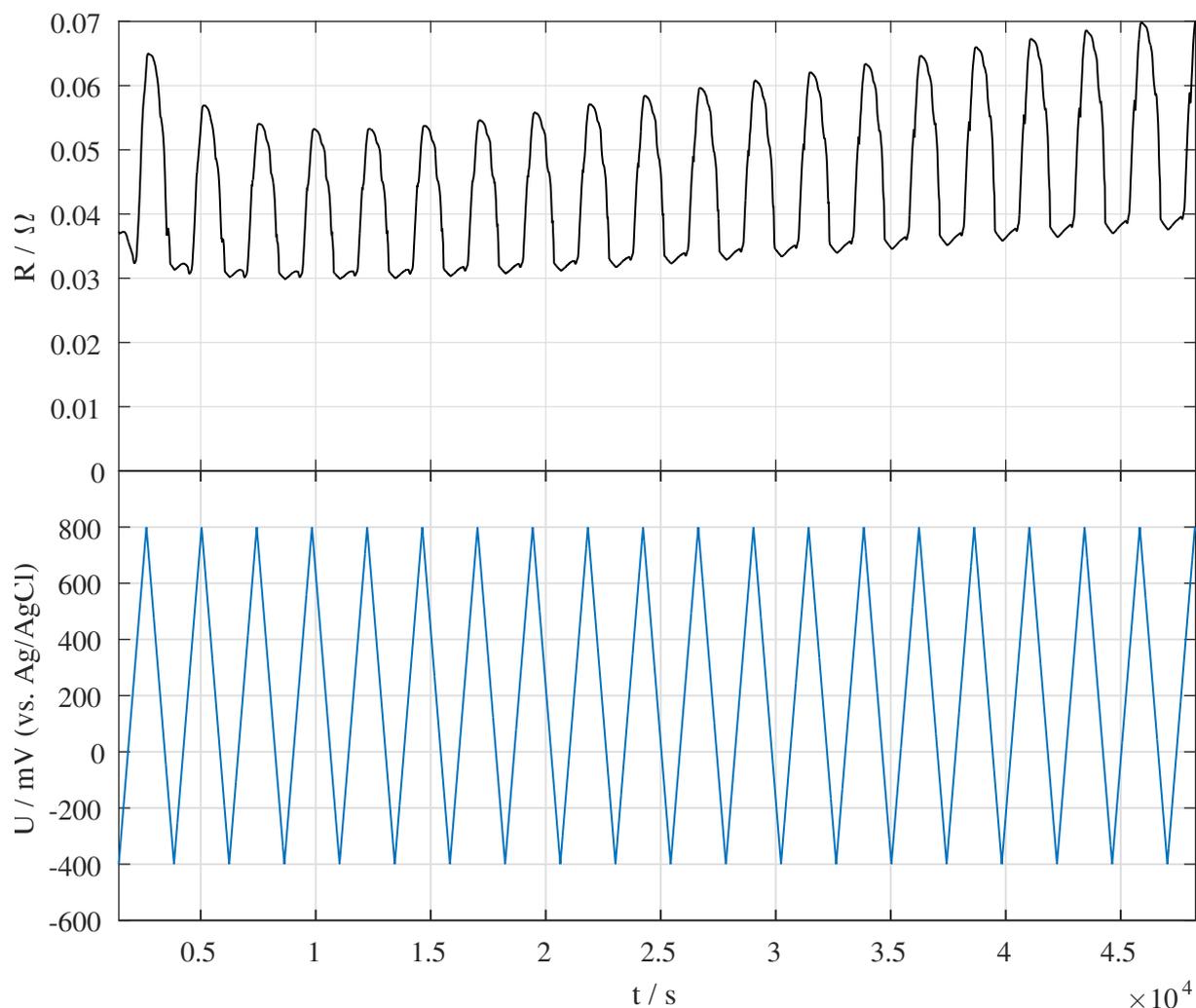


Abbildung 4.28: Durchstimmbarer elektrischer Widerstand der Probe 12. Zu sehen sind die ersten 19 Zyklen der Zyklovoltammetrie nach Reduktion des Primäroxids. Im unteren Diagramm ist der entsprechende Spannungsverlauf der Zyklovoltammetrie zu sehen.

Der elektrische Widerstand der in HClO_4 hergestellten Probe 14 lässt sich im Verhältnis weniger beeinflussen als der im Versuch mit Probe 12. Die von Wahl [48] gemessenen, bei 750 mV in 1 M HClO_4 aus $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}$ hergestellten Proben hatten einen Ligamentdurchmesser von etwa 45 nm . Eine Ligamentgrößenbestimmung der in dieser Arbeit in HClO_4 hergestellten Proben wurde nicht durchgeführt, es sind jedoch ähnliche Ergebnisse zu erwarten. Aufgrund des möglicherweise etwas größeren Ligamentdurchmessers der HClO_4 -Probe 14 im Vergleich zu der AgNO_3 -Probe 12 mit Ligamenten von ca. 30

nm (abgeschätzt aus Abb. 4.7b und 4.23b) ist der Einfluss der Oberflächenladungen auf die Leitfähigkeit reduziert. Der Widerstand der Probe 14 lässt sich in jedem Zyklus um 47-48 % erhöhen (Abbildung 4.29).

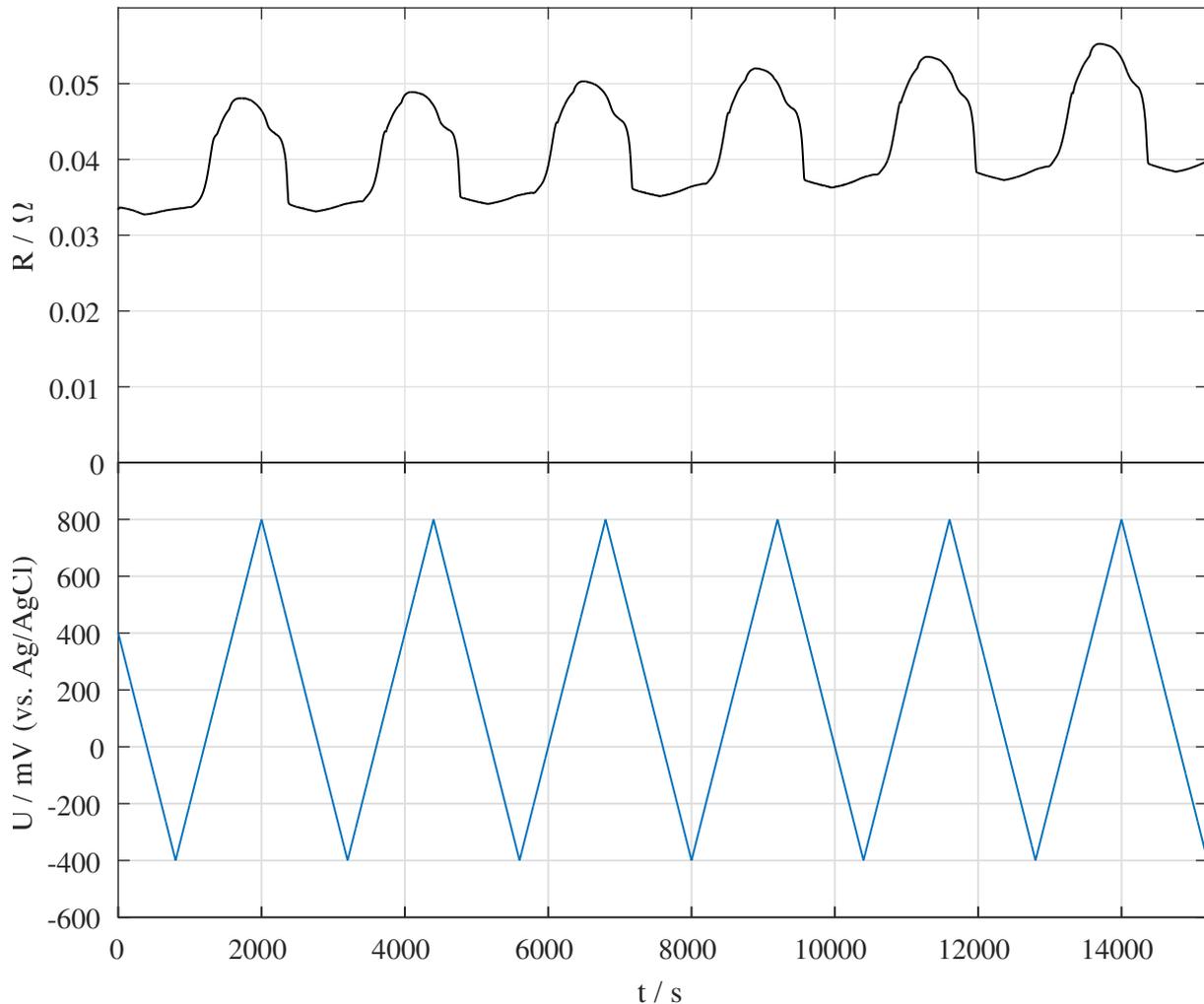


Abbildung 4.29: Durchstimmbarer elektrischer Widerstand der Probe 14. Zu sehen sind sechs Zyklen der Zyklovoltammetrie nach zehn Zyklen ohne Widerstandsmessung. Im unteren Diagramm ist der entsprechende Spannungsverlauf der Zyklovoltammetrie zu sehen.

Jeweils ein charakteristischer Zyklus der Messungen von Probe 12 bzw. 14 ist in den Abbildungen 4.30 und 4.31 in Form von Widerstands-Spannungs-Kurven zu sehen. Darin sind die Features der Messkurven deutlich zu erkennen.

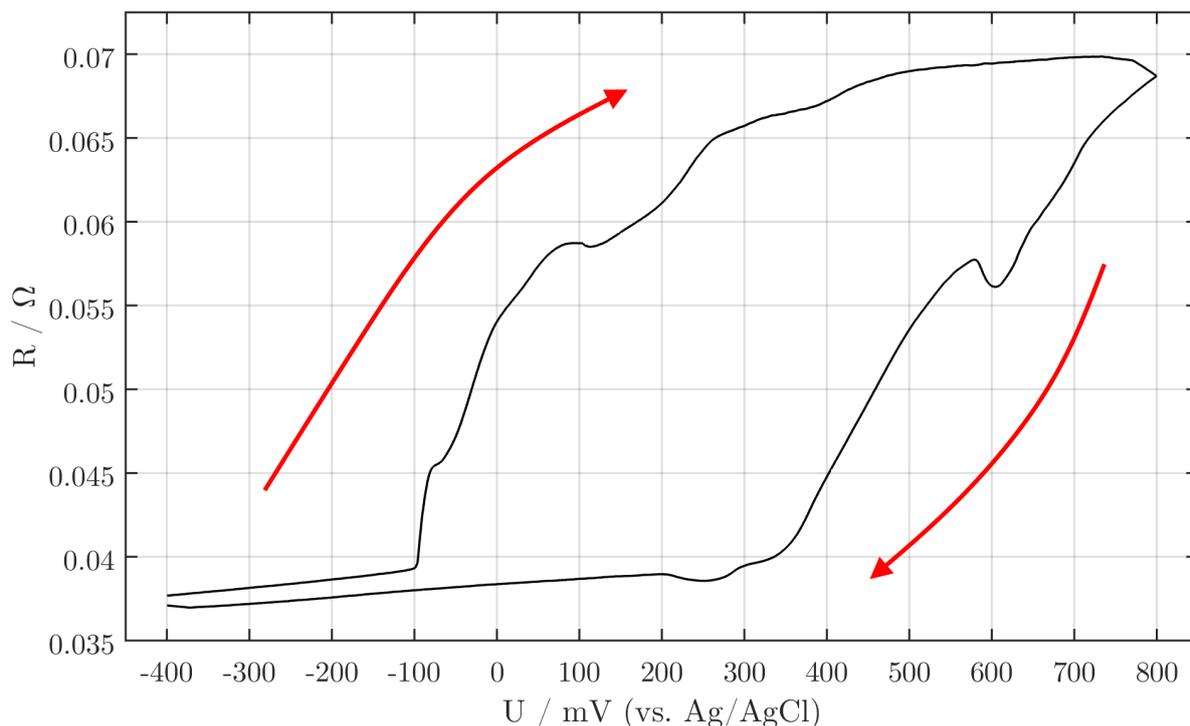


Abbildung 4.30: Durchstimmbarer Widerstand der Probe 12 in Abhängigkeit der Belastungsspannung der Zyklovoltammetrie (im Uhrzeigersinn). Die Kurve zeigt einzig den 19. Zyklus der Zyklovoltammetrie, um die Features der Kurve besser einsehen zu können.

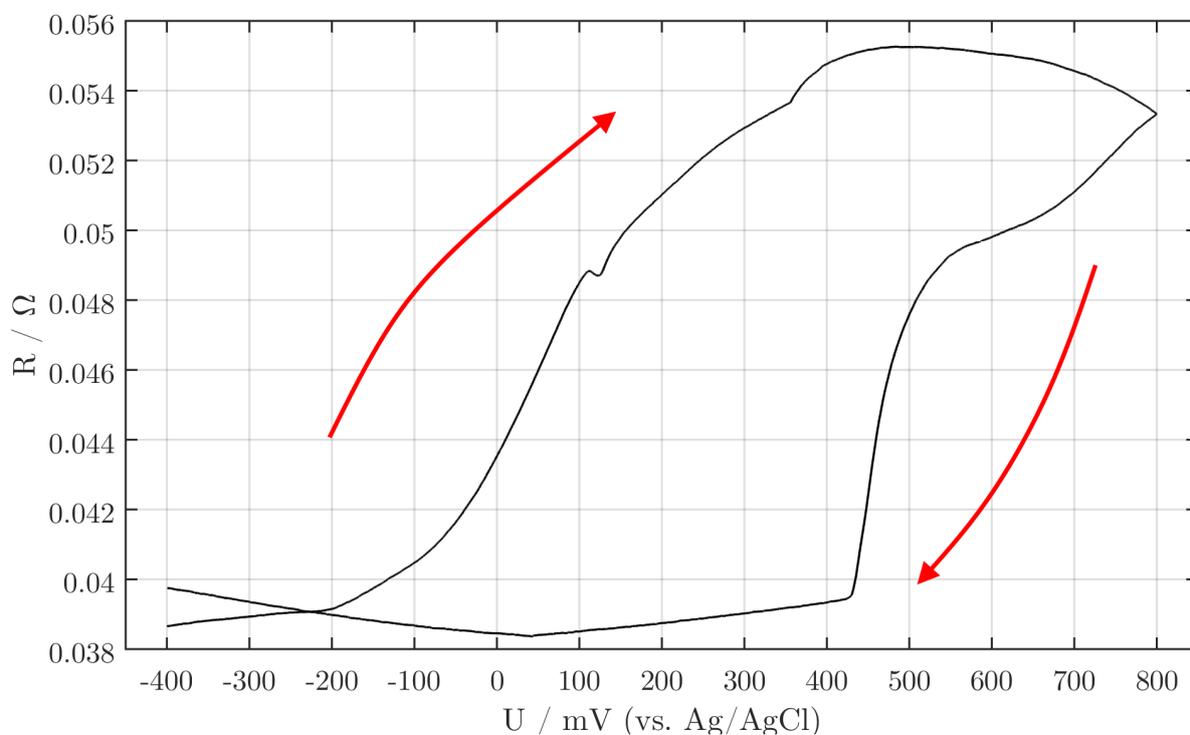


Abbildung 4.31: Durchstimmbarer Widerstand der Probe 14 in Abhängigkeit der Belastungsspannung der Zyklovoltammetrie (Uhrzeigersinn). Die Kurve zeigt analog zu Abb. 4.30 lediglich einen, den 5. Zyklus der Zyklovoltammetrie.

Diskussion

5.1 Einflüsse auf den elektrischen Widerstand

In diesem Kapitel wird die Variation des elektrischen Widerstands während des Dealloyings diskutiert. Aus der Korrelation zwischen Widerstand und umgesetzter Ladung lassen sich Rückschlüsse auf den Dealloying-Prozess ableiten. Dabei stehen sowohl der qualitative, als auch der quantitative Einfluss der behandelten Effekte im Vordergrund, um bei der anschließenden Entwicklung eines Modells zur Beschreibung der Messdaten in Abschnitt 5.2 die Argumentation auf dieser Basis zu begründen. Diskutiert wird der Einfluss von Korngrenzen (5.1.1), der Legierungszusammensetzung (5.1.2), der Ligamentgröße (5.1.3) und des Oberflächenoxids (5.1.4).

5.1.1 Einfluss von Korngrenzen

Der Dealloying-Prozess konserviert das Kristallgitter der Precursor-Legierung in der Größenordnung von bis zu $100\ \mu\text{m}$ vollständig. Damit sind die entstehenden Ligamente über große Distanzen kristallographisch kohärent [59,60] und die Abstände der Korngrenzen im Material befinden sich mehrere Größenordnungen über der mittleren freien Weglänge der Elektronen und dem Durchmesser der Ligamente. Das heißt, das **Mayadas-Shatzkes-Modell** ist in dieser Struktur nicht anwendbar. Daher kann Korngrenzenstreuung in einer solchen Struktur, wie auch im Bulkmaterial, vernachlässigt werden [38]. Zudem ändert sich dieser Anteil des elektrischen Widerstands während des Dealloyings nicht und kann dementsprechend mit den in dieser Arbeit verwendeten Methoden nicht gemessen werden.

5.1.2 Einfluss der Legierungszusammensetzung

Nach dem in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Modell der Entstehung der nanoporösen Struktur findet die Auflösung des Silbers an der Oberfläche beinahe gleichzeitig mit der Bildung der Ligamente statt. Dadurch findet die erste Verarmung des Silberanteils und die Entstehung der Ligamente lokal in einem ganz kleinen Bereich an der Grenzfläche und relativ gleichzeitig statt [18]. Diese Dealloyingfront, die das Bulkmaterial von der nanoporösen Struktur trennt, erstreckt sich nur über eine Dicke von etwa 100 nm. Der Restsilberanteil in den Ligamenten ist dabei im Bereich unmittelbar an der Dealloyingfront noch sehr hoch und nimmt in den ersten 100 nm Entfernung vom Bulk-Material rapide ab. Im Abstand von mehr als 100 nm vom Bulk stellt sich vorerst ein, im Vergleich dazu, relativ stabiler Restsilbergehalt von etwa 45-65 At.% ein, der langsam mit steigendem Abstand zur Dealloyingfront und damit längerer Verweilzeit im Elektrolyt bei anodischem Potential abnimmt. Ye *et al.* [19] beschreibt das Dealloying auf Basis dieser Beobachtungen als einen sukzessiven, in zwei Schritten ablaufenden Korossionsprozess, bei dem der erste Schritt des Herauslösen des Silbers aus dem Bulk-Material sehr schnell von statten geht, während die spätere Abnahme des Silberanteils in den Ligamenten langsamer abläuft. Praktisch heißt das, dass aufgrund der sehr geringen Dicke der Korossionsfront und der hohen Geschwindigkeit, mit der der erste Schritt des Dealloyings abläuft, die lokale Änderung der Zusammensetzung der Legierung in diesem Übergangsbereich einen vernachlässigbaren Einfluss auf den gemessenen Widerstand während des Dealloyings hat. Näherungsweise kann es ausreichend sein, den elektrischen Widerstand der Precursorlegierung und den des dealloyten Materials zu berücksichtigen. Der hohe Restsilbergehalt in den Ligamenten nach erfolgter Entstehung der nanoporösen Struktur deutet darauf hin, dass die im Prozess umgesetzte Ladung eher dazu verwendet wird, das Precursor-Material zu ätzen und eine nanoporöse Struktur zu erzeugen, als das sich im Inneren der Ligamente befindliche Silber in Lösung zu bringen und damit den Restsilbergehalt zu senken. Dieser Zusammenhang wird in Abschnitt 5.2 unter der Bezeichnung *Ätzgrad* noch ausführlich behandelt. Beim Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit von Bulk-Material mit der von nanoporösem Material muss auch berücksichtigt werden, dass es sich bei nanoporösen Metallen um bikontinuierliche Strukturen handelt, in denen nur die Ligamente leitfähig sind, diese aber nur noch einem Bruchteil der Querschnittsfläche der ursprünglichen Probe entsprechen. Wird beispielsweise das gesamte Silber einer $\text{Ag}_{75}\text{Au}_{25}$ -Legierung entfernt, bleibt nur noch ein Viertel des ursprünglichen Leiterquerschnitts in Form von Ligamenten

zurück. Das erhöht den elektrischen Widerstand der makroskopischen nanoporösen Struktur im Vergleich zum Precursor-Material bereits ohne andere Einflüsse auf das Vierfache.

5.1.3 Einfluss der Ligamentgröße

Für den Einfluss der Ligamentgröße wird das exakte **Fuchs-Sondheimer-Modell** (Gleichung 2.5 in Kapitel 2.2.3) in Betracht gezogen. In Abbildung 5.1 wurde das FS-Modell mit verschiedenen Parametern berechnet und graphisch dargestellt. Der Einfluss der Oberflächenstreuung auf den elektrischen Widerstand ist bei Dünnschichten mit Schichtdicken von >15 nm sehr klein. Erst bei Ausdehnungen unterhalb von 15 nm beginnt die Kurve leicht anzusteigen. Einen massiven Einfluss erhält das Modell im Bereich der freien Weglängen der Elektronen. Bei Ausdehnungen in dieser Größenordnung wird die Kurve sehr steil und der Widerstand divergiert im Modell sehr schnell. Eine Verringerung des Reflexionskoeffizienten P und der mittleren freien Weglänge l der Elektronen führt zu einer Verschiebung des ρ -Anstiegs hin zu geringeren Ligamentgrößen.

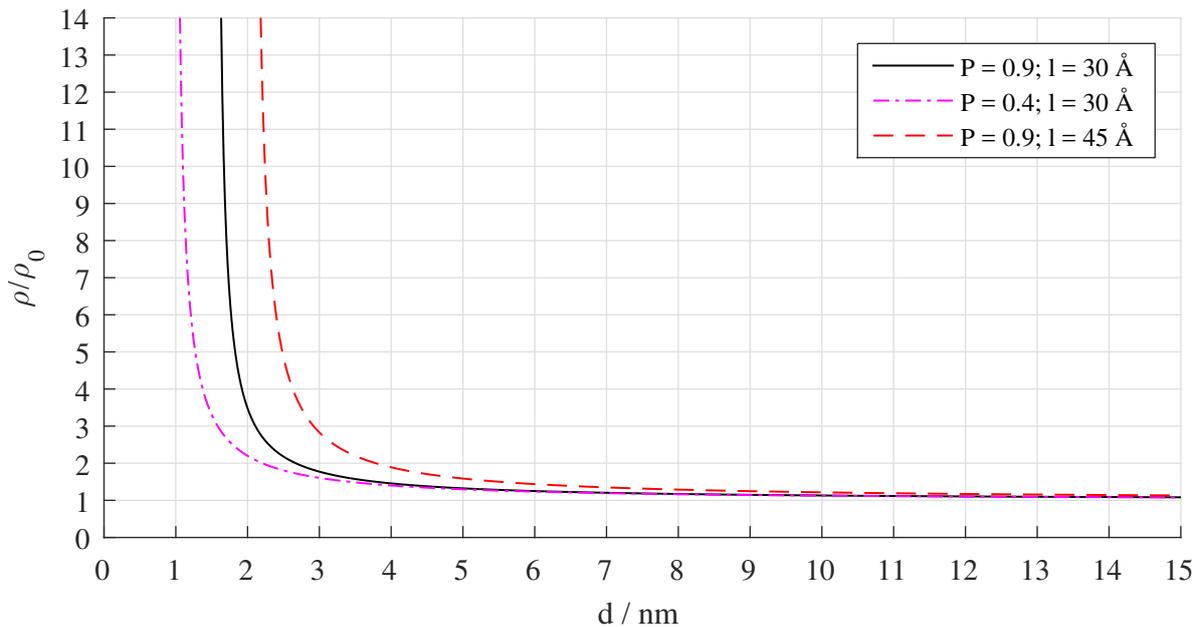


Abbildung 5.1: Graphische Darstellung des exakten Fuchs-Sondheimer-Modells (Gleichung 2.5) mit verschiedenen Parametern. Verkleinerung des Reflexionsparameters P und der mittleren freien Weglänge l führt zu einer Verschiebung des starken Widerstandsanstiegs hin zu kleineren Ausdehnungen. Die Angaben der mittleren freien Weglänge beziehen sich auf: [32].

5.1.4 Einfluss von Oberflächenoxid

Im Verlauf des Widerstands der Probe bei der Reduktion des Primäroxids in Abbildung 4.20 ist ein großer Einfluss von Oberflächenoxid und dem Ligamentdurchmesser auf den Widerstand zu sehen. Die Reduktion führt zu einer Verminderung des Widerstands von 1.10Ω auf 0.037Ω um etwas mehr als 96.6 %. Dabei findet neben der Reduktion auch eine Vergrößerung der Ligamentdurchmesser von unter 10 nm auf etwa 30 nm statt. Dieser Unterschied ist in den rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen in Abbildung 4.7 zu sehen.

Bei dem reduzierten Oxid handelt es sich um das Primäroxid, das sich durch das anodische Potential beim Dealloying-Prozess an der Arbeitselektrode bildet. Das Silber(I)-oxid (Ag_2O), ein n-Typ Halbleiter mit einer Leitfähigkeit von $(1.0-1.5) \times 10^{-6} (\Omega\text{m})^{-1}$, der sich als kristalline Oxidschicht auf den Ligamenten beim Dealloying in AgNO_3 bildet, besitzt eine verschwindende Leitfähigkeit im Vergleich zu den metallischen Ligamenten ($\approx 10^8 (\Omega\text{m})^{-1}$) und kann zur Vereinfachung als Isolator angesehen werden. Diese Isolatorschicht, die sich auf den Goldligamenten befindet, dürfte abgesehen von einer möglichen Veränderung des Reflexionsparameters an der Goldoberfläche kaum Einfluss auf den Widerstand der Probe haben (siehe Abbildung 5.1). Klar ist jedoch, dass sie für die Stabilität der kleinen Ligamente verantwortlich ist, die nach der Reduktion sofort wachsen.

Nach Grushevskaya *et al.* [46] limitiert die Oxidschicht die Geschwindigkeit des Transports von Silberionen aus der Probe in den Elektrolyten. Diese Diffusionsgeschwindigkeit durch das Oxid ist unabhängig von der Zusammensetzung der Legierung. Die Breite des Reduktionspeaks in der Zyklovoltammetrie und damit die Zeit, die das Primäroxid benötigt, um vollständig von der Probe reduziert zu werden, könnte daher mit der Schichtdicke des Oxids nach dem Dealloying korrelieren. Weiters könnte das erklären, warum der Anstieg des Widerstands während des Dealloyings zu dem Zeitpunkt am größten ist, zu dem der Strom beginnt am stärksten abzufallen. In diesem Moment dämpft die schnell wachsende Oxidschicht die Geschwindigkeit des Dealloying-Prozesses und erhöht dabei den elektrischen Widerstand der Probe.

5.2 Modell zur Beschreibung der Messdaten

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Messdaten können dazu verwendet werden, theoretische Überlegungen in Form eines Modells mit experimentellen Ergebnissen zu vergleichen. Dabei wird vor allem der Zusammenhang der beim Dealloying-Prozess umgesetzten Ladung mit dem entsprechenden elektrischen Widerstand der Probe in den Vordergrund gestellt. Das soll die Frage beantworten, ob und mit welchen Einschränkungen es möglich ist, von der beim Dealloying-Prozess umgesetzten Ladung Q auf den Widerstand R der Probe rückzuschließen:

$$R \stackrel{?}{=} R(Q) \quad \text{mit} \quad Q = Q(t) = \int_0^t I(t') dt' \quad (5.1)$$

Den experimentell gemessenen Widerstand in Abhängigkeit der umgesetzten Ladung $R(Q)$ für alle drei gemessenen Proben zeigt Abbildung 5.2.

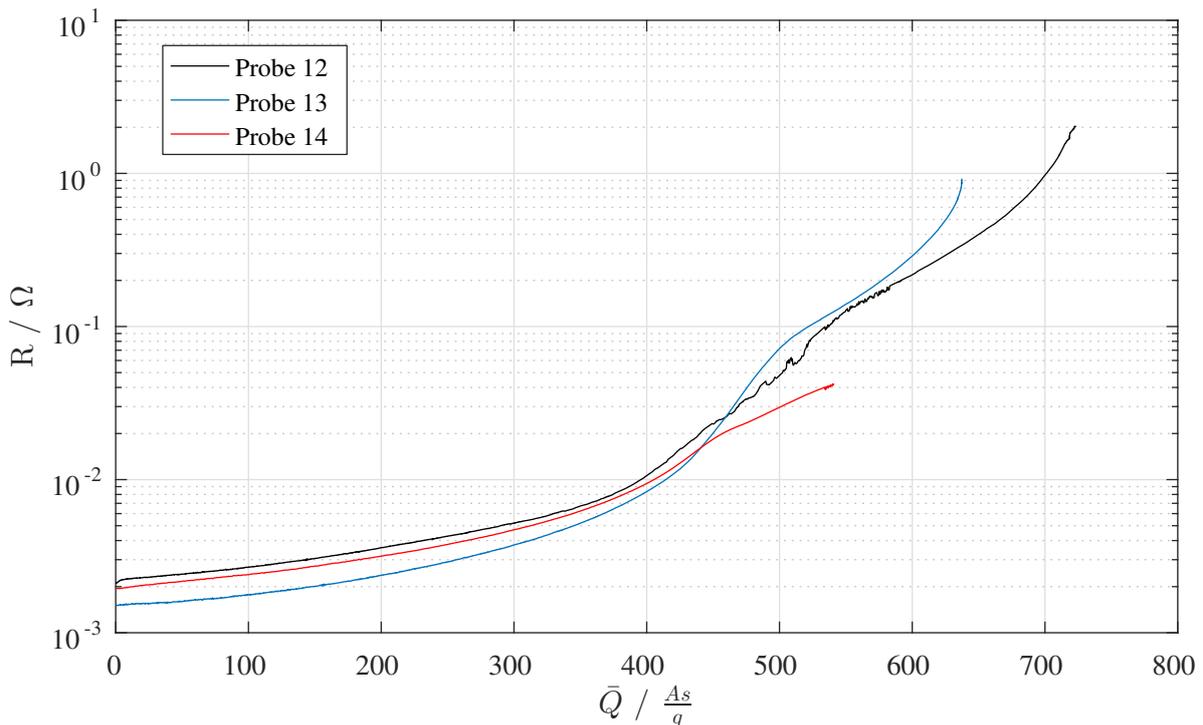


Abbildung 5.2: Experimentelle Widerstandsdaten in Abhängigkeit der umgesetzten Ladung während des Dealloying-Prozesses. Die Ladung \bar{Q} bezieht sich hierbei zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen auf die jeweilige Probenmasse.

Unter der Annahme, dass die Dealloying-Front keine räumliche Ausdehnung besitzt und in der bereits dealloyten nanoporösen Struktur keine Ladung mehr umgesetzt wird, kann der gesamte Leiterquerschnitt der Probe aufgeteilt werden in einen Bulk-Anteil der Precursor-

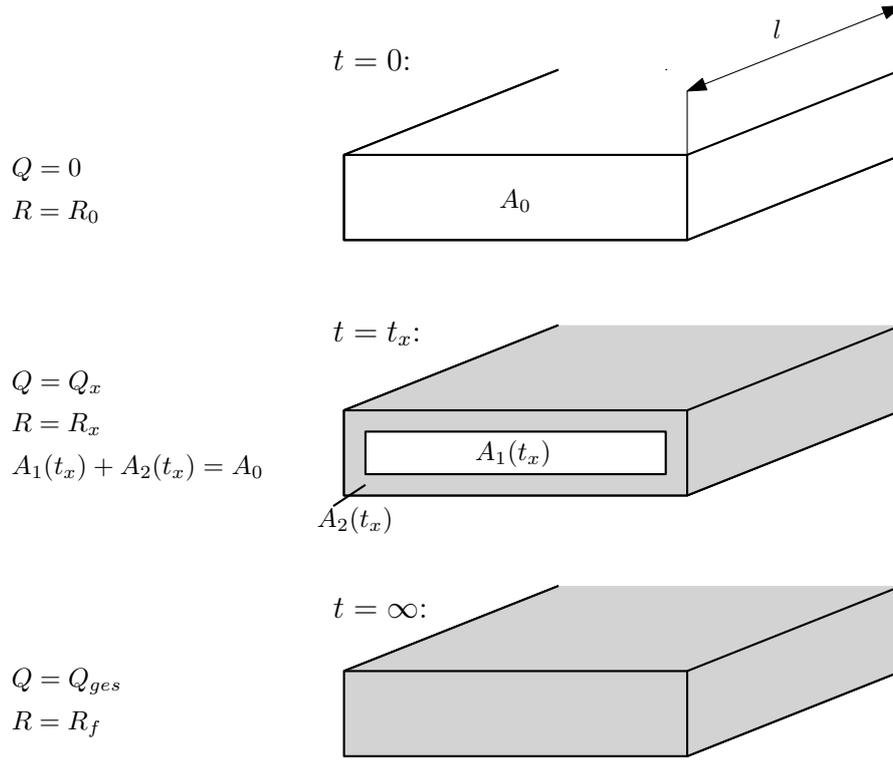


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung des vereinfachten Dealloyingprozesses. Zum Zeitpunkt $t = 0$ besteht die gesamte Probe aus der Precursor-Legierung mit dem elektrischen Widerstand R_0 . Wenn während des Dealloying-Prozesses Ladung umgesetzt wird, verkleinert sich der Querschnitt des Precursor-Backbones A_1 und der Querschnitt der nanoporösen Struktur A_2 nimmt zu. Ist der Prozess abgeschlossen ($Q = Q_{ges}$), ist das gesamte Probenvolumen durchgeätzt und die Probe besitzt einen elektrischen Widerstand R_f , der vollständig vom spezifischen Widerstand der nanoporösen Struktur bestimmt wird.

Legierung und einen vollständig dealloyten NPG-Anteil (siehe Abbildung 5.3). Der Gesamtwiderstand der Probe sollte sich in diesem Fall aus der Parallelschaltung der elektrischen Widerstände der entsprechenden Bereiche zusammensetzen:

$$\frac{1}{R(Q)} = \frac{1}{R_{Bulk}(Q)} + \frac{1}{R_{NPG}(Q)} \quad , \quad (5.2)$$

mit den beiden variablen Teilwiderständen:

$$R_{Bulk}(Q) = \frac{\rho_{Bulk} \cdot l}{A_1(Q)} \quad \text{und} \quad R_{NPG}(Q) = \frac{\rho_{NPG} \cdot l}{A_2(Q)} \quad (5.3)$$

Die spezifischen Widerstände der Precursor-Legierung ρ_{Bulk} bzw. der nanoporösen Struktur ρ_{NPG} werden in diesem Modell als konstant angenommen. Weil aufgrund der getroffenen Vereinfachungen in der bereits dealloyten Struktur keine Ladung mehr umgesetzt

wird, heißt das, dass die gesamte Ladung in die sofortige Umwandlung von Precursor-Legierung in nanoporöses Gold mit bereits vollständig minimiertem Restsilbergehalt geht. Das bedeutet, der NPG-Anteil der Querschnittsfläche der Probe ist in diesem Modell direkt proportional zur umgesetzten Ladung. Ist der Anfangs- und Endwiderstand der Probe (R_0 , R_f) sowie die gesamte beim Dealloying-Versuch umgesetzte Ladung Q_{ges} bekannt, ergibt sich der Probenwiderstand während des Dealloying-Prozesses zu:

$$R(Q) = \frac{R_0}{1 - \underbrace{\frac{Q}{Q_{ges}} \left(1 - \frac{R_0}{R_f}\right)}_{\approx 0}} \quad R_0 \ll R_f \quad (5.4)$$

Dieses einfache Parallelschaltungs-Modell aus Gleichung 5.4 kann die experimentellen Daten nicht ausreichend beschreiben. Abbildung 5.4 zeigt das Modell im Vergleich zu den experimentellen Messdaten von Probe 12. In dieser Abbildung ist allerdings zu erkennen,

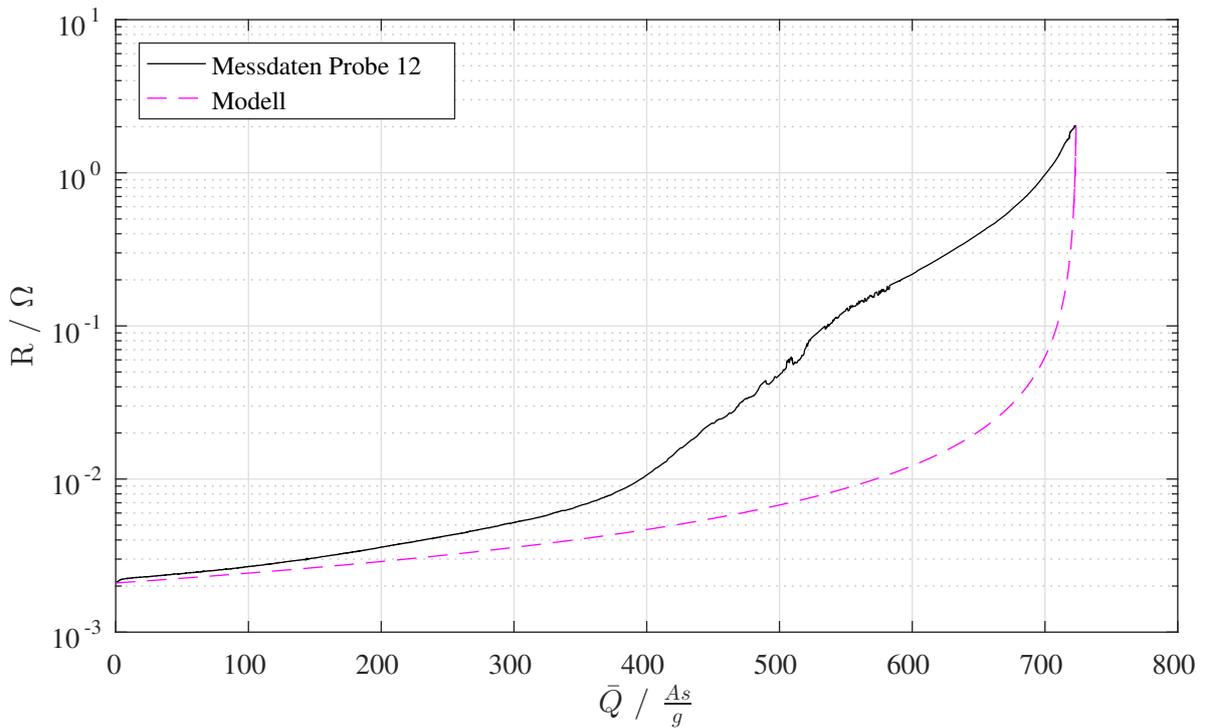


Abbildung 5.4: Vergleich der ersten Modellnäherung nach Gleichung 5.4 mit den experimentellen Daten von Probe 12.

dass sowohl das Parallelschaltungs-Modell als auch die Messdaten im frühen Kurvenverlauf ein näherungsweise lineares Verhalten zeigen. Die gemessenen Daten unterscheiden sich in diesem Bereich insofern vom Modell, als dass die Messkurve lediglich eine größere Steigung besitzt. Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, dass das einfache Modell der Parallelschaltung zu Beginn des Dealloying-Prozesses grundsätzlich Anwendung finden könnte,

es jedoch für eine bessere Beschreibung der Messdaten angepasst werden muss. Für kleine Ladungswerte $Q \ll Q_{ges}$ lässt sich Gleichung 5.4 folgendermaßen linear annähern:

$$R_{ges} = R_0 \left(1 + \frac{Q}{Q_{ges}} \left(1 - \underbrace{\frac{R_0}{R_f}}_{\approx 0} \right) \right) \quad \text{für } Q \ll Q_{ges} \quad (5.5)$$

$$= R_0 + R_0 \cdot k_{modell} \cdot Q \quad (5.6)$$

Diese Geradengleichung enthält die Steigung k_{modell} der $R(Q)$ -Kurve, die die Beziehung zwischen der umgesetzten Ladung und der damit erzielten Erhöhung des Widerstands beschreibt. Die größere Steigung der gemessenen Kurve in Abb. 5.4 bedeutet, dass mit der gleichen umgesetzten Ladung eine größere Erhöhung des Widerstands erzielt wurde. Zur Korrektur des Modells wird ein Proportionalitätsfaktor P eingeführt, der dem Verhältnis zwischen der Steigung der Messkurve und der des Modells aus Gl. 5.4 entspricht. Mit diesem Faktor kann das Modell in diesem Bereich an die Messdaten angepasst werden. Die Steigung k_{mess} der Messkurve ergibt sich damit zu:

$$k_{mess} = \frac{P}{Q_{ges}} \left(1 - \frac{R_0}{R_f} \right) = P \cdot k_{modell} \quad (5.7)$$

Dass die Steigung am Anfang der Kurve in den Messdaten um einen gewissen Faktor P größer ist als die des Modells, kann daran liegen, dass nicht 100 % der umgesetzten Ladung sofort in die vollständige Erzeugung einer nanoporösen Struktur mit minimalem Restsilbergehalt fließen. Tatsächlich wird, wie in Kapitel 5.1.2 beschrieben, ein nicht zu vernachlässigender Anteil der im Dealloying-Prozess umgesetzten Ladung dazu verwendet, frisches Bulk-Material zu ätzen und eine Nanostruktur mit vorerst noch hohem Restsilbergehalt zu erzeugen. Für die gleiche Verringerung des Leiterquerschnitts A_1 und die damit verbundene Erhöhung des Widerstands wird somit weniger Ladung benötigt, als im Modell vorgesehen ist.

Damit gilt die zuvor getroffene Vereinfachung, dass in der bereits erzeugten nanoporösen Struktur keine Ladung mehr umgesetzt wird, nicht mehr. Allerdings kann basierend auf diesen Erkenntnissen mit der linearen Näherung (Gl. 5.5 und 5.7) und daraus resultierend unter Annahme eines konstanten Ätzgrads (siehe Kap. 5.3) das Modell der parallelgeschalteten Widerstände zur Beschreibung der Messdaten angepasst werden. Die Forderung nach einem konstanten Ätzgrad wird durch die Annahme legitimiert, dass die Reduktion des Restsilbergehalts in den bereits bestehenden Ligamenten sehr viel langsamer abläuft, als die Entstehung der Ligamente an sich (siehe Abschnitt 5.1.2). Zusätzlich zu den zuvor

getroffenen Näherungen wird eine weitere Einschränkung definiert: Die elektrische Leitfähigkeit der nanoporösen Struktur ist vernachlässigbar im Vergleich zu der Leitfähigkeit des Precursor-Kristalls.

$$\rho_{NPG} \gg \rho_{Bulk} \quad (5.8)$$

Das ist eine legitime Annahme, weil der elektrische Widerstand der Probe während des Dealloyings über drei Größenordnungen ansteigt und die Leitfähigkeit des vollständig dealloyten Materials daher nur 0.1 % derer der Precursor-Legierung beträgt. Somit kann das nanoporöse Material wie ein Isolator behandelt werden und der Gesamtwiderstand der Probe verändert sich während des Dealloying-Prozesses lediglich mit der Änderung des Querschnitts der Precursor-Legierung:

$$R = \rho_{Bulk} \cdot l \cdot \frac{1}{A_0 - A_2(Q)} = \underbrace{\frac{\rho_{Bulk} \cdot l}{A_0}}_{= R_0} \left(\frac{1}{1 - \frac{A_2(Q)}{A_0}} \right) \quad (5.9)$$

mit dem spezifischen elektrischen Widerstand der Precursor-Legierung ρ_{Bulk} , der Probenlänge l , der Querschnittsfläche der Probe zu Beginn des Dealloyings A_0 und der Querschnittsfläche der nanoporösen Struktur $A_2(Q)$ (siehe Abbildung 5.3). Der Fehler, der mit dieser Näherung in Kauf genommen wird, ist in Tabelle 5.1 aufgetragen. Dazu wurde die Gleichung des Modells (Gl. 5.9) durch Gleichung 5.2 dividiert. Unter der Vorgabe einer maximalen Abweichung (dem Fehler des Modells) und dem Verhältnis der Widerstände zwischen Bulk- und NPG-Material kann der Anteil der NPG-Fläche $A_2(Q)$ berechnet werden, bei dem die entsprechende Abweichung erreicht wird. Bereits unter der vorsichtigen Annahme, dass der elektrische Widerstand der nanoporösen Struktur das 100-fache dessen der Precursor-Legierung beträgt, weicht die Berechnung nach Gl. 5.9 erst nach einer Umsetzung von mehr als 83 % der Querschnittsfläche in NPG um 5 % vom korrekt berechneten Gesamtwiderstand der Parallelschaltung ab. Der Fehler dieser Näherung wirkt sich somit erst weit in der zweiten Hälfte des Dealloyings merkbar aus. Unter den oben genannten Näherungen und unter der Berücksichtigung des dabei gemachten Fehlers kann das Modell der parallelgeschalteten Widerstände somit auf einen beliebigen Bereich $[Q_1, Q_2]$ der Messdaten angewendet werden, indem die in Gleichung 5.9 enthaltene NPG-Querschnittsfläche $A_2(Q)$ direkt proportional mit der umgesetzten Ladung korreliert wird:

$$R = R_0 \cdot \frac{1}{1 - \frac{A_2(Q)}{A_0}} \quad (5.10)$$

Tabelle 5.1: Abweichung des Modells der parallelgeschalteten Widerstände bei Vernachlässigung der NPG-Leitfähigkeit (Gleichung 5.9) von der korrekten Berechnung des Gesamtwiderstands nach Gleichung 5.2 für verschiedene Widerstandsverhältnisse von NPG und Bulk-Material. Die dritte Spalte gibt an, bei welchem Anteil der nanoporösen Struktur am Gesamtquerschnitt die entsprechende Abweichung von der exakten Berechnung auftritt.

$\frac{\rho_{NPG}}{\rho_{Bulk}}$	Fehler	$\frac{A_2(Q)}{A_0}$
10	5%	33%
10	10%	50%
100	5%	83%
100	10%	91%
1000	5%	98%
1000	10%	99%

$$\text{mit : } \frac{A_2(Q)}{A_0} = \frac{A_2(Q_1)}{A_0} + \frac{\frac{A_2(Q_2)}{A_0} - \frac{A_2(Q_1)}{A_0}}{Q_2 - Q_1} \cdot (Q - Q_1)$$

Die beiden unbekanntenen Terme in Gleichung 5.10 können dem gewünschten Bereich entsprechend gefittet werden:

$$\frac{A_2(Q_1)}{A_0} = \tilde{A}_2(Q_1) \quad , \quad \frac{A_2(Q_2)}{A_0} = \tilde{A}_2(Q_2) \quad (5.11)$$

Diese Fitparameter geben den Anteil der Querschnittsfläche der nanoporösen Struktur an den jeweiligen Randpunkten an, zwischen denen dieses angepasste Modell angewendet wird. Es stellt sich heraus, dass mit dieser Methode der gemessene Kurvenverlauf vom Beginn an über einen großen Teil der Messung beschrieben werden kann. In Abbildung 5.5 sind die nach Gleichung 5.10 gefitteten Messkurven dargestellt. Der gefittete Datenbereich entspricht dem Bereich, bei dem die besten Ergebnisse erzielt werden konnten. Die dazugehörigen Fitparameter befinden sich in Tabelle 5.2.

Die bei der Berechnung der Fitparameter erhaltenen kleinen, negativen Werte für den Querschnittsflächen-Anteil der nanoporösen Struktur zu Beginn des Versuchs $\tilde{A}_2(Q_1)$ begründen sich wahrscheinlich dadurch, dass der Ätzgrad a über die Dauer der Messung nicht völlig konstant ist, sondern über die Zeit variiert. Der Datenfit berechnet einen durchschnittlichen Ätzgrad, kann das Modell jedoch aus diesem Grund nicht exakt an die gemessenen Daten anpassen. Wird der erste Parameter $\tilde{A}_2(Q_1)$ auf Null fixiert, ändern sich die anderen Parameter kaum. Das kann ein Hinweis auf eine gute Zuverlässigkeit der Methode sein. Für den ausgewählten Bereich kann mit dieser Methode das angepasste

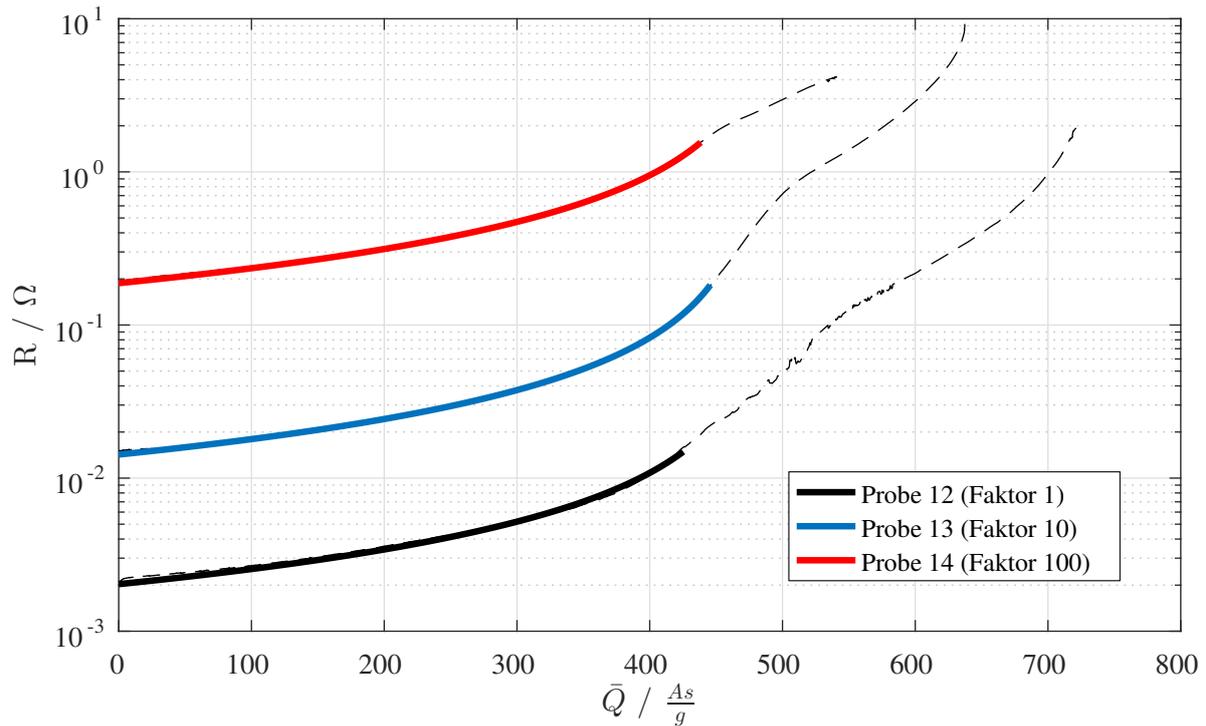


Abbildung 5.5: Näherung der Messdaten mit dem Modell nach Gleichung 5.10 für einen eingeschränkten Bereich (durchgezogene Linien). Die schwarz gestrichelten Linien entsprechen den Messkurven aus Abbildung 5.2. Zu besseren Veranschaulichung wurden die Daten von Probe 13 und 14 mit dem Faktor 10 bzw. 100 multipliziert, um eine vertikale Verschiebung von jeweils einer Größenordnung im logarithmischen Plot zu erhalten.

Modell der parallel geschalteten Widerstände die Messdaten sehr gut beschreiben und teilweise quantifizieren. Im weiteren Verlauf zeigen die Messkurven ein Verhalten, für das im Rahmen dieser Arbeit noch keine Beschreibung gefunden wurde.

Tabelle 5.2: Fitparameter des angepassten Modells nach Gleichung 5.10, dargestellt in Abbildung 5.5. Bei der Berechnung der unteren drei Zeilen wurde der Anfangsparameter der dealloyten Fläche auf Null fixiert.

Probe ... Bezeichnung der $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Probe
 $\tilde{A}_2(Q_1)$... Anteil der NPG-Querschnittsfläche am Startpunkt des Modellfits.
 $\tilde{A}_2(Q_2)$... Anteil der NPG-Querschnittsfläche am Endpunkt des Modellfits.
 \tilde{Q} ... Am Endpunkt des Modellfits umgesetzter Ladungsanteil.
 P ... Proportionalitätsfaktor zwischen Fläche und Ladung.
 a ... Ätzgrad (P^{-1}).

Probe	$\tilde{A}_2(Q_1)$	$\tilde{A}_2(Q_2)$	\tilde{Q}	P	$a / \%$
12	-0.03	0.86	0.59	1.46	68.5
13	-0.06	0.92	0.57	1.61	62.1
14	-0.03	0.88	0.82	1.07	93.5
12	0.00	0.86	0.59	1.46	68.5
13	0.00	0.92	0.56	1.64	60.9
14	0.00	0.87	0.82	1.06	94.3

5.3 Der Ätzgrad aus experimentellen Daten

Im Rahmen dieses kurzen Kapitels wird der Ätzgrad a aus Abschnitt 5.2 noch einmal unabhängig vom Modell der parallelen Widerstände behandelt und versucht, ein Zusammenhang der Messdaten mit dem Ätzgrad zu finden. Wie zuvor definiert entspricht der Ätzgrad dem Dealloying-Fortschritt, den ein Ligament zu einem bestimmten Zeitpunkt hat. Unmittelbar nach der Entstehung eines Ligaments, besitzt dieses einen sehr hohen Restsilbergehalt, der in den ersten Momenten im Elektrolyt rapide absinkt. Wenn das Ligament passiviert, besitzt es einen Ätzgrad von 100 %, denn die gesamte Ladung des Versuchs wurde umgesetzt. Ein auf den Ergebnissen dieser Arbeit basierendes Arbeitsmodell des Ätzgrads ist in Abbildung 5.6 skizziert.

Während des Dealloyings wird Ladung an der Metall-Elektrolyt-Grenzschicht umgesetzt. Dabei werden einerseits die Ligamente ausgebildet und in weiterer Folge der Restsilbergehalt der Probe reduziert. Über die insgesamt an einem Ligament umgesetzte Ladung kann zu jedem beliebigen Zeitpunkt davor ein Ätzgrad des Ligaments definiert werden, wenn die zum jeweiligen Zeitpunkt umgesetzte Teilladung bekannt ist. Anhand der Messdaten der Proben 12, 13 und 14 in dieser Arbeit kann im Nachhinein auf den durchschnittlichen Ätzgrad in der Probe während des Dealloyings rückgeschlossen werden. Die Gesamtladung des jeweiligen Versuchs entspricht dabei einem Ätzgrad von 100 % der gesamten Probe.

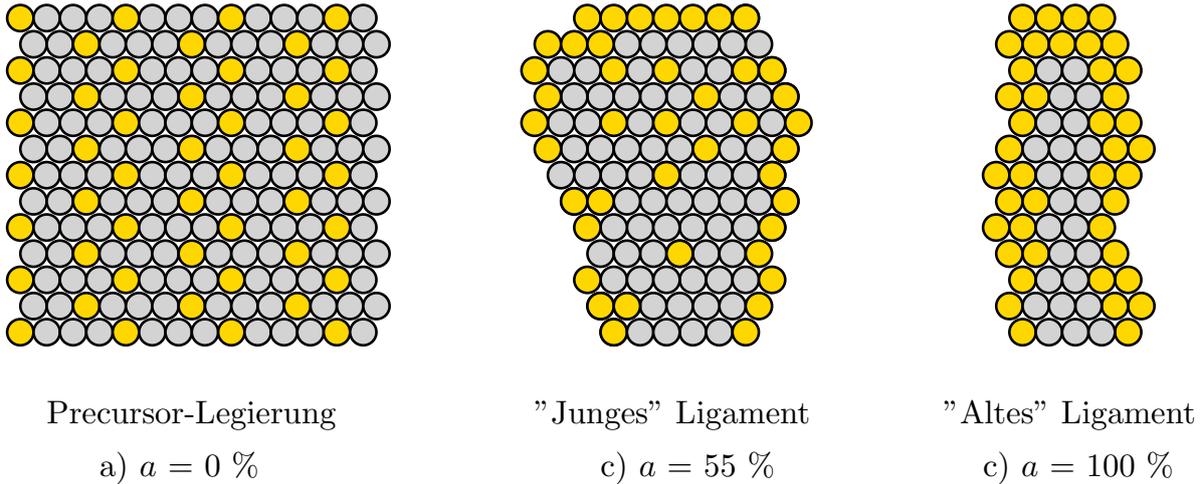


Abbildung 5.6: Arbeitsmodell zur Beschreibung des Ätzgrads ohne den Einfluss von Oxidation. a) Die Precursor-Legierung ist unberührt und hat den Ätzgrad $a = 0$, weil noch keine Ladung für das Ätzen von Silber aufgewendet wurde. b) Das „junge“ Ligament ist bereits ausgeprägt, hat jedoch noch einen hohen Restsilbergehalt. Die Dealloyingfront arbeitet sich weiter in das Bulk-Material vor, während am Ligament weiterhin der Silbergehalt abgebaut wird. c) Das Ligament ist passiviert, d.h. es wird keine Ladung mehr umgesetzt und keine Silberatome verlassen mehr das Ligament. Im gesamten Dealloying-Prozess zwischen a) und c) wird eine gewissen Ladungsmenge umgesetzt, die durch den Versuch gemessen werden kann.

Als Grundlage zur Berechnung des Ätzgrads dient die Berechnung des Widerstands der Probe zum Beginn der Messung und während des weiteren Versuchsverlaufs. Wie zuvor wird die legitime Annahme getroffen, dass beinahe die gesamte Leitfähigkeit der Probe beim Versuch von der Querschnittsfläche des Precursor-Backbones stammt, der proportional mit Betrag der umgesetzten Ladung schrumpft. Der Ausgangswiderstand R_0 und der Widerstand während der Messung $R(Q)$ setzen sich aus dem spezifischen Widerstand ρ , der Länge der Probe l und dem Probenquerschnitt A_0 (volle Querschnittsfläche zu Versuchsbeginn) und $A_1(Q)$ zusammen wie folgt:

$$R_0 = \rho_{Bulk} \cdot \frac{l}{A_0} \qquad R(Q) = \rho_{Bulk} \cdot \frac{l}{A_1(Q)} \qquad (5.12)$$

Durch Division dieser beiden Gleichungen kann aus den gemessenen Widerstandswerten der ungeätzte Probenquerschnitt berechnet werden. Der Fehler, der dabei gemacht wird entspricht der in Tabelle 5.1 berechneten Abweichung.

$$A_1(Q) = \frac{R_0}{R(Q)} \cdot A_0 \qquad \text{Querschnitt des Backbones} \qquad (5.13)$$

$$A_2(Q) = \left(1 - \frac{R_0}{R(Q)}\right) \cdot A_0 \qquad \text{Querschnitt des NPG} \qquad (5.14)$$

Würde der Ätzgrad in der gesamten Nanostruktur zu jeder Zeit 100 % betragen, wäre dieser Wert direkt proportional zur umgesetzten Ladung Q :

$$Q = Q_{ges} \cdot \frac{A_2(Q)}{A_0} \quad (5.15)$$

Tatsächlich wird zum korrespondierenden Widerstandswert eine kleinere Ladung $\tilde{Q} < Q$ gemessen. Diese Abweichung entspricht dem Ätzgrad, der sich nun aus dem Verhältnis dieser Ladungen ermitteln lässt:

$$a = \frac{\tilde{Q}}{Q} = \frac{\tilde{Q}}{Q_{ges} \cdot \left(1 - \frac{R_0}{R(Q)}\right)} \quad (5.16)$$

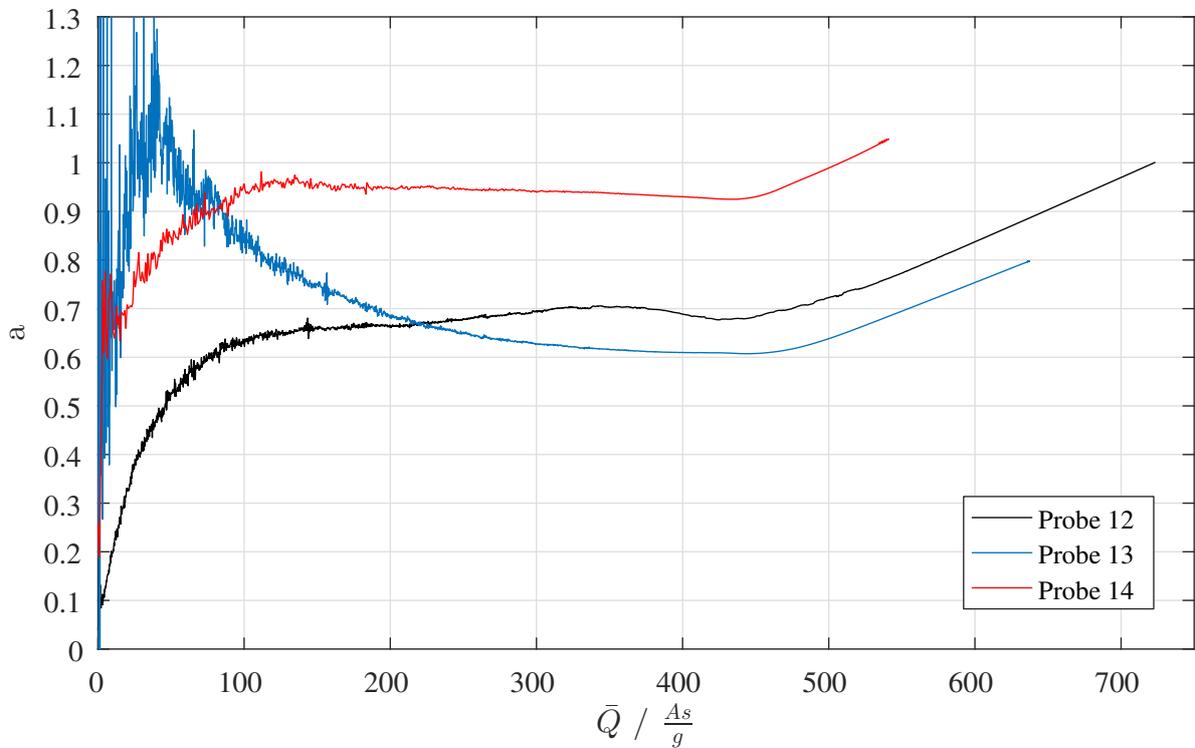


Abbildung 5.7: Der Ätzgrad während des Deallying-Prozesses der Proben 12, 13 und 14 berechnet nach Gleichung 5.16.

In Abbildung 5.7 ist die Berechnung des Ätzgrads für die Proben 12, 13 und 14 dargestellt. Zu Beginn des Versuchs ist der Ätzgrad sehr unstetig und divergiert teilweise sogar. Nach kurzer Zeit zeigt sich, dass der durchschnittliche Ätzgrad über einen großen Teil des Versuchs relativ konstant bleibt. Gegen Ende des Versuchs ist die Berechnung nicht mehr aussagekräftig, weil der Fehler durch die Vereinfachung an Bedeutung gewinnt. Anhand dieser Berechnung kann man erkennen, warum die Modellbildung im vorigen Kapitel in

der Lage war, so gute Ergebnisse zu liefern. Das wäre mit einem variableren Ätzgrad nur mit deutlich mehr Aufwand möglich.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zuerst verschiedene Dealloying-Prozesse zur Herstellung von nanoporösem Gold aus einer $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Precursor-Legierung untersucht. Dazu wurde jeweils eine $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Probe mit einer Größe von etwa 5 mm x 5 mm x 80 μm und einer Masse von etwa 15-20 mg mit einem Golddraht kontaktiert und als Arbeitselektrode in eine elektrochemische Zelle eingebaut. In der Zelle wurde zur Herstellung der nanoporösen Goldstruktur ein externes elektrisches Potential an die Probe angelegt, um den Ätzprozess durchzuführen. Die verschiedenen Versuche wurden mit den Elektrolyten AgNO_3 , HNO_3 , H_2SO_4 und HClO_4 und bei Zellenspannungen zwischen 550 mV und 1400 mV gegen Ag/AgCl durchgeführt. Zur Charakterisierung wurden die nanoporösen Proben anschließend einer Zyklovoltammetrie in 1.0 M KOH mit variabler Zellenspannung zwischen -400 mV und 800 mV unterzogen. Einige Proben konnten im Rasterelektronenmikroskop untersucht werden. Dabei konnten zusätzlich zu den Methoden der Elektrochemie Bildaufnahmen der Strukturen und mittels EDX Werte für den Restsilbergehalt gewonnen werden. Dabei hat sich herausgestellt, dass das Dealloying-Verfahren mit 0.1 M AgNO_3 als Elektrolyt und einer Zellenspannung von 1300 mV am besten dafür geeignet ist, die in-operando Widerstandsmessungen zur Untersuchung des Herstellungsprozesses durchzuführen. Mit dieser Methode konnten nanoporöse Goldproben mit einem Restsilbergehalt von etwa 7 % und Ligamentgrößen von etwa 30 nm erzeugt werden. Mit anderen Methoden konnten auch erfolgreich vergleichbare nanoporöse Goldstrukturen hergestellt werden.

Der nächste Schritt war die in-operando Widerstandsmessung während des Dealloying-

Prozesses. Zu diesem Zweck wurden $\text{Ag}_{73}\text{Au}_{27}$ -Proben mit einer Größe von etwa 20 mm x 5 mm x 80 μm und einer Masse von 86 mg bis 88 mg mit jeweils fünf äquidistant entlang der Probe positionierten Golddrähten kontaktiert. Mit den fünf Drähten konnte die Probe in der elektrochemischen Zelle geätzt werden, während gleichzeitig eine Vierleiter-Widerstandsmessung durchgeführt wurde. Es konnten zwei Proben in 1.0 M AgNO_3 bei einer Zellenspannung von 1300 mV mit gleichzeitiger Widerstandsmessung hergestellt werden. Zusätzlich wurde auch ein Versuch mit einer Probe in 1.0 M HClO_4 bei einer Zellenspannung von 1100 mV durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine starke Erhöhung des elektrischen Widerstands der Proben über mehrere Größenordnungen. Der Widerstand der in AgNO_3 hergestellten Proben stieg während des Herstellungsprozesses von 0.002 Ω auf 2.00 Ω bzw. von 0.0015 Ω auf 1.50 Ω an. Bei der in HClO_4 geätzten Probe war die Steigung des Widerstands von 0.0019 Ω auf 0.40 Ω geringer wegen des weniger vollständigen Dealloyings. Zur Ergänzung und zum Vergleich mit anderen Arbeiten wurden diese nanoporösen Goldproben hinsichtlich der Durchstimmbbarkeit des elektrischen Widerstands hin untersucht. Die reversible Änderung des elektrischen Widerstands einer in AgNO_3 hergestellten Probe betrug 88.6 %.

Abschließend wurden die Daten analysiert und ein Zusammenhang zwischen dem elektrischen Widerstand der Probe und der beim Dealloying-Prozess umgesetzten Ladung hergestellt. Mit einigen Vereinfachungen und theoretischen Überlegungen gelang es, wesentliche Bereiche in der ersten Hälfte des Dealloying-Prozesses im Rahmen eines einfachen Modells zu beschreiben. Die Einflussgrößen für den elektrischen Widerstand von Nanostrukturen, die für das Ende des Dealloying-Prozesses dominant werden, werden im Zusammenhang mit aktueller Fachliteratur diskutiert.

Literaturverzeichnis

- [1] D. KRAMER, R. N. VISWANATH, , J. WEISSMÜLLER. Surface-Stress Induced Macroscopic Bending of Nanoporous Gold Cantilevers. *Nano Letters* **4** (2004) 793.
DOI: 10.1021/nl049927d
- [2] J. BIENER, A. WITTSTOCK, L. ZEPEDA-RUIZ, M. BIENER, V. ZIELASEK, D. KRAMER, R. VISWANATH, J. WEISSMÜLLER, M. BÄUMER, A. HAMZA. Surface-chemistry-driven actuation in nanoporous gold. *Nature Materials* **8** (2009) 47.
DOI: 10.1038/nmat2335
- [3] H.-J. JIN, X.-L. WANG, S. PARIDA, K. WANG, M. SEO, J. WEISSMÜLLER. Nanoporous Au-Pt Alloys As Large Strain Electrochemical Actuators. *Nano Letters* **10** (2010) 187.
DOI: 10.1021/nl903262b
- [4] H.-J. JIN, J. WEISSMÜLLER. Bulk Nanoporous Metal for Actuation. *Advanced Engineering Materials* **12** (2010) 714.
DOI: 10.1002/adem.200900329
- [5] E. DETSI, Z. CHEN, W. VELLINGA, P. ONCK, J. DE HOSSON. Reversible strain by physisorption in nanoporous gold. *Applied Physics Letters* **99** (2011) 083104.
DOI: 10.1063/1.3625926
- [6] E. DETSI, Z. CHEN, W. VELLINGA, P. ONCK, J. DE HOSSON. Actuating and sensing properties of nanoporous gold. *Journal of nanoscience and nanotechnology* **12** (2012) 4951.
DOI: 10.1166/jnn.2012.4882

- [7] Y. DING, M. CHEN, J. ERLEBACHER. Metallic mesoporous nanocomposites for electrocatalysis. *Journal of the American Chemical Society* **126** (2004) 6876.
DOI: 10.1021/ja0320119
- [8] C. XU, J. SU, X. XU, P. LIU, H. ZHAO, F. TIAN, Y. DING. Low temperature CO oxidation over unsupported nanoporous gold. *Journal of the American Chemical Society* **129** (2007) 42.
DOI: 10.1021/ja0675503
- [9] N. V. LAVRIK, C. A. TIPPLE, M. J. SEPANIAK, P. G. DATSKOS. Enhanced chemi-mechanical transduction at nanostructured interfaces. *Chemical Physics Letters* **336** (2001) 371.
DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00155-5
- [10] X. LANG, L. CHEN, P. GUAN, T. FUJITA, M. CHEN. Geometric effect on surface enhanced Raman scattering of nanoporous gold: Improving Raman scattering by tailoring ligament and nanopore ratios. *Applied Physics Letters* **94** (2009) 213109.
DOI: 10.1063/1.3143628
- [11] Y. XUE, J. MARKMANN, H. DUAN, J. WEISSMÜLLER, P. HUBER. Switchable imbibition in nanoporous gold. *Nature communications* **5** (2014).
DOI: 10.1038/ncomms5237
- [12] R. LI, K. SIERADZKI. Ductile-brittle transition in random porous Au. *Physical Review Letters* **68** (1992) 1168.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.1168
- [13] F. KERTIS, J. SNYDER, L. GOVADA, S. KHURSHID, N. CHAYEN, J. ERLEBACHER. Structure/processing relationships in the fabrication of nanoporous gold. *JOM* **62** (2010) 50.
DOI: 10.1007/s11837-010-0087-6
- [14] K. WANG, J. WEISSMÜLLER. Composites of nanoporous gold and polymer. *Advanced Materials* **25** (2013) 1280.
DOI: 10.1002/adma.201203740

- [15] J. SNYDER, K. LIVI, J. ERLEBACHER. Dealloying Silver/Gold Alloys in Neutral Silver Nitrate Solution: Porosity Evolution, Surface Composition, and Surface Oxides. *Journal of The Electrochemical Society* **155** (2008) C464.
DOI: 10.1149/1.2940319
- [16] J. SNYDER, J. ERLEBACHER. Kinetics of crystal etching limited by terrace dissolution. *Journal of The Electrochemical Society* **157** (2010) C125.
DOI: 10.1149/1.3280299
- [17] B.-N. D. NGÔ, A. STUKOWSKI, N. MAMEKA, J. MARKMANN, K. ALBE, J. WEISSMÜLLER. Anomalous compliance and early yielding of nanoporous gold. *Acta Materialia* **93** (2015) 144 .
DOI: 10.1016/j.actamat.2015.04.021
- [18] I. MCCUE, E. BENN, B. GASKEY, J. ERLEBACHER. Dealloying and Dealloyed Materials. *Annual Review of Materials Research* (2016).
DOI: 10.1146/annurev-matsci-070115-031739
- [19] X.-L. YE, N. LU, X.-J. LI, K. DU, J. TAN, H.-J. JIN. Primary and secondary dealloying of Au (Pt)-Ag: Structural and compositional evolutions, and volume shrinkage. *Journal of The Electrochemical Society* **161** (2014) C517.
DOI: 10.1149/2.0131412jes
- [20] A. K. MISHRA, C. BANSAL, H. HAHN. Surface charge induced variation in the electrical conductivity of nanoporous gold. *Journal of Applied Physics* **103** (2008) 094308.
DOI: 10.1063/1.2912982
- [21] C. MORTIMER, U. MÜLLER. *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Thieme, 2010
- [22] W. VIELSTICH, C. HAMANN. *Elektrochemie*. WILEY-VCH, 1998
- [23] H. KADEN, W. VONAU. Bezugselektroden für elektrochemische Messungen. *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung* **340** (1998) 710.
DOI: 10.1002/prac.19983400803
- [24] J. ERLEBACHER, R. C. NEWMAN, K. SIERADZKI. Fundamental Physics and Chemistry of Nanoporosity Evolution During Dealloying. *Nanoporous Gold From an Ancient Technology to a High-Tech Material* (Herausgeber A. WITTSTOCK, J. BIE-
NER, J. ERLEBACHER, M. BÄUMER). RSC Publishing, 2012

- [25] J. ERLEBACHER, K. SIERADZKI. Pattern formation during dealloying. *Scripta Materialia* **49** (2003) 991 .
DOI: 10.1016/S1359-6462(03)00471-8. Viewpoint Set No. 32. Materials under Driving Forces
- [26] J. ERLEBACHER. An Atomistic Description of Dealloying: Porosity Evolution, the Critical Potential, and Rate-Limiting Behavior. *Journal of The Electrochemical Society* **151** (2004) C614.
DOI: 10.1149/1.1784820
- [27] J. DONA, J. GONZALEZ-VELASCO. Mechanism of surface diffusion of gold adatoms in contact with an electrolytic solution. *The Journal of Physical Chemistry* **97** (1993) 4714.
DOI: 10.1021/j100120a026
- [28] R. WÜRSCHUM. *Nanostructures and Nanotechnology*. Technische Universität Graz, 2015. Vorlesungsskriptum
- [29] C. KITTEL. *Einführung in die Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, 2013
- [30] M. PHILIPP. *Electrical Transport and Scattering Mechanisms in Thin Silver Films for Thermally Insulating Glazing*. Dissertation, Technische Universität Dresden, 2011
- [31] N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIN. Solid state phys. *Saunders, Philadelphia* **293** (1976)
- [32] H. KANTER. Slow-Electron Mean Free Paths in Aluminum, Silver, and Gold. *Phys. Rev. B* **1** (1970) 522.
DOI: 10.1103/PhysRevB.1.522
- [33] D. R. LIDE. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Band 87. CRC Press, 2007. S. 12-43
- [34] K. FUCHS. The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **34** (1938) 100.
DOI: 10.1017/S0305004100019952

-
- [35] E. H. SONDHEIMER. The mean free path of electrons in metals. *Advances in Physics* **50** (2001) 499.
DOI: 10.1080/00018730110102187
- [36] P. WISSMANN. *Surface Physics*, Kapitel The electrical resistivity of pure and gas covered metal films, S. 1–96. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1975.
DOI: 10.1007/BFb0043168
- [37] W. STEINHÖGL, G. SCHINDLER, G. STEINLESBERGER, M. ENGELHARDT. Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range. *Phys. Rev. B* **66** (2002) 075414.
DOI: 10.1103/PhysRevB.66.075414
- [38] C. DURKAN, M. E. WELLAND. Size effects in the electrical resistivity of polycrystalline nanowires. *Phys. Rev. B* **61** (2000) 14215.
DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14215
- [39] S. DATTA. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge university press, 1997
- [40] J. BONČA, S. KRUCHININ. *Electron transport in nanosystems*. Springer Science & Business Media, 2008
- [41] M. SCHNEIDER, M. WENDEROTH, A. HEINRICH, M. ROSENRETER, R. ULBRICH. Scanning tunneling potentiometry study of electron reflectivity of a single grain boundary in thin gold films. *Journal of electronic materials* **26** (1997) 383.
DOI: 10.1007/s11664-997-0106-8
- [42] A. F. MAYADAS, M. SHATZKES. Electrical-Resistivity Model for Polycrystalline Films: the Case of Arbitrary Reflection at External Surfaces. *Phys. Rev. B* **1** (1970) 1382.
DOI: 10.1103/PhysRevB.1.1382
- [43] C. R. TELLIER, A. J. TOSSER. *Size effects in thin films*. Elsevier, 2013
- [44] E. MANN, A. SEEGER, G. THIERER. Der Einfluß von Gitterfehlern auf den elektrischen Widerstand und die Thermokraft von Metallen. *Zeitschrift für Physik* **193** (1966) 295.
DOI: 10.1007/BF01326337

- [45] A. SEEGER, G. SCHOTTKY. Die Energie und der elektrische Widerstand von Grosswinkelkorngrenzen in Metallen. *Acta Metallurgica* **7** (1959) 495 .
DOI: 10.1016/0001-6160(59)90030-6
- [46] S. GRUSHEVSKAYA, D. KUDRYASHOV, A. VVEDENSKII. Anodic Formation of AgI Oxide on Ag-Au Alloys. *Croatica chemica acta* **81** (2008) 467
- [47] C. BANSAL, S. SARKAR, A. MISHRA, T. ABRAHAM, C. LEMIER, H. HAHN. Electronically tunable conductivity of a nanoporous Au-Fe alloy. *Scripta materialia* **56** (2007) 705.
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.12.015
- [48] P. WAHL. *Durchstimmbarer elektrischer Widerstand von nanoporoeseem Gold*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2010
- [49] M. BESENHARD. *Synthesis and Tunable Properties of Nanoporous Platinum*. Diplomarbeit, Technische Universität Graz, 2010
- [50] O. OKMAN, D. LEE, J. W. KYSAR. Fabrication of crack-free nanoporous gold blanket thin films by potentiostatic dealloying. *Scripta Materialia* **63** (2010) 1005 .
DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.07.025
- [51] H.-J. JIN, S. PARIDA, D. KRAMER, J. WEISSMÜLLER. Sign-inverted surface stress-charge response in nanoporous gold. *Surface Science* **602** (2008) 3588 .
DOI: 10.1016/j.susc.2008.09.038
- [52] N. A. SENIOR, R. C. NEWMAN. Synthesis of tough nanoporous metals by controlled electrolytic dealloying. *Nanotechnology* **17** (2006) 2311.
DOI: 10.1088/0957-4484/17/9/040
- [53] P. WAHL, T. TRAUSSNIG, S. LANDGRAF, H.-J. JIN, J. WEISSMÜLLER, R. WÜLRSCHUM. Adsorption-driven tuning of the electrical resistance of nanoporous gold. *Journal of Applied Physics* **108** (2010) 073706.
DOI: 10.1063/1.3490789
- [54] E.-M. STEYSKAL, M. BESENHARD, S. LANDGRAF, Y. ZHONG, J. WEISSMÜLLER, P. PÖLT, M. ALBU, R. WÜRSCHUM. Sign-inversion of charging-induced variation of electrical resistance of nanoporous platinum. *Journal of Applied Physics* **112** (2012) 073703.
DOI: 10.1063/1.4755808

- [55] N. WEICHERT, M. WÜLKER. *Messtechnik und Messdatenerfassung*. Oldenbourg, München, 2., aktualisierte u. erw. Aufl. Auflage, 2010
- [56] S. CATTARIN, D. KRAMER, A. LUI, M. MUSIANI. Formation of Nanostructured Gold Sponges by Anodic Dealloying. EIS Investigation of Product and Process. *Fuel Cells* **9** (2009) 209.
DOI: 10.1002/fuce.200800075
- [57] A. DURSUN, D. V. PUGH, S. G. CORCORAN. Probing the Dealloying Critical Potential - Morphological Characterization and Steady-State Current Behavior. *Journal of The Electrochemical Society* **152** (2005) 1005 .
DOI: 10.1149/1.1848351
- [58] D. BARTEN, J. M. KLEIJN, J. DUVAL, H. P. v. LEEUWEN, J. LYKLEMA, M. A. C. STUART. Double Layer of a Gold Electrode Probed by AFM Force Measurements. *Langmuir* **19** (2003) 1133.
DOI: 10.1021/la0117092
- [59] S. PARIDA, D. KRAMER, C. VOLKERT, H. RÖSNER, J. ERLEBACHER, J. WEISSMÜLLER. Volume change during the formation of nanoporous gold by dealloying. *Physical review letters* **97** (2006) 035504.
DOI: 10.1103/PhysRevLett.97.035504
- [60] H.-J. JIN, L. KURMANAEVA, J. SCHMAUCH, H. RÖSNER, Y. IVANISENKO, J. WEISSMÜLLER. Deforming nanoporous metal: Role of lattice coherency. *Acta Materialia* **57** (2009) 2665.
DOI: 10.1016/j.actamat.2009.02.017

Danksagung

Abschließend möchte ich mich von ganzem Herzen bei folgenden Personen bedanken, die maßgeblich an der Entstehung dieser Arbeit beteiligt waren:

Univ.-Prof. Dr. Roland Würschum, Institut für Materialphysik, TU Graz

Für die Möglichkeit einer Arbeit in diesem faszinierenden Forschungsgebiet, die unbeschreiblich kompetente Betreuung ebendieser in Form vieler anspruchsvoller Diskussionen und Ihrem unermüdlichen persönlichen Einsatz für die Studierenden.

Dipl.-Ing. Eva-Maria Steyskal, Institut für Materialphysik, TU Graz

Für die beste Betreuung, die man sich wünschen kann. Danke für die Geduld, die Zeit, die Energie und die Erfahrung, die vor allem in den ersten und letzten Monaten der Arbeit so wertvoll und richtungsweisend war.

Dipl.-Ing. Dr. Stefan Topolovec, Institut für Materialphysik, TU Graz

Für die umfangreiche Erfahrung in sämtlichen Bereichen, die das wissenschaftliche Arbeiten betreffen und die Bereitschaft, diese auch mit großer Begeisterung weiterzugeben.

Dipl.-Ing. Gregor Klinser, Institut für Materialphysik, TU Graz

Für die fruchtbaren Diskussionen, die gemeinsame Lösung vieler kleinerer und größerer Problemstellungen.

Die Gruppe von Prof. Dr.-Ing Weißmüller, Technische Universität Hamburg-Harburg

Für die freundliche Bereitstellung der Ag/Au-Proben, die die Grundlage für diese Arbeit darstellten.

**Sanja Simic und dem Institut für Elektronenmikroskopie und Nanoanalytik,
TU Graz**

Für die überaus wertvolle Möglichkeit, die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Proben rasterelektronenmikroskopisch zu untersuchen.

Sämtlichen MitarbeiterInnen des Instituts für Materialphysik

Für die tolle Atmosphäre und die Freundlichkeit, mit der man vom ersten Tag an empfangen wird und die jeden Tag zur Freude macht.