

1. Adaptronik-Workshop

Innovative Produkte und Systemlösungen
durch Integration von Mechanik, Mikroelektronik und
multifunktionale Sensor-Aktor-Komponenten

08. und 09. November 1995
Bürgerhaus Dudweiler, Am Markt
D-66 125 Saarbrücken-Dudweiler

Tagungsband

Veranstalter:

Dienstleistungszentrum Neue Aktoren
mit MikroSystem- und Signalverarbeitungskonzepten (*D*ASS*), Saarbrücken

Entwicklung und Realisation adaptiver Systeme (ERAS) GmbH, Göttingen

Neue Werkstoffe als Basis für neue Technologien und Sensoren

Prof. Dr. rer. nat. Helmut Schmidt

Institut für neue Materialien gem. GmbH, Saarbrücken

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	3
2. Grundlagen der Werkstoffsynthesen.....	3
3. Werkstoffbeispiele.....	6
3.1 Photostrukturierbare optische Werkstoffe.....	6
3.2 Optisch aktive Werkstoffe.....	9
3.3 Nanoskalige keramische Systeme.....	11
4. Schlußfolgerung.....	13
Literatur.....	14

1. Einleitung

Werkstoffe stellen die Grundlage für den größten Teil aller industrieller Technologien dar. Ihr „Kreislauf“ beginnt mit der Werkstoffherstellung mit der dazugehörigen Technologie (z.B. Verhüttung von Eisen, Synthese von Polymeren) nach einer in der Regel sehr langen Entwicklungszeit von der Grundlage des Materials bis zur fertigen Herstellungstechnologie. Die damit verbundenen Entwicklungskosten lassen sich nur über entsprechende Absatzmärkte kompensieren, da der Werkstoff zudem noch vom Endprodukt her gesehen am Anfang der Wertschöpfungskette steht. Dies hat dazu geführt, daß es gewisse „Ausschlußgrenzen“ für die Entwicklung von Werkstoffen gibt, die gewisse, vom jeweiligen Einsatzbereich abhängige Mindestmengen erfordern. Nun hat sich weiterhin gezeigt, daß viele neue Technologien (z.B. Nachrichtentechnik durch Licht, Oberflächentechnik, Sensorik) über neue (multifunktionelle oder sogar intelligente) Werkstoffe entscheidende Impulse (z.B. optische Schalter oder Mikrolaser als Verstärker in der Nachrichtentechnik) erhalten könnten. Die dazu benötigten Werkstoffmengen liegen jedoch häufig unter den genannten Ausschlußgrenzen, so daß hier Defizite, zumindest was die industrielle Bereitstellung angeht, entstehen. Daß jedoch über maßgeschneiderte Spezialwerkstoffe attraktive Lösungen möglich sind, scheint unbestritten. Im folgenden soll anhand einiger Beispiele gezeigt werden, daß über anorganisch-chemische Syntheseprozesse Werkstoffe mit einem interessanten Anwendungspotential für Mikrosysteme zugänglich sind und daß diesen Werkstoffen Eigenschaften mitgegeben werden können, die sie als „adaptive“ Werkstoffe interessant machen.

2. Grundlagen der Werkstoffsynthesen

Während organische Polymere einen breiten Eingang in die industrielle Fertigung gefunden haben, spielen nichtmetallisch-anorganische Werkstoffe demgegenüber eine eher untergeordnete Rolle. Eines der Syntheseprinzipien, das zunächst Eingang in die Wissenschaft gefunden hat, ist der sogenannte Sol-Gel-Prozeß [1], der einen speziellen Weg von einer Lösungsphase mit molekularen Precursoren über eine kolloidale Phase mit stabilisierten Teilchen im Nanometerbereich (Sol) zu einer festen Phase (porös = Gel) darstellt (Bild 1).

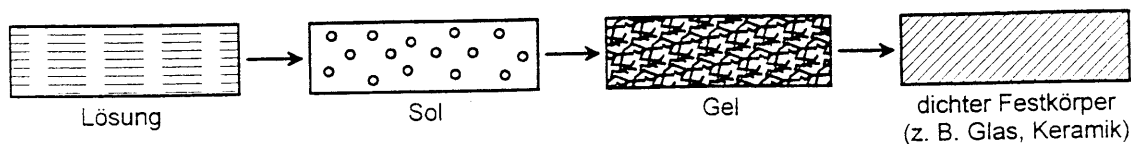
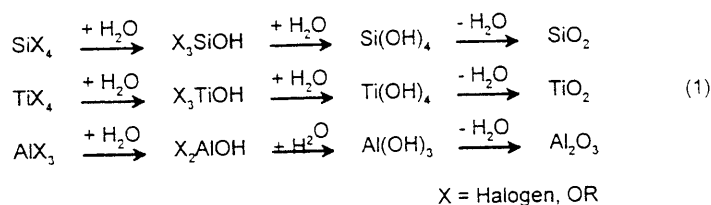


Bild 1: Schematischer Ablauf der Schritte des Sol-Gel-Prozesses.

Interessant ist nun die Sol-Phase, weil sie einmal nanoskalige Partikel enthält, deren physikalische, chemische oder reaktive Eigenschaften interessant sind (z.B. Quanteneffekte), und weil die Sole als flüssige oder viskose Systeme verschiedenen Formgebungsschritten unterworfen werden können, die man mit dem „fertigen“ Werkstoff (z.B. Gläser, keramische Werkstoffe, Halbleitermaterialien) nicht so ohne weiteres einsetzen kann. Dies sind Beschichtungsverfahren, Gießprozesse, Faserziehverfahren, Mikroformgebungsprozesse wie Prägen, Photolithographie oder holographische Verfahren. Selbstverständlich kommt es dabei auf die Zusammensetzung des Sols und die damit verbundenen reaktiven Eigenschaften an, welche der genannten Formgebungsverfahren eingesetzt werden können.

Eine weitere interessante Eigenschaft der Sole ist es, daß der rein anorganische Charakter der Reaktionsprodukte (Gleichung 1) durch Einbindung von organischen Kompositen variiert



werden kann und sogenannte Hybridwerkstoffe hergestellt werden können [2-4]. Mit diesem Prinzip, das auf der Bindung organischer Komponenten an die anorganischen Bausteine beruht, lassen sich interessante Reaktivitäten in die Sole integrieren, da die Variationsbreite der organischen Chemie groß ist (Bild 2). Die gezeigten Beispiele stellen

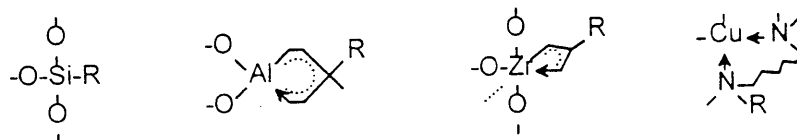


Bild 2: Einige Beispiele für die Verbindung von organischen Gruppen mit anorganischen Bausteinen; R: inerte Gruppen: $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_6\text{H}_5$; funktionelle Gruppen: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$; reaktive Gruppen: Methacrylat-Gruppen, Epoxygruppen, Doppelbindungen, reaktive Silane, z.B. $-\text{Si}(\text{OR})_3$; Chelatbildner.

lediglich eine kleine Auswahl aus der Vielfalt der Möglichkeiten dar. Von besonderem Interesse sind Methacrylate, Epoxygruppen und Doppelbindungen, da sie über photo-

induzierte oder thermisch induzierte Polymerisationsprozesse die Möglichkeit zur Anwendung von photolithographischen Prozessen bergen. Es ist in diesem Zusammenhang von weiterem Interesse, daß solche Bindungen nicht nur zu molekularen anorganischen Bausteinen, sondern auch zu den Oberflächenatomen von nanoskaligen anorganischen Teilchen aufgebaut und ihnen damit die Reaktionsmöglichkeiten der organischen Gruppen „aufgefropft“ werden können, wie schematisch in Bild 3 dargestellt [5].

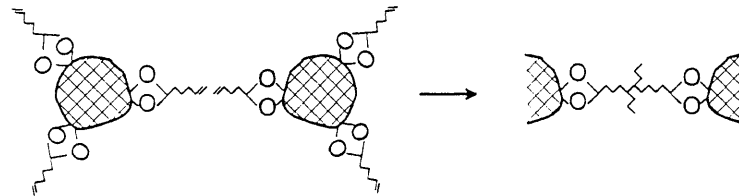


Bild 3: Modell eines oberflächenmodifizierten Nanopartikels und Prinzip einer Verknüpfungsreaktion über einen Polymerisationsschritt.

Mit der Erarbeitung solcher Reaktionsprinzipien sind zwangsläufig eine Reihe wichtiger Fragen verknüpft. Diese reichen von der generellen Durchführbarkeit, z.B. in bezug auf die „Polymerisation“ von Nanopartikeln, der Wirkung der modifizierenden Komponenten auf die physikalischen (oder optischen) Partikeleigenschaften, auf das Agglomerationsverhalten (bei nanoskaligen Systemen in Lösung wegen der großen Oberflächen extrem kritisch) bis zur Beeinflussung des Dispergierverhaltens in der Matrix, besonders vor dem Hintergrund der Lichtstreuung. Dabei sollte es möglich sein, gerade durch die Gestaltung der Oberflächenaktivität gewünschte Eigenschaften, besonders zur weiteren Verarbeitbarkeit solcher Systeme, einzustellen.

Ein wichtiger Punkt ist in diesem Zusammenhang die Betrachtung der freien Grenzflächenenthalpie, die durch die aufgezeigten Oberflächenmodifikatoren beeinflusst werden kann, und die, wie in [5] gezeigt wurde, auch zur Steuerung des Wachstums der nanoskaligen Teilchen aus der Lösungsphase (vgl. Bild 1) bis zum Sol herangezogen werden kann. Es hat sich gezeigt, daß über die geeignete Auswahl der Oberflächenmodifikatoren die Solphase, und hier speziell die Partikelgrößen, für eine Vielzahl von Systemen maßgeschneidert werden kann. Je nach verwendetem Modifikator können die Solphasen zu keramischen Bauteilen (z.B. ZrO_2 für elektrochemische Sensoren), Schichten aber auch großen Bauteilen, zur Herstellung von Gläsern und insbesondere zur Herstellung von Polymermatrix-Nanokompositen verwendet werden. Die Nanokomposite sind besonders für optische Anwendungen von Interesse, weil sie, wenn die Teilchengröße klein genug ist (hier gilt als Faustregel $< 1/20$ der Wellenlänge des verwendeten Lichts), hohe optische

Transparenz besitzen und weil sie trotzdem die Nutzung der festkörperphysikalischen Eigenschaften der Nanoteilchen erlauben. Hinzu kommt, daß solche Nanokomposite auch schon bei sehr kleinen Füllgraden über ein relativ großes Grenzflächenvolumen verfügen, und diese Grenzfläche (wie jede Grenzfläche) in der Regel Strukturmerkmale aufweist, die sich von den sich zu beiden Seiten dieser Grenzfläche anschließendem Kontinuum unterscheidet. Sind diese Grenzflächen stofflich zugänglich, so leitet sich die Möglichkeit, grenzflächeninduzierte Änderungen der physikalischen Eigenschaften als Nachweisprinzip zu nutzen, was Nanokomposite, aber auch poröse nanoskalige Systeme als Sensorwerkstoffe interessant macht. Dies gilt besonders in Verbindung mit den oben andiskutierten Formgebungsverfahren. Im folgenden werden anhand einiger Beispiele Werkstoffentwicklungen auf der Basis von nanoskaligen Systemen aufgezeigt und ihr Potential für Mikrotechniken und Sensoranwendungen diskutiert.

3. Werkstoffbeispiele

3.1 Photostrukturierbare optische Werkstoffe

Photostrukturierbare Polymere, z.B. aufbauend auf Polymethacrylaten, sind hinlänglich bekannt, ebenso Photoresists. Diese Werkstoffe haben jedoch, wenn man sie für belastete optische Komponenten einsetzen will, nahezu alle das Problem einer nicht allzu hohen thermischen Beständigkeit sowie einer geringen Oberflächenfestigkeit. Darüber hinaus können die Brechzahlen innerhalb ein und desselben Polymers nicht verändert werden. Die Aufgabe bestand nun darin, ein Matrixsystem zu entwickeln, das die genannten Einschränkungen nicht aufweist und das gleichzeitig Träger für nanoskalige anorganische Komponenten mit besonderen Funktionen abstellt. Dazu wurde ein System, basierend auf polymerisierbaren Methacrylaten und nanoskaligem, mit Methacrylsäure oberflächenmodifiziertem ZrO_2 , ausgewählt, letzteres wegen seines Einflusses auf die Brechzahl. Damit können, wie im einzelnen in [4] beschrieben, Kompositwerkstoffe für Wellenleiter hergestellt werden, mit Dämpfungen bis 0,1 dB/cm. Die Härtung erfolgt über einen radikalischen Mechanismus entweder thermisch oder photoinitiert. Damit lassen sich planare Wellenleiter, aber auch Streifenwellenleiter, z.B. über einen Laserschreibeschritt, herstellen. Das Interessante an diesem System ist, wie Untersuchungen zum Mechanismus des Polymerisationsverlaufs gezeigt haben, die Tatsache, daß bei partieller Belichtung (z.B. über ein Maske) ein Diffusionsprozeß stattfindet, bei dem auch nanoskalige ZrO_2 -Teilchen, die Methacry-

latgruppen tragen (vgl. Bild 3), diffundieren, und zwar in die belichteten Stellen. Aufgrund des höheren Brechwertes des ZrO_2 findet in den belichteten Stellen eine Anhebung der Brechzahl statt. Eine nachträgliche, vollflächige Belichtung fixiert das gesamte System und führt zu einer irreversiblen Fixierung des angehobenen Brechwertes, die zwei- bis dreimal so groß ist wie ohne Verwendung von „polymerisierbaren Nanos“ [6]. Der Prozeß ist schematisch in Bild 4 dargestellt.

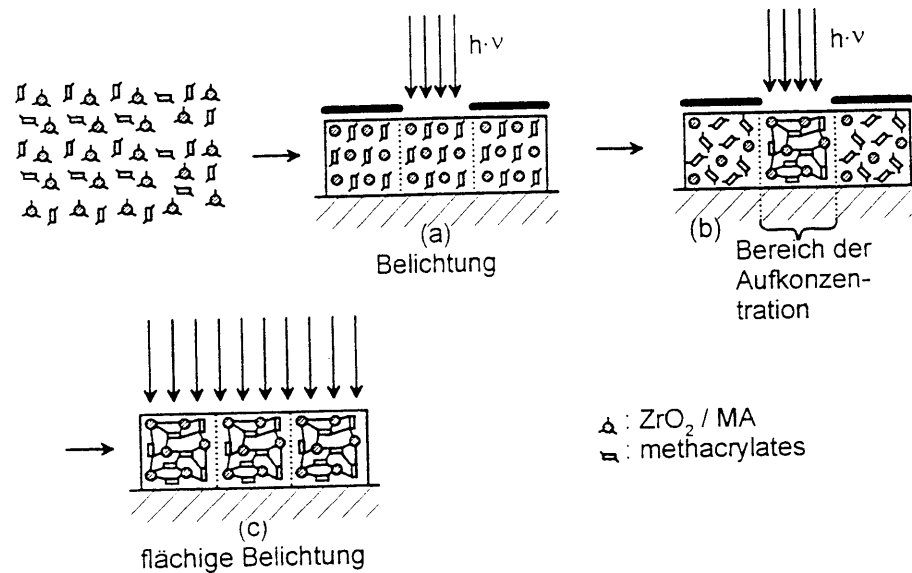


Bild 4: Schematische Darstellung der Aufkonzentration von ZrO_2 -Nanos beim Maskalignerprozeß.

Damit stehen zwei verschiedene Methoden zur Herstellung von strukturierten Systemen zur Verfügung. Nach dem Schritt (b) (Bild 4) wird entweder der nicht belichtete Teil durch Ablösen entfernt, das System also entwickelt, oder es kann flächig belichtet werden. Im ersten Fall erhält man die Brechzahldifferenz gegen Luft, im zweiten Fall gegen die an ZrO_2 verarmte Umgebung. Mit beiden Systemen lassen sich Wellenleiter, Gitter, aber auch Fresnellinsen und Hologramme erzeugen [7, 8]. Die Herstellung von Gittern oder Fresnellinsen kann auch über einen Zweiwellenmischprozeß erfolgen, bei dem ein Interferenzmuster mit vorausberechenbaren Intensitätsprofilen entsteht. Diese Intensitätsprofile werden dann im oben beschriebenen Polymerisationsschritt in der Schicht „abgebildet“ und irreversibel fixiert. Damit wurden z.B. Fresnellinsen mit einer Beugungseffizienz hergestellt, die der Theorie entspricht [7, 8]. Der Prozeß ist schematisch in Bild 5 dargestellt.

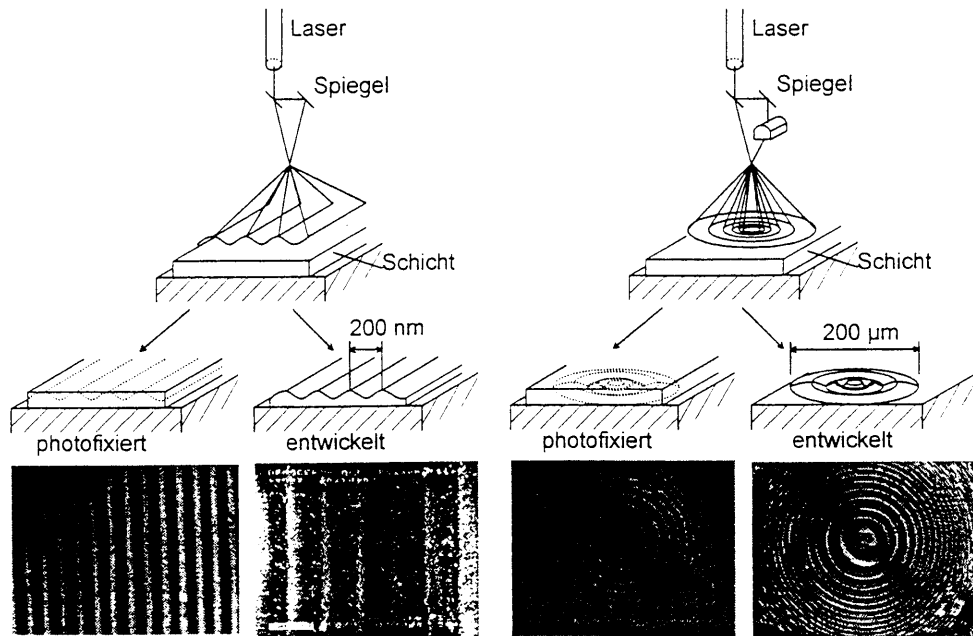


Bild 5: Herstellung von mikrooptischen Komponenten über Zweiwellenmischprozesse.

Linsenarrays oder Gitter lassen sich auch über Prägeverfahren aus diesen Werkstoffen herstellen, wenn während des Prägeschrittes belichtet wird. In Bild 6 ist ein Mikrolinsenarraysystem, hergestellt über eine Prägetechnik, dargestellt.

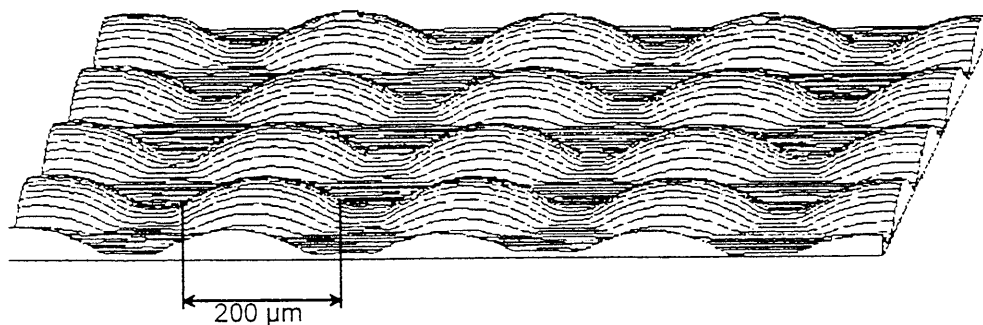


Bild 6: Geprägtes Mikrolinsenarraysystem.

Die Werkstoffe weisen eine sehr gute Abriebsbeständigkeit sowie eine gute thermische Beständigkeit auf (je nach Zusammensetzung zwischen 120 und 180 °C). Das Matrixsystem ist auch in seiner Zusammensetzung flexibel, so daß weitere funktionelle Gruppen, die z.B. selektive Bindungseigenschaften zu Komponenten aus der Umgebung aufweisen, integriert werden können. Damit steht ein System zur Verfügung, über das mit relativ einfachen Prozeßschritten Bausteine für optische Sensoren hergestellt werden können.

3.2. Optisch aktive Werkstoffe

Mit dem oben beschriebenen Matrixsystem ist es nun relativ einfach, weitere Komponenten zu integrieren, wenn sie „matrixgerecht“ vorliegen. Dies sei am Beispiel von nichtlinear-optischen Nanokompositen erläutert. Die interessanten optischen Eigenschaften von Metallkolloiden (oder Nanopartikel) sind wegen des Auftretens von Plasmonbanden viel untersucht. Die damit zusammenhängenden hohen, nichtlinearen Koeffizienten dritter Ordnung (χ^3) haben die Kolloide als potentielle Kandidaten für optische Schalter interessant gemacht. Weiterhin ist bekannt, daß der Zustand der Grenzfläche, wie zu erwarten, einen wichtigen Einfluß auf die optischen Eigenschaften und, wie aus den Gleichungen (2) und (3) hervorgeht, besonders auf den nichtlinearen Koeffizienten χ^3 hat.

$$\chi_g^3 = p \cdot f_1^2 |f_1|^2 \cdot \chi_m^3$$

$$\begin{aligned} \chi_g^3 &= \chi^3 \text{ (Gesamt)} \\ \chi_m^3 &= \chi^3 \text{ (Metallkolloid)} \\ p &= \text{Volumenanteil der Kolloide} \\ f_1 &= \text{lokaler Feldfaktor} \end{aligned} \quad (2)$$

$$f_1 = \frac{3\varepsilon_d}{2\varepsilon_d + \varepsilon_m} \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_d &= \text{dielektrische Funktion der Matrix} \\ \varepsilon_m &= \text{dielektrische Funktion des Metalls} \end{aligned}$$

Dabei spielt der Wert der Dielektrizitätskonstante an der Grenzfläche die entscheidende Rolle [9]. Daher wurde z.B. versucht, bei Goldkolloiden in Gläsern durch die Auswahl hochbrechender Systeme hohe χ^3 -Werte zu erzielen. Dabei ist jedoch unsicher, inwieweit an der Grenzfläche eine An- oder Abreicherung der Hoch-DK-Komponente tatsächlich stattfindet. Ein anderer in [9] aufgezeigter Weg beschreibt ein Verfahren, mit dem über den eingangs beschriebenen Weg der Kontrolle der freien Grenzflächenenthalpie bei der chemischen Synthese von Goldkolloiden diese mit Oberflächenmodifikatoren versehen werden, die auf das Elektronensystem der Metallteilchen einwirken. Zur Erzielung hoher χ^3 -Werte haben sich besonders aminogruppenhaltige Systeme bewährt, mit denen χ^3 -Werte von bis zu $3 \cdot 10^{-6}$ esu erzielt wurden, bei Schaltzeiten von < 7 ps. Dabei haben sich besonders chelatbildende Aminogruppen bewährt, mit denen die höchsten χ^3 -Werte erzielt wurden. Dies wird auf die „Hülle“ aus Aminogruppen mit freien Elektronenpaaren zurückgeführt, die aufgrund ihres freien Elektronenpaares einen besonders hohen lokalen elektrischen Feldfaktor geben sollten.

In einer Verfahrensoptimierung gelingt es auch, die mit den Chelatliganden versehenen Ausgangsverbindungen (Au^{3+} -Verbindungen in ethanolischer Lösung) in das oben beschriebene ZrO_2 /methacrylathaltige Matrixsystem einzutragen und den gesamten Prozeß (Reduktion des Au^{3+} zu Au^0 , Bildung der Kolloide mit der Oberflächenstabilisierung, die ein Zusammenwachsen der Kolloide verhindert, reaktive Anbindung der Kolloide an die Matrix und deren photoinitierte Polymerisation) in einem einzigen thermisch unterstützten UV-Belichtungsschritt durchzuführen. Die Träger (z.B. Glas oder SiO_2) werden in einem Tauchschrift beschichtet und unter Wärmezufuhr photochemisch gehärtet. Dabei erfolgt die Kolloidbildung. In Bild 7a ist der Prozeß schematisch dargestellt. Die goldkolloidhaltigen Schichten entstehen dabei innerhalb weniger Minuten. In Bild 7b ist das Meßprinzip zur Messung des χ^3 -Effektes über ein selbst induziertes Gitter dargestellt. Über einen Zweiwellenmischprozeß wird ein Intensitätsprofil erzeugt, das in einem Werkstoff mit einer

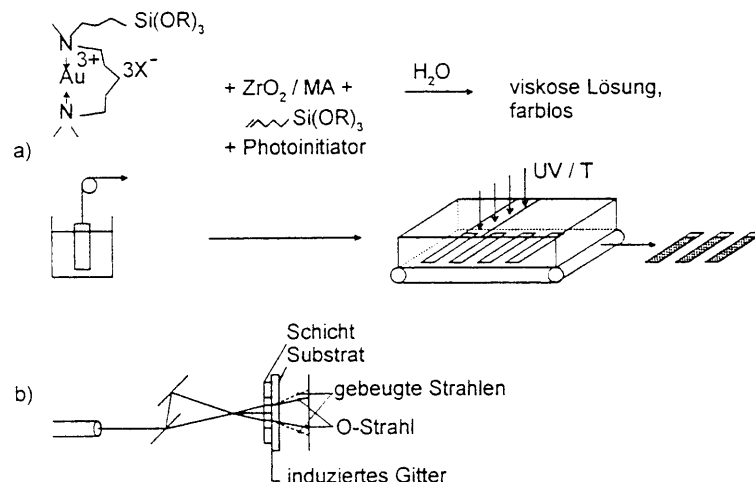


Bild 7a-b: a: Prinzipskizze der Herstellung von metallkolloidhaltigen optischen Schalterwerkstoffen; b: Meßprinzip des χ^3 -Effektes über die Beugungseffizienz selbst-induzierter optische Gitter (opto-optischer Effekt)

ausreichenden χ^3 -Suszeptibilität ein optisches Gitter erzeugt, das wiederum gleichzeitig eine Beugung der O-Strahlen bewirkt (Vierwellenmischprozeß). Die Intensität der gebeugten Strahlen 1. Ordnung kann dann über die Beugungseffizienz zur Berechnung des χ^3 -Wertes herangezogen werden. In Bild 8 ist das Experiment in der Praxis dargestellt. Dabei sind (s. Pfeile) deutlich die Beugungsstrahlen 1. Ordnung erkennbar.

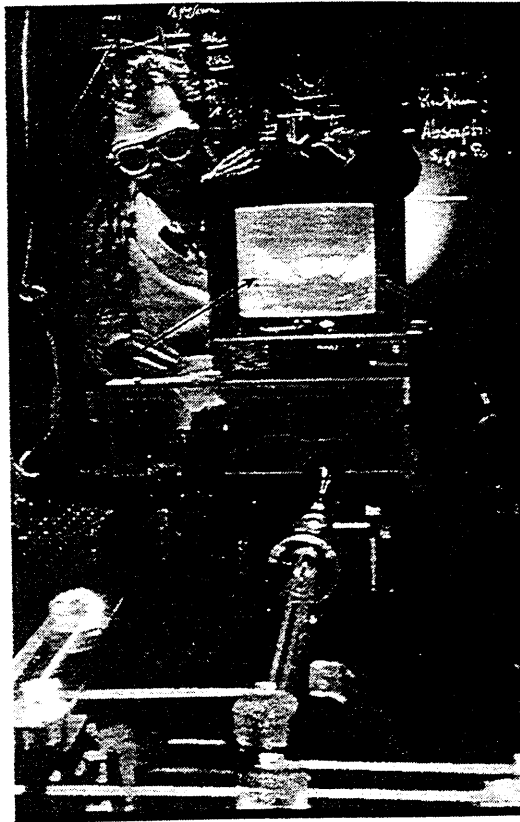


Bild 8: Effekt einer goldkolloidhaltigen Nanokomposit-Schicht ($\text{ZrO}_2/\text{Methacrylat}$) im Vierwellenmischexperiment. Die Pfeile zeigen die aufgrund der χ^3 -Suszeptibilität entstehenden Beugungsbilder an.

Derartige Systeme wurden inzwischen auch mit anderen Metallkolloiden, z.B. mit Cu entwickelt [10] und stellen potentielle Kandidaten für optische Schalter dar.

3.3. Nanoskalige keramische Systeme

Das eingangs geschilderte Prinzip der Oberflächenmodifizierung von nanoskaligen Sol-Teilchen ist für die Herstellung keramischer Bauteile, aber auch keramischer Schichten dann von Interesse, wenn dadurch eine deutliche Erniedrigung der Sintertemperatur und/oder nanoskalige Gefügetypen mit besonderen Eigenschaften zugänglich sind. Dies wird im folgenden kurz erläutert. ZrO_2 ist neben seiner Anwendung als keramischer Strukturwerkstoff auch ein Sauerstoffionenleiter und kann damit als Sauerstoffsensor eingesetzt werden (z.B. λ -Sonde). Als Schichtsystem für mikroelektronische oder Sensoranwendungen auf Substraten sind jedoch so hohe Sintertemperaturen ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) erforderlich, daß es dafür kaum sinnvolle Anwendungsmöglichkeiten gibt. Über klassische Sol-Gel-Technik hergestellte ZrO_2 -Gele haben jedoch wegen der nicht beherrschbaren Partikel-

Wechselwirkung Füllgrade von nur wenigen Vol.-% (10 - 15), so daß über Tauchprozesse aus kolloidalen Lösungen, so daß für mikroelektronische oder Sensoranwendungen auf Substraten über Tauchprozesse aus kolloidalen Lösungen nur extrem dünne Schichten (0,1 μm) hergestellt werden können. Durch eine entsprechende Oberflächenmodifizierung z.B. mit β -Diketonen können relativ konzentrierte ZrO_2 -Systeme mit Füllgraden bis zu knapp 40 % hergestellt und, bedingt durch die Nanoskaligkeit, bei Temperaturen um 1000 $^\circ\text{C}$ dichtgesintert werden [11]. In Bild 9 ist das über modifizierte Sol-Gel-Verfahren [12] hergestellte nanoskalige ZrO_2 gezeigt, das voll-kristallisiert und praktisch nicht agglomeriert ist.

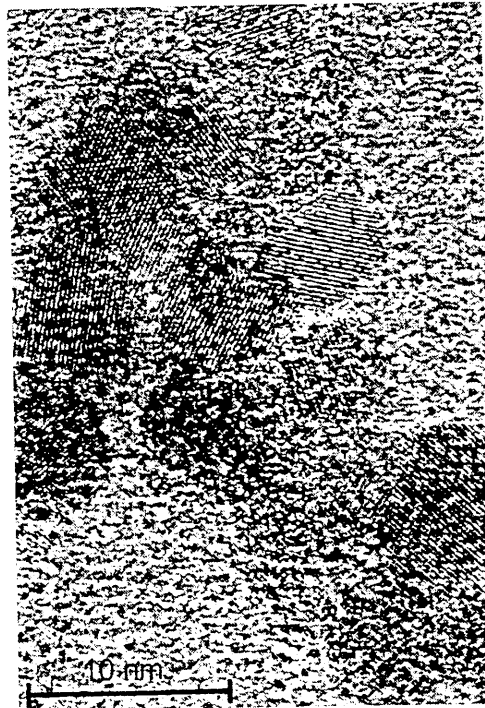


Bild 9: HREM-Aufnahme von Nano- ZrO_2 über das modifizierte Sol-Gel-Verfahren

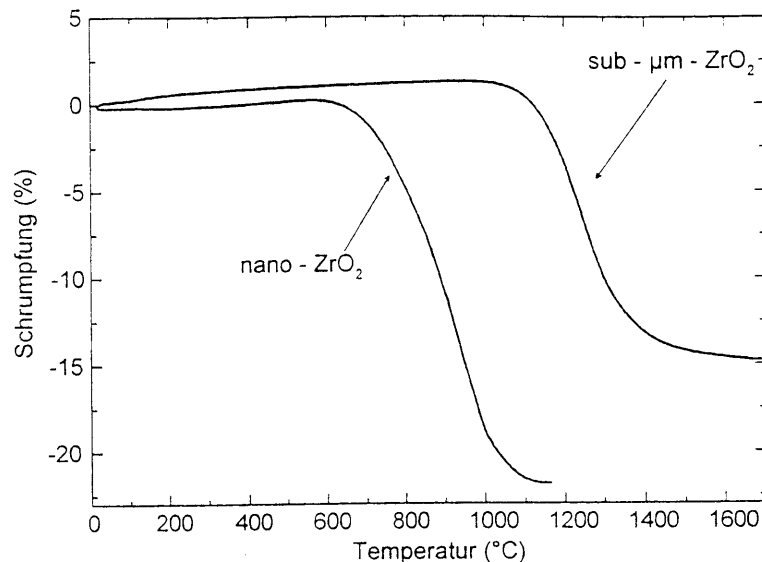


Bild 10: Sinterverhalten von neu entwickeltem Nano-ZrO₂ im Vergleich zu konventionellem ZrO₂-Pulver.

Damit eröffnen sich neue Anwendungsfelder für ZrO₂ als sauerstoffempfindliche Elektroden. In ähnlicher Weise wurden Herstellungs- und Verarbeitungsverfahren für weitere keramische Systeme, wie z.B. ZnO, Bleizirkontitanat oder Fe₃O₄, entwickelt, die ebenfalls ein interessantes Potential als Sensoren aufweisen, besonders deshalb, weil alle Systeme mikrostrukturiert werden können, mit einer definierten Porosität hergestellt werden können und weil sie darüber hinaus mit organischen Gruppen ausgestattet werden können, die selektive Wechselwirkungen mit einer Vielzahl von nachzuweisenden Komponenten eingehen können.

4. Schlußfolgerung

Die bisherigen Untersuchungen zur Herstellung von anorganischen nichtmetallischen Werkstoffen sowie von Nanokompositen mit organisch modifizierten Matrices und keramischen oder metallischen nanoskaligen „Füller“-Teilchen haben gezeigt, daß mit den entwickelten Methoden ein interessantes neues Werkstoffentwicklungsprinzip vorliegt, dessen Potential noch kaum abschätzbar ist. In Verbindung mit geeigneten Formgebungstechniken, insbesondere von Mikrotechniken, lassen sich Bauteile für mikroskopische und Sensoranwendungen relativ einfach herstellen. Eine Nutzung des Potentials für Sensoranwendungen wird durch die breite Modifizierungsmöglichkeit der Werkstoffe für selektive Wechselwirkungen mit äußeren Einwirkungsfaktoren (Licht, Magnetfelder, chemische oder biologische Komponenten) attraktiv, wenngleich man hier noch am Anfang steht.

Literatur

- [1] J. Brinker und G.W. Scherer (Hrsg.), *Sol-Gel Science*. Academic Press, London (1990).
- [2] H. Schmidt, in: *Ultrastructure Processing of Advanced Materials*, Hsg.: D.R. Uhlmann und D.R. Ulrich. John Wiley and Sons, New York (1992), 409 - 423.
- [3] H. Schmidt, in: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 32, pp. 327 - 335 (1984).
- [4] H. Schmidt, R. Kasemann, T. Burkhard, G. Wagner, E. Arpac und E. Geiter in: *ACS Symposium Series No. 585*, Hrsg. J.E. Mark, C. Y-C Lee and P.A. Bianconi, American Chemical Society, Washington (1995), pp. 331 - 347.
- [5] H. Schmidt, in: *Proceedings 8th International Workshop on Glasses and Ceramics from Gels*, 18-22 Sept. 1995, Faro/Portugal (in print)
- [6] H. Schmidt: Vortrag auf The Intersociety Polymer Conference, Baltimore, 7. - 10. Oktober 1995.
- [7] P.W. Oliveira, H. Krug, H. Künstle und H. Schmidt, in *SPIE Vol 2288 „Sol-Gel Optics III“*, Hrsg.: J.D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/Washington (1994), 554 - 562
- [8] H. Krug, P.W. Oliveira und H. Schmidt, in: *Ceramic Transactions Vol. 55 „Sol-Gel Science and Technology*. Hrsg.: E. Pope, S. Sakka und L. Klein. American Ceramic Society (in Druck).
- [9] M. Mennig, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung und H. Schmidt, in: *SPIE Vol. 2288 „Sol-Gel Optics III“*; Hrsg.: J.D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/Washington (1994), 130 - 139.
- [10] M. Mennig, M. Schmitt, B. Kutsch und H. Schmidt, in: *SPIE Vol. 2288 „Sol-Gel Optics III“*, Hrsg.: J.D. Mackenzie. SPIE, Bellingham/Washington (1994), 120 - 129.
- [11] H. Böder, U. Eisele, W. Grünwald, R. Naß und H. Schmidt: Vortrag auf MATFO-Symposium des Bundesministeriums für Wissenschaft und Technik, Würzburg, November 1994.
- [12] D. Burgard, R. Drumm, R. Naß und H. Schmidt: Vortrag auf der DKG-Jahrestagung, Aachen, 10. Oktober 1995.