

HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG METALLISCHER
NANODRÄHTE IN NANOPORÖSEN
ALUMINIUMOXIDMEMBRANEN

INAUGURALDISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie der Universität-GH Essen

von

Michael Kröll

Essen, Mai 2000

„Omnia rerum principia parva sunt.“

(Der Ursprung aller Dinge ist klein.)

(Marcus Tullius Cicero, römischer Staatsmann, Redner und Philosoph)

**„Die Neigung der Menschen, kleine Dinge für
wichtig zu halten, hat sehr viel Großes
hervorgebracht.“**

(Georg Christoph Lichtenberg, deutscher Physiker und Schriftsteller)

Es ist sicher nicht möglich, allen Leuten zu danken, die im Laufe der Jahre an der Entstehung dieser Arbeit mittelbar oder unmittelbar beteiligt waren. Aus diesem Grund erhebt diese Danksagung keinen Anspruch auf Vollständigkeit. Dennoch möchte ich einigen Leuten danken, die besonderen Anteil am Gelingen dieser Arbeit hatten.

Mein größter Dank gilt Herrn Prof. Dr. Günter Schmid, der mir nicht nur dieses interessante Thema zur Bearbeitung überließ, sondern auch stets zu Diskussionen und Hilfestellungen jeglicher Art bereit war und mir dennoch genug Freiraum überließ, eigene Ideen zu verfolgen und auszubauen.

Herrn Prof. Dr. Jos de Jongh vom Kamerlingh Onnes Laboratory der Universität Leiden / Niederlande danke ich für die spontane Bereitschaft, das Amt des Zweitgutachters zu übernehmen. Ihm und seinen Mitarbeitern Dr. Fernando Luis und Peter Paulus gilt mein besonderer Dank für die Durchführung aller Messungen, die im Zusammenhang mit magnetischen und supraleitenden Eigenschaften metallischer Nanodrähte stehen, für die Einladung nach Leiden und für zahlreiche Diskussionen im Zuge unserer Kooperation.

Für die Einladung, an EXAFS- und SAXS- bzw. WAXS-Messungen an den Synchrotronstrahlern in Daresbury / Großbritannien bzw. Grenoble / Frankreich teilzunehmen, bedanke ich mich bei Herrn Dr. Robert Benfield von der University of Kent in Canterbury / England. Seinem Mitarbeiter Dr. Didier Grandjean gebührt, wie ihm selbst, meine Anerkennung für die Auswertung der dort erhaltenen Meßergebnisse.

Für die große Unterstützung bei der Durchführung von Raman- bzw. SERS-Messungen bin ich Herrn Dr. Alan Creighton von der University of Kent in Canterbury / England Dank schuldig. Neben der Auswertung der meisten Ergebnisse, die er zum Teil selbst erarbeitet hat, die ich durch seine freundliche Einladung nach Canterbury partiell selbst erzielen konnte und die letztlich Frau Dr. Nuria Romero-Isart während eines dreimonatigen Aufenthaltes in Canterbury

erarbeiten konnte, danke ich ihm für viele Diskussionen und zahlreiche Anregungen.

Für die Durchführung vieler rastersondenmikroskopischer Untersuchungen bin ich Herrn Dr. Song Gao aus der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Harald Fuchs von der Universität Münster sowie Herrn Dr. Steffen Franzka dankbar.

Frau Andrea Bettges und Frau Ursula Giebel danke ich für die Bereitstellung etlicher Goldcluster-Proben.

Den Korrekturlesern Oliver Heinz, Peter Paulus, Anja Pohle und Dr. Thomas Sawitowski bin ich für die große Mühe und zahlreiche Anmerkungen und Ideen zu Dank verpflichtet. Durch ihre Hilfe habe ich eine Vielzahl von Fehlern und Ungenauigkeiten beheben können.

Meinem Freund Dr. Thomas Sawitowski möchte ich darüber hinaus für viele Diskussionen, zahlreiche Ratschläge und Ideen, vor allen Dingen zu Beginn der Arbeit, und für die immer freundschaftliche Zusammenarbeit danken. Ferner danke ich ihm sehr für die Anfertigung vieler TEM-Aufnahmen und für die Einführung in die Elektronenmikroskopie.

Meiner lieben Freundin Anja Pohle danke ich für ihre stete Geduld und für die Kraft, die sie mir während all der Zeit verliehen hat. Es ist schön, wenn man sich auf jemanden bedingungslos verlassen kann! Aus diesem Grunde möchte ich ihr die vorliegende Arbeit widmen.

Alle experimentellen Arbeiten wurden in der Zeit von Januar 1997 bis Mai 2000 am Institut für Anorganische Chemie der Universität GH Essen mit der Unterstützung der o. g. Personen durchgeführt.

Tag der mündlichen Prüfung: 23. 06. 2000

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Hasselbrink

1. Gutachter: Prof. Dr. Günter Schmid

2. Gutachter: Prof. Dr. Jos de Jongh

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aluminiumoxidmembranen	5
2.1	<i>Eigenschaften nanoporöser Aluminiumoxidmembranen</i>	6
2.1.1	Struktur und Zusammensetzung	6
2.1.2	Optische Eigenschaften	8
2.1.3	Elektronische Eigenschaften	10
2.2	<i>Theorie der Aluminiumoxidbildung</i>	13
2.2.1	Barriereoxidschichten	14
2.2.2	Poröse Oxidschichten	17
3	Metallabscheidung	20
3.1	<i>Chemische Metallabscheidung</i>	20
3.2	<i>Elektrochemische Metallabscheidung</i>	22
3.2.1	Gleichstromabscheidung	22
3.2.2	Wechselstromabscheidung	24
4	Physikalische Charakterisierung metallischer Nanodrähte	28
4.1	<i>EXAFS-Spektroskopie</i>	28
4.1.1	Theoretische Grundlagen der Meßmethode	29
4.1.2	Auswertung und Meßergebnisse	36
4.1.2.1	Goldgefüllte Proben	36
4.1.2.2	Silbergefüllte Proben	41
4.1.2.3	Eisengefüllte Proben	43

4.1.2.4 Zusammenfassung	48
4.2 <i>Magnetische Eigenschaften</i>	49
4.2.1 Theoretische Grundlagen	49
4.2.1.1 Dia- und Paramagnetismus	50
4.2.1.2 Geordnete Spinstrukturen	51
4.2.1.3 Ferromagnetismus	52
4.2.2 Eisen- und nickelgefüllte Aluminiumoxidmembranen	64
4.2.3 Cobaltgefüllte Aluminiumoxidmembranen	76
4.2.4 Zusammenfassung	82
4.3 <i>Supraleitfähigkeitsuntersuchungen</i>	83
4.3.1 Theoretische Grundlagen	83
4.3.2 Zinngefüllte Aluminiumoxidmembranen	89
4.3.3 Zusammenfassung	96
5 Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetalclustern	97
5.1 <i>Theoretische Grundlagen</i>	97
5.2 <i>Vorgehensweise und Ergebnisse</i>	104
5.2.1 Auflösen der Barrierschicht	104
5.2.2 Belegung der Metallsäulen mit bifunktionellen Molekülen	108
5.2.2.1 Theorie des SERS-Effektes	109
5.2.2.2 Ergebnisse der SERS-Messungen	114
5.2.3 Fixierung von Goldclustern	120
5.3 <i>Zusammenfassung</i>	122
6 Zusammenfassung und Ausblick	124
7 Allgemeine Versuchsbeschreibung	130
7.1 <i>Aluminiumoxidmembranen</i>	130

7.2	<i>Füllung der Membran mit Metallen</i>	132
7.2.1	Chemische Goldabscheidung	132
7.2.2	Elektrochemische Metallabscheidung	134
7.3	<i>Auflösung überschüssigen Aluminiums und der Barriereoxidschicht</i>	136
7.4	<i>Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetallclustern</i>	137
7.4.1	Belegung der Metallsäulen mit bifunktionellen Molekülen	137
7.4.2	Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetallclustern	139
7.5	<i>EXAFS-Messungen</i>	140
7.6	<i>SERS- und UV-Vis-Messungen</i>	143
7.7	<i>TEM-Untersuchungen</i>	144
7.8	<i>Rastersondenmikroskopische Untersuchungen</i>	144
7.9	<i>Magnetische und Supraleitfähigkeitsuntersuchungen</i>	144
8	Liste der verwendeten Abkürzungen	145
9	Literatur	149
	Liste der Publikationen	160
	Lebenslauf	161

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Nanotechnologie wird häufig als eine der Schlüsseltechnologien für das beginnende 21. Jahrhundert bezeichnet [1 - 3]. Sie stellt in ihren Anwendungsgebieten und Eigenschaften nicht nur eine Miniaturisierung der vorhandenen Mikrotechnologie dar, sondern bietet vielmehr zahlreiche neuartige Anwendungsmöglichkeiten. Potentielle Anwendungsgebiete sind neben der Informationstechnologie unter anderem die Medizintechnik, die Biotechnik, der Automobilbau, die Umwelttechnik, die Sensorik oder die Katalyse. Diese Ausnahmestellung verdankt die Nanotechnologie im wesentlichen den besonderen physikalischen Eigenschaften nanostrukturierter Materialien. Bei der Miniaturisierung von Festkörpern, das heißt bei der Reduzierung ihrer lateralen Abmaße, treten im Bereich nanostrukturierter Materialien Größenquantisierungseffekte (engl. Quantum Size Effects; QSE) auf, die sich in einer Vielzahl von im Vergleich zum Festkörper veränderten physikalischen Eigenschaften äußern [4 - 24]. Die physikalischen und physiko-chemischen Eigenschaften solcher Materialien können sich beispielsweise dann ändern, wenn ihre lateralen Abmaße in den Bereich von Korngrößen, Dimensionen magnetischer Domänen, Anregungswellenlängen von Phononen oder Magnonen, der DE BROGLIE-Wellenlänge von Elektronen oder der Kohärenzlänge in Supraleitern gelangen [4]. Diese Eigenschaften unterscheiden sich dabei häufig nicht nur von denen des Festkörpers, sondern auch von denen molekularer Strukturen. Das Ausmaß der Ähnlichkeit nanostrukturierter Materialien zum Festkörper oder zu entsprechenden molekularen Verbindungen kann von der jeweils untersuchten physikalischen Eigenschaft abhängen. Zeigt zum Beispiel ein Nanoteilchen wie der ligandstabilisierte Palladiumcluster $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{36}\text{O}_{200}$ durchaus ähnliche Atom-Atom-Abstände wie der Festkörper, so sind seine elektronischen und optischen Eigenschaften gänzlich verschieden. Der ligandstabilisierte Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ weist hingegen sowohl unterschiedliche optische und elektronische Eigenschaften, als auch einen im Vergleich zum Festkörper um 12.5 pm verminderten Gold-Gold-Abstand auf [5, 6]. Aus diesem Grund ist die Herstellung und Untersuchung nanostrukturierter Materialien nicht nur hinsichtlich potentieller Anwendungen bedeutsam, sondern auch von wachsendem akademischen Interesse. Die Fragestellung, wie viele Atome nötig sind, bevor ein Material typische Eigenschaften makroskopischer Festkörper - fortan auch Bulk

genannt - aufweist, ist dabei von besonderem Interesse. Dies ist gleichzusetzen mit der Frage, ab wann zur Beschreibung eines Materials die Gesetze der Quantenmechanik, die für den Bereich molekularer Verbindungen Anwendung finden, denen der klassischen Physik weichen müssen.

Die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften von Metallen sind häufig auf den Verlust der kontinuierlichen elektronischen Bandstruktur des Bulkmaterials im Nanometerbereich zurückzuführen. Reduziert man die Abmessungen eines Metalls auf eine Dicke, die der DE BROGLIE-Wellenlänge seiner Valenzelektronen entspricht, wird die Beweglichkeit der Elektronen in der reduzierten Dimension eingeschränkt. Es bilden sich stehende Elektronenwellen und die Bandstruktur geht in diskrete Energieniveaus über (s. Abb. 1-1). Dabei entstehen je nach Ausmaß der Miniaturisierung zweidimensionale Quantenmulden, eindimensionale Quantendrähte oder „nulldimensionale“ Quantenpunkte. Dieser SIMIT (Size Induced Metal-Insulator Transition) [13] genannte Effekt führt zu einer Abnahme der Zustandsdichte sowohl im Leitungs- als auch im Valenzband und demzufolge zu einer Vielzahl veränderter physikalischer Eigenschaften.

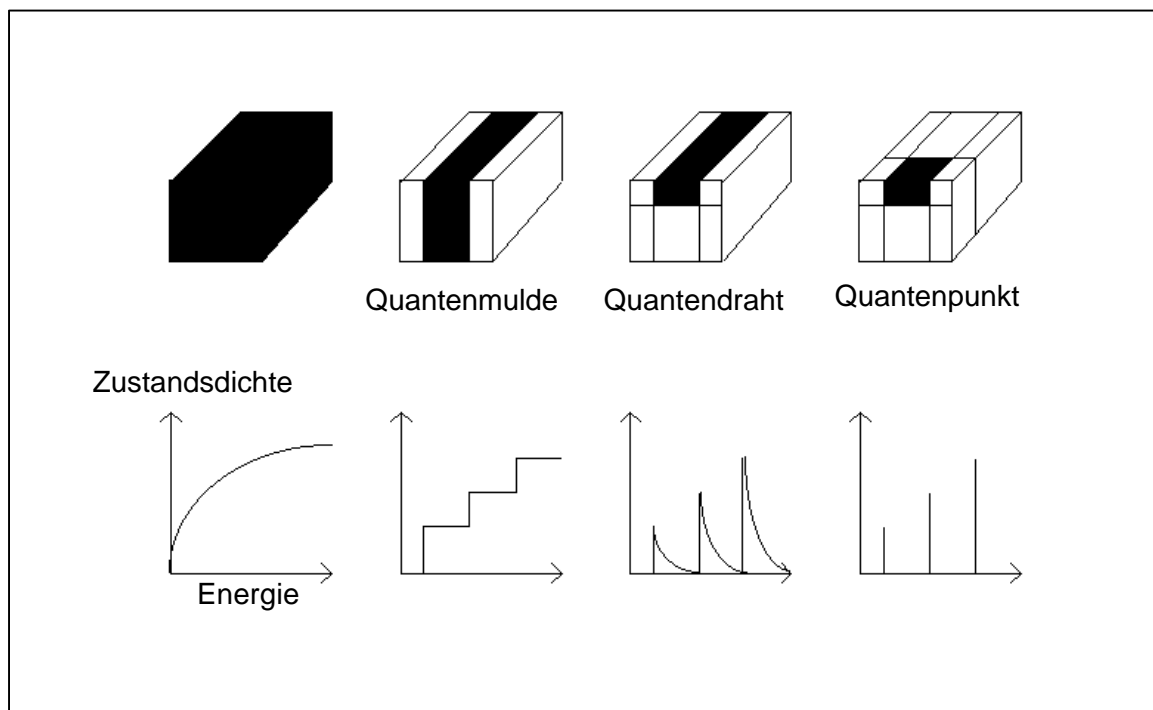


Abb. 1-1: Änderung der Zustandsdichte der Elektronen bei Verminderung der Dimensionalität [20].

Neben dem Verlust der Bandstruktur spielt das Verhältnis von Oberflächenatomen zur Gesamtzahl an Atomen in Nanopartikeln eine wichtige Rolle. Ist der Durchmesser d der am Aufbau der Nanoteilchen beteiligten Atome deutlich kleiner als der Partikeldurchmesser D , so liegt der Anteil an Oberflächenatomen in einem sphärischen Nanoteilchen bei etwa $\frac{6d}{D}$. Für ein Goldkolloid mit einem Durchmesser von 4 nm ist daher bereits etwa jedes dritte Goldatom ein Oberflächenatom, für ein 2 nm großes Goldkolloid sind es sogar fast 70 % [21]. Dies hat Einfluß auf die Oberflächenenergie und somit auf die chemischen Eigenschaften der Partikel.

Zur Herstellung nanostrukturierter Materialien stehen zwei grundsätzliche Ansätze zur Verfügung [25, 26]. Das sogenannte „top-down“-Verfahren geht vom Bulkmaterial aus, wobei dieses mit zumeist physikalischen Methoden (z. B. lithographischen Verfahren) bis in den Bereich nanostrukturierter Materialien zerkleinert wird. Das „bottom-up“-Verfahren hingegen geht von molekularen oder ionischen Strukturen aus und bildet die gewünschten Nanostrukturen in der Regel durch chemische Reaktionen.

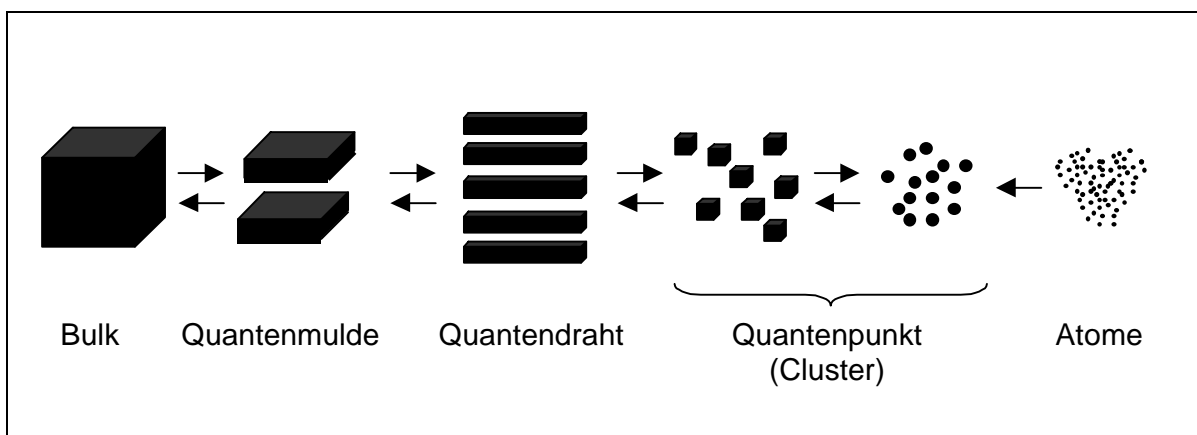


Abb. 1–2: Schematische Darstellung der „top-down“- (→) und „bottom-up“- (←) Verfahren.

Im Gegensatz zu vielen „top-down“-Verfahren, die häufig schlecht reproduzierbare Ergebnisse mit einer eher uneinheitlichen Größenverteilung liefern, stellen chemische Synthesen Möglichkeiten zur Herstellung nanostrukturierter Materialien in nahezu beliebiger Menge und mit guter Reproduzierbarkeit dar [4, 25]. Ferner lassen sich prinzipiell Materialien mit jeglichen gewünschten lateralen Abmessungen herstellen.

Ausgehend von unterschiedlichen „bottom-up-Verfahren“ (chemische und elektrochemische Verfahren) ist das Ziel dieser Arbeit die Synthese und physikalische Charakterisierung „eindimensionaler“ metallischer Nanodrähte (Quantendrähte). Neben ihrer Charakterisierung und dem Vergleich zum Bulkmaterial sowie zu molekularen Verbindungen soll die Möglichkeit der Verknüpfung metallischer Nanosäulen mit Übergangsmetallclustern (Quantenpunkten) untersucht werden. Diese Kombination kann von Interesse für die Charakterisierung der Cluster sowie für einen möglichen Einsatz in der künftigen Nanoelektronik sein [14]. Voraussetzung dafür ist jedoch die vorherige umfassende Untersuchung der Nanodrähte.

Zur Erzeugung eindimensionaler Metalldrähte ist es notwendig, die entsprechenden chemischen oder elektrochemischen Reaktionen in formgebenden Templat- oder Matrixmaterialien durchzuführen. Die Synthese nanostrukturierter Materialien mit Hilfe von Templat- oder Matrixmaterialien ist weit verbreitet und liefert Möglichkeiten zur Darstellung von Materialien unterschiedlicher lateraler Abmessungen und Dimensionen [27 - 76]. Als Matrixmaterialien für eindimensionale Strukturen finden dabei neben Polycarbonat- [17, 25, 27 - 33] und anderen Polymermembranen [34 - 36] vor allen Dingen mesoporöse Aluminiumoxidmembranen [9, 17, 25, 27, 31, 37 - 58] Anwendung. Seltener werden Zeolithe [59 - 66, 72, 74 - 76], lithographisch erzeugtes poröses Silicium [67 - 69] oder Glas [31, 70] verwendet. Aufgrund der leichten Zugänglichkeit, großen Variabilität bezüglich des Porendurchmessers, sowie der großen chemischen und physikalischen Stabilität werden im Rahmen dieser Arbeit meso- beziehungsweise nanoporöse Aluminiumoxidmembranen genutzt. Diese durch anodische Oxidation von hochreinem Aluminium in polyprotischen Säuren hergestellten Membranen zeichnen sich zudem durch hohe Porendichten, enge Porenradienverteilungen und einer im Idealfall hexagonalen Anordnung der Poren aus. Es sollen verschie-

dene Metalle (Silber, Gold, Eisen, Nickel, Cobalt, Zinn) in den Poren abgeschieden und hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften untersucht werden. Dabei sollen rasterkraft- (AFM) und elektronenmikroskopische (TEM) Messungen, sowie magnetische Untersuchungen, optische (UV-Vis- und RAMAN-) Messungen und EXAFS-Messungen Anwendung finden. Anhand der erhaltenen Ergebnisse ist der Vergleich zum Bulkmaterial zu diskutieren und auf mögliche Anwendungen hinzuweisen.

2 Aluminiumoxidmembranen

Als Templatmaterial für die Herstellung metallischer Nanodrähte dient meso- oder nanoporöses Aluminiumoxid. Dieses Aluminiumoxid, das durch anodische Oxidation hochreiner Aluminiumbleche oder -folien in polyprotischen Säuren hergestellt wird, ist seit langem bekannt und eingehend untersucht worden [77 - 92]. Schon frühzeitig wurde es im sogenannten ELOXAL - Verfahren (**E**lektrolytische **O**xidation von **A**luminium) zur Verstärkung der natürlich vorhandenen, passivierenden Oxidschicht auf Aluminium hergestellt. Werkstoffe aus Aluminium können auf diese Weise gegen Korrosion geschützt und durch Einbringen organischer Farbstoffe oder kolloidaler Metallverbindungen koloriert werden. Aluminiumoxid eignet sich vor allen Dingen deshalb als Templatmaterial, weil es leicht zugänglich, chemisch und physiko-chemisch recht stabil und in seinen Eigenschaften gut kontrollierbar ist. So lassen sich beispielsweise Porendurchmesser zwischen 5 und 250 nm, sowie Membrandicken zwischen einigen hundert Nanometern und mehreren hundert Mikrometern erzielen.

2.1 Eigenschaften nanoporöser Aluminiumoxidmembranen

2.1.1 Struktur und Zusammensetzung

Die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Aluminiumoxidmembranen sind bereits intensiv untersucht worden [91, 92] und sollen an dieser Stelle nur kurz zusammengefaßt werden.

Abbildung 2-1 zeigt schematisch die Struktur einer auf Aluminium gebildeten porösen Oxidschicht.

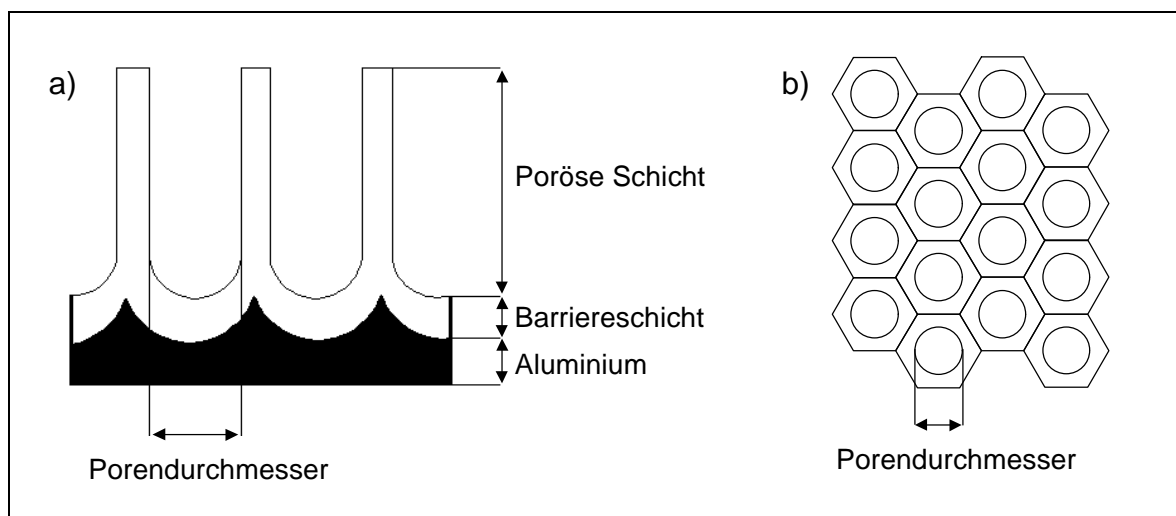


Abb. 2-1: Schematische Darstellung einer Aluminiumoxidmembran: a) Querschnitt; b) Oberfläche.

Nach der Herstellung befindet sich direkt auf dem Aluminium eine kompakte, nicht poröse Aluminiumoxidschicht, die sogenannte Barrierschicht. Die Barrierschichtdicke ist abhängig von der angelegten Anodisierspannung, wobei für das Verhältnis zwischen Barrierschichtdicke und Anodisierspannung ein Wert von $0.8 - 1.2 \text{ nm V}^{-1}$ genannt wird [82, 83]. Die Dicke der über der Barrierschicht befindlichen porösen Schicht ist hingegen hauptsächlich von der Anodisierzeit abhängig. Je nach übertragener Ladungsmenge und somit - bei nahezu konstantem Strom - je nach Länge des Anodisiervorganges können Membrandicken von einigen hundert Nanometern bis hin zu mehreren hundert Mikrometern erreicht werden. Die Poren nanoporöser Aluminiumoxidmembranen verlaufen senkrecht zur Membranoberfläche. Ihr Durchmesser ist ebenfalls proportional zur

2.1 Eigenschaften nanoporöser Aluminiumoxidmembranen

angelegten Anodisierspannung. Der spezifische Porendurchmesser, der diesen Zusammenhang beschreibt, liegt bei ca. 1.0 bis 1.5 nm V^{-1} . Es können je nach angelegter Spannung Porendurchmesser zwischen 5 und 250 nm und Porendichten zwischen 10^9 und 10^{11} cm^{-2} erzielt werden, wobei die Porendichte mit steigender Anodisierspannung fällt [77 - 79, 85, 92]. Betrachtet man die Oberfläche einer solchen Aluminiumoxidmembran, fällt eine im Idealfall perfekte hexagonale Anordnung der Poren auf [81 - 83, 88, 89].

Die Charakterisierung nanoporöser Aluminiumoxidmembranen erfolgt am besten durch rastersondenmikroskopische (AFM, STM) oder elektronenmikroskopische (TEM, REM) Verfahren (s. z. B. Abb. 2-2).

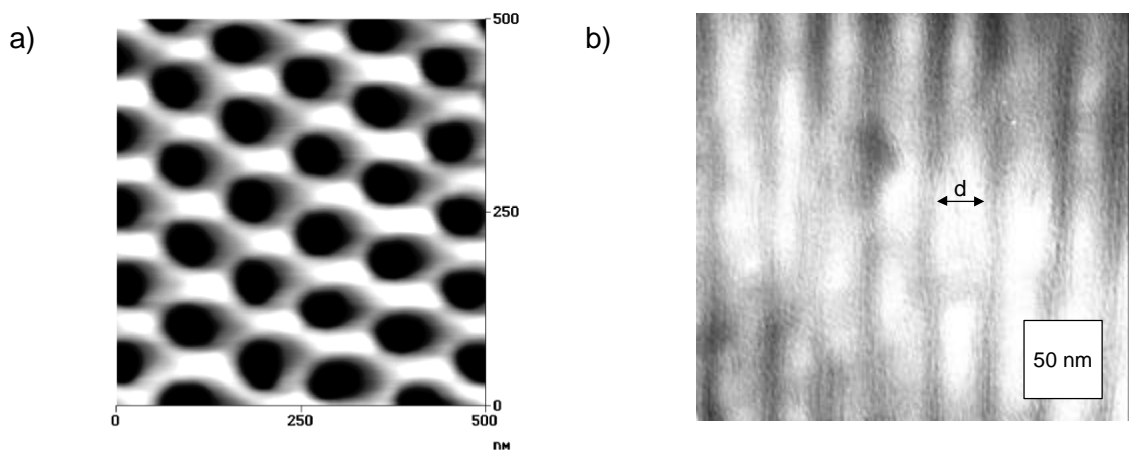


Abb. 2-2: a) AFM-Aufnahme einer 40 V - Membran (Oberfläche); b) TEM-Aufnahme einer 20 V - Membran (Querschnitt; d: Porendurchmesser).

Die chemische Zusammensetzung der Membranen hängt zum Teil von der verwendeten Säure ab [78, 79, 90]. Neben amorphem, unterschiedlich stark hydratisiertem Aluminiumoxid, das im wesentlichen eine Böhmit-Stöchiometrie ($\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$) aufweist, sind zum großen Teil kleine Kristallite von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ und $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ (Bayerit) in die Schichten eingebaut. Ferner enthalten die Membranen Elektrolytanionen in unterschiedlichem Ausmaß. Diese Elektrolytanionen finden sich größtenteils an der Grenzfläche der Membran zum Elektrolyten, ihr Gehalt wird zum Membraninnern hin stetig geringer. Je nach verwendeter Säure werden Gewichtsanteile von bis zu 17% für Sulfat, 6% für Phosphat oder 3% für Oxalat gefunden. Beim Tempern oder im Elektronenstrahl kann das Oxid

kristallisieren, wobei zunächst Böhmit, dann bei Temperaturen über 400 °C $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und schließlich bei über 1100 °C $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht. Große Mengen eingelagerter Fremdionen können diesen Kristallisationsprozeß verhindern.

2.1.2 Optische Eigenschaften

Aluminiumoxidmembranen, die durch anodische Oxidation hochreiner (99.999 % oder reiner) Aluminiumplatten oder -folien entstehen, zeichnen sich durch eine hohe Transparenz in weiten Teilen des elektromagnetischen Spektrums aus.

Abbildung 2-3 zeigt exemplarisch das IR-Spektrum einer bei 20 V in zehnpromzentiger Schwefelsäure hergestellten dünnen ($< 2 \mu\text{m}$) Aluminiumoxidmembran. Neben starken AIO-Schwingungen unterhalb von 1000 cm^{-1} sowie OH-Valenz- und OH-Deformationsschwingungen (bei 3430 bzw. 1630 cm^{-1}) findet man keine signifikante Absorption. Diese Tendenz setzt sich auch im nahen Infrarot-Bereich fort. Neben den genannten Absorptionen erkennt man die für dünne Schichten typischen, durch elastische Streuprozesse hervorgerufenen Interferenzmuster.

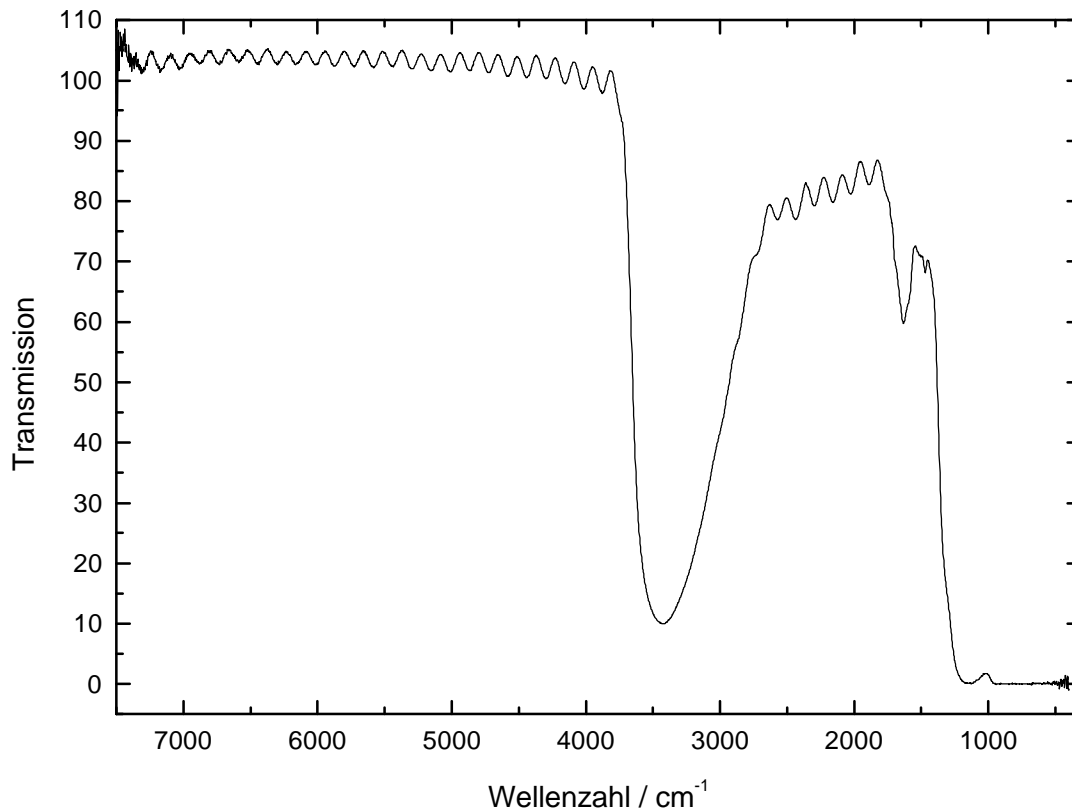
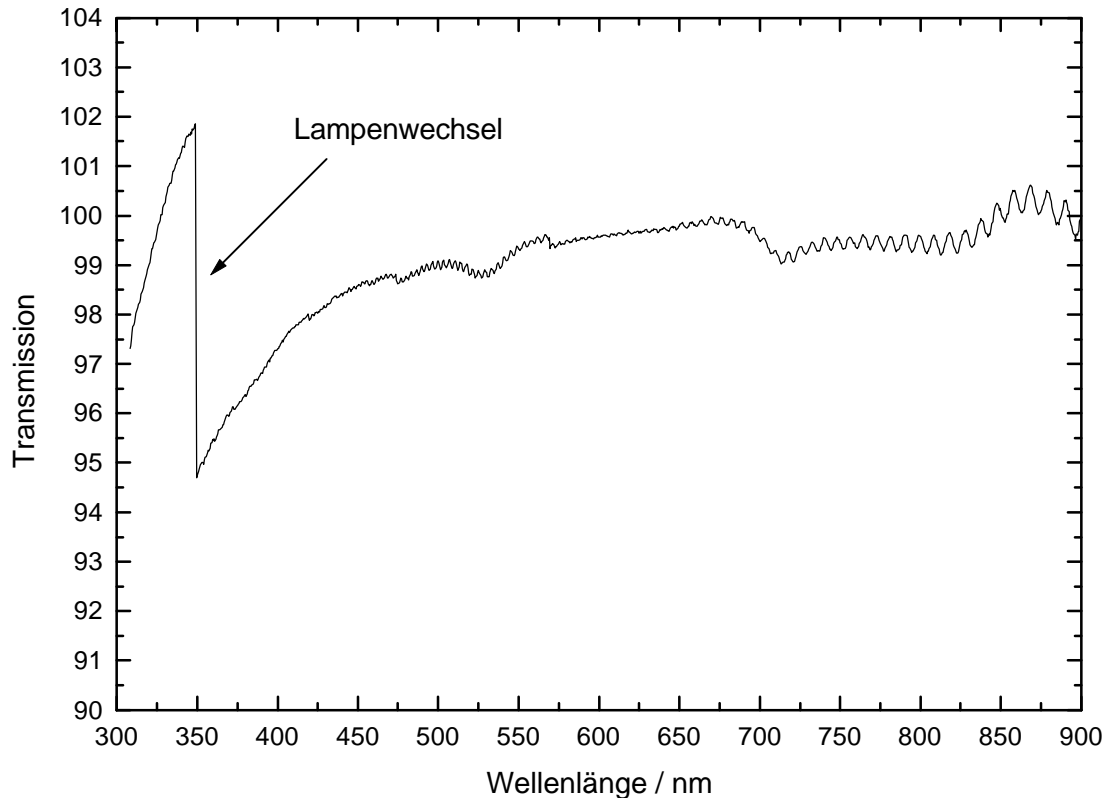


Abb. 2-3: IR-Spektrum einer 20 V - Membran.

Auch das UV-Vis-Spektrum derselben Membran (Abb. 2-4) zeigt - abgesehen vom erwähnten Interferenzmuster und einem Artefakt bei 350 nm, das auf einen vom Spektrometer intern verursachten Lampenwechsel zurückzuführen ist - keine repräsentative Struktur.

Aufgrund der hohen optischen Transparenz eignen sich die hier verwendeten Aluminiumoxidmembranen als Templatmaterial zur Durchführung optischer Messungen verschiedenster Art.



2.1.3 Elektronische Eigenschaften

Aluminium ist ein Ventilmittel, das den kathodischen Strom in wässriger Lösung unter Wasserstoffbildung und permanentem Stromfluß leitet, während der anodische Stromfluß in neutralen Elektrolyten durch Bildung einer kompakten Oxidschicht nach einer gewissen Zeit blockiert wird. Aluminiumoxid ist ein typischer Isolator mit einer Bandlücke von 7 - 8 eV [79]. Die elektronische Leitfähigkeit ist sehr gering und wird vor allen Dingen bei hohen Feldstärken durch die Ionenleitfähigkeit übertroffen. Die Leitfähigkeit der hier erzeugten Membranen wird - zum Beispiel im Gegensatz zur Leitfähigkeit pyrolytisch erzeugter Aluminiumoxidschichten - maßgeblich durch im Oxid befindliche, nur geringfügig bewegliche Raumladungen bestimmt [78, 93 - 95]. Diese Raumladungen entstehen während des Anodisiervorganges in den Grenzschichten Metall-Metalloxid und vor allen Dingen Metalloxid-Elektrolyt. Sie werden einerseits durch Aluminiumkationen und andererseits durch Sauerstoffanionen und insbesondere Elektrolytanionen in einer Schicht mit einer Dicke kleiner als 5 nm verursacht. Zwischen diesen beiden

Grenzschichten befindet sich eine isolierende Oxidschicht, so daß letztlich ein p-i-n-Kontakt entsteht (s. Abb. 2-5). Diese Anordnung führt zu einer asymmetrischen Strom-Spannungs-Kennlinie [93]. Abbildung 2-6 zeigt theoretisch berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien für kon-

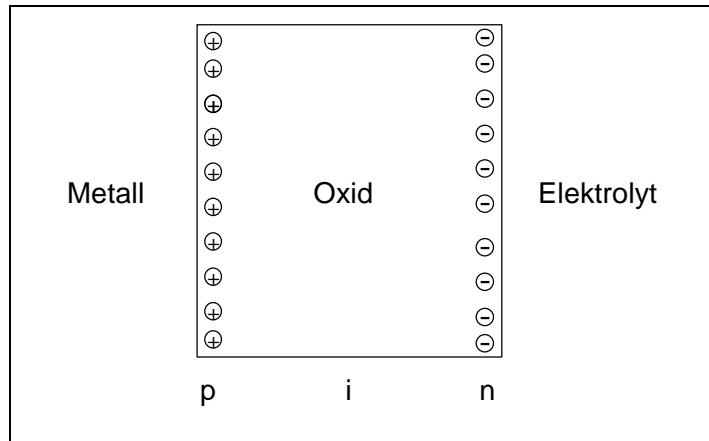


Abb. 2-5: p-i-n-Kontakt als Erklärung für das Ventilverhalten anodisch erzeugter Aluminiumoxidschichten.

stante Schichtdicken. Die gestrichelte Kurve zeigt den Fall, daß sich keinerlei Raumladungen im Oxid befinden. Die durchgezogenen Linien repräsentieren unterschiedliche Raumladungsdichten, wobei die Raumladungsdichte von 1 nach 5 abnimmt. Im Gegensatz zum raumladungsfreien Oxid, das eine symmetrische Strom-Spannungs-Kennlinie aufweist, erkennt man hier eine höhere Leitfähigkeit für den Fall, daß sich die Grenzschicht Metall-Metalloxid auf einem im Vergleich zur Grenzschicht Metalloxid-Elektrolyt niedrigeren Potential befindet (s. a. Abb. 2-7). Daraus resultiert das bereits beschriebene Ventilverhalten. Bei Anlegen einer äußeren Spannung wird der kathodische Strom besser geleitet als der anodische. Absolute Werte hängen von der Raumladungsdichte und von der Dicke der Barrierschicht ab, da die poröse Schicht keinen Beitrag zum Ventilverhalten des Oxids leistet.

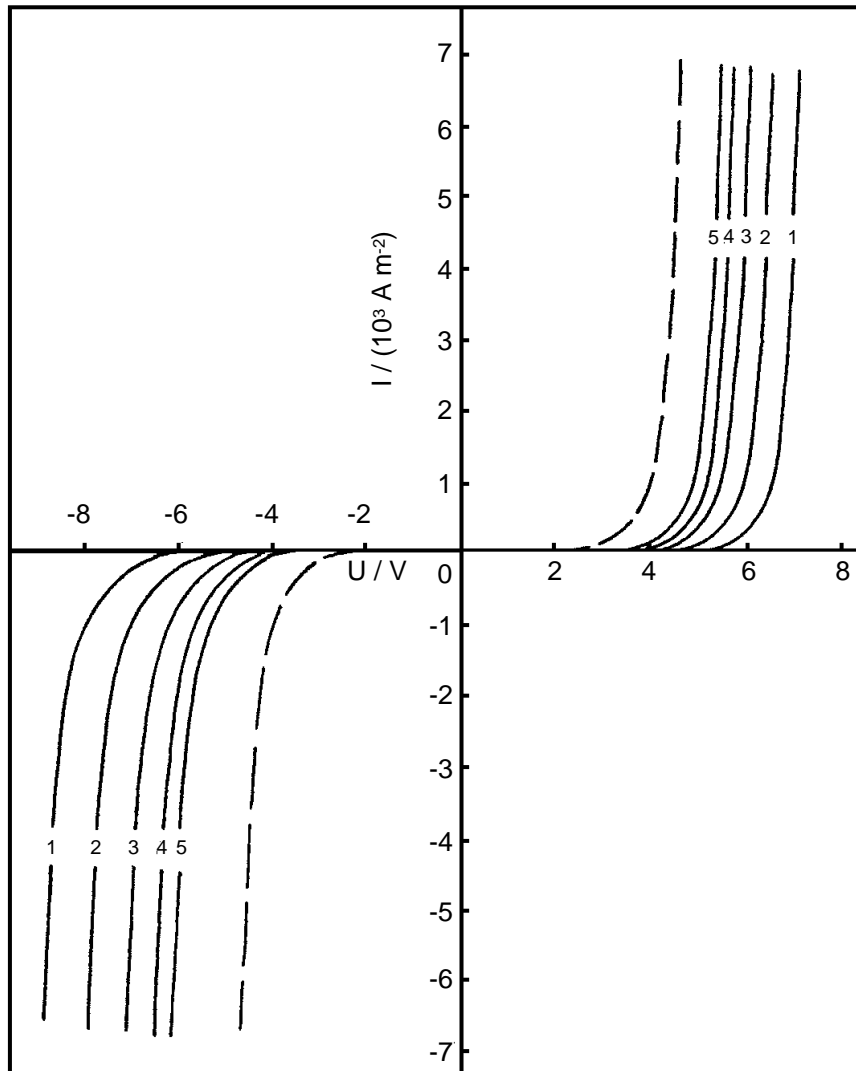


Abb. 2-6: Berechnete Strom-Spannungs-Kennlinien für Dielektrika mit unterschiedlichen negativen Raumladungsdichten (gestrichelt: ungeladenes Dielektrikum) [93].

2.2 Theorie der Aluminiumoxidbildung

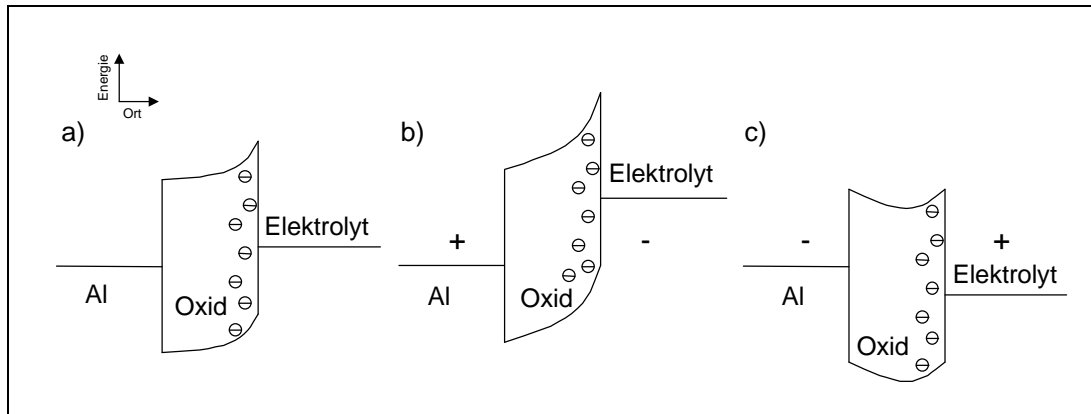


Abb. 2-7: Änderung der Potentialdifferenz für den Fall einer stationären negativen Raumladung in der Grenzschicht Aluminiumoxid-Elektrolyt: a) ohne äußeres Potential; b) für eine am Aluminium anliegende anodische Spannung; c) für eine am Aluminium anliegende kathodische Spannung [96].

2.2 Theorie der Aluminiumoxidbildung

Aufgrund seines Elektrodenpotentials von -1.662 V [97] sollte Aluminium an der Luft schnell oxidiert werden. Tatsächlich bildet sich jedoch eine kompakte, fest anhaftende, je nach Umgebungstemperatur zwischen 1 und 10 nm [90] dicke Oxidschicht, die das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation schützt. Durch elektrochemische Oxidation in neutralen Elektrolyten kann diese schützende Oxidschicht auf bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ Dicke verstärkt werden [78], wobei die Dicke der Oxidschicht von der angelegten Anodisierspannung abhängt. Führt man die Oxidation hingegen in sauren oder basischen Elektrolyten durch, bilden sich poröse Oxidschichten, die mehrere hundert Mikrometer dick werden können. Auch bei der Bildung dieser Aluminiumoxidschichten wird zunächst eine kompakte, in ihrer Dicke von der Spannung abhängende Barriereoxidschicht gebildet.

2.2.1 Barriereoxidschichten

Bei der Anodisierung hochreiner Aluminiumfolien oder -platten in neutralen oder nur schwach sauren Elektrolyten entsteht eine kompakte, nicht poröse sogenannte Barriereoxidschicht. Beispiele für solche Elektrolyten sind Borsäure, neutrale Phosphat- oder Ammoniumborat bzw. -tartrat-Lösungen [78, 79, 90]. Legt man zwischen der Aluminiumanode und einer geeigneten Kathode eine konstante Spannung an, so sinkt die Stromstärke I mit der Zeit exponentiell. Beschrieben wird dieser Verlauf gemäß Gleichung (2-1) [78, 79]:

$$I = I_0 e^{\beta E} \quad (2-1)$$

I_0 und β sind temperaturabhängige Materialkonstanten, E die elektrische Feldstärke im Oxid. Da die elektrische Feldstärke mit wachsender Oxidschichtdicke d nach

$$E = \frac{\Delta U}{d} \quad (2-2)$$

abnimmt, wobei ΔU der Spannungsabfall über der Oxidschicht ist, sinkt der Strom exponentiell. Die Oxidbildung kommt somit abhängig von der angelegten Spannung zum Erliegen. Für das Verhältnis zwischen resultierender Oxidschichtdicke und der jeweiligen Anodisierspannung werden Werte zwischen 0.8 und 1.4 nm V⁻¹ angegeben [78, 79]. Die Bildung kompakter Barriereoxidschichten läßt sich über das Hochfeld-Gesetz erklären. Dieses geht davon aus, daß der Ladungstransport in Aluminiumoxidschichten bei hohen Feldstärken (hier bis zu 10⁹ V m⁻¹) überwiegend durch Ionenleitung zustande kommt. Die elektronische Leitfähigkeit ist äußerst gering und tritt nur bei geringen Feldstärken infolge von Tunnelprozessen und aufgrund der eingelagerten Fremdionen in Erscheinung

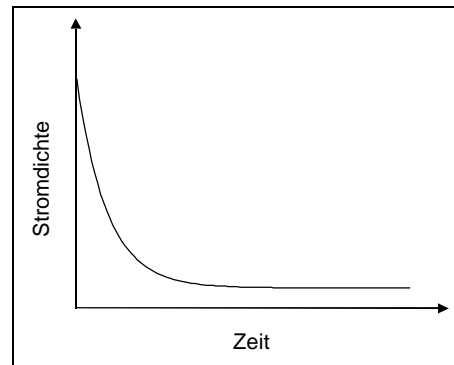


Abb. 2-8: Stromdichte-Zeit-Verlauf bei Oxidation in neutralen Elektrolyten.

[79, 90, 93 - 95]. Dieser Reststrom ist auch dafür verantwortlich, daß die Stromdichte gegen Ende des Anodisiervorganges nicht vollständig auf null absinkt. Bei hohen Feldstärken ist er gegenüber dem durch Ionenleitung hervorgerufenen Strom jedoch vernachlässigbar. Ferner wird vorausgesetzt, daß eine Diffusion der Ionen in Gegenrichtung zum elektrischen Feld bei hinreichend hohen Feldstärken ausgeschlossen ist. Die Ionenleitung wird durch die Tatsache verursacht, daß Ionen aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke von regulären Gitterplätzen oder Zwischengitterplätzen auf benachbarte Fehlstellen oder Zwischengitterplätze springen. Diese Sprünge erfordern im feldfreien Raum eine gewisse Aktivierungsenergie W . Die effektive Aktivierungsenergie

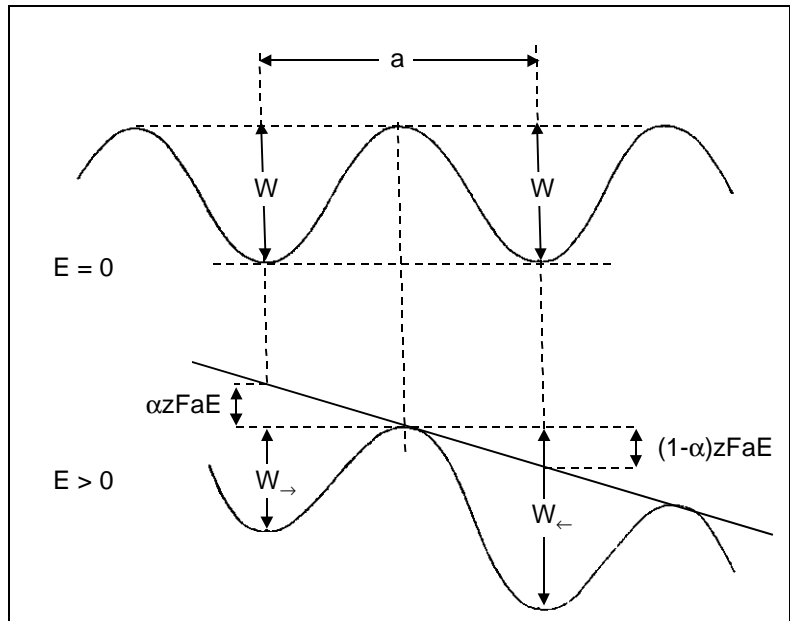


Abb. 2-9: Einfluß des elektrischen Feldes auf die Aktivierungsenergie [79].

(W_{\rightarrow} bzw. W_{\leftarrow}) steigt mit

der Sprungweite a und kann durch Anlegen eines elektrischen Feldes verändert werden. So steigt die Aktivierungsenergie für einen Sprung entgegengesetzt der elektrischen Feldrichtung (Gleichung (2-3)) und sinkt für einen Sprung in Richtung des elektrischen Feldes (Gleichung (2-4)).

$$W_{\leftarrow} = W + (1 - \alpha) a z F E \quad (2-3)$$

$$W_{\rightarrow} = W - \alpha a z F E \quad (2-4)$$

α ist ein Transferkoeffizient, der die Symmetrie der Aktivierungsbarriere beschreibt, z ist die Ladungszahl und F die Faradaysche Konstante [79]. Typische Werte für die Aktivierungsenergie W eines Sprungs in Aluminiumoxid liegen zwischen 0.9 und 1.7 eV [79]. Die Überführungszahl der Kationen bei der

Oxidbildung liegt zwischen 0.2 und 0.4 und nähert sich bei hohen Feldstärken 0.5 [78, 79, 90]. Aus diesem Grund sind sowohl Anionen als auch Kationen für die Bildung neuen Oxids verantwortlich. Oxidbildung findet demnach sowohl an der Grenzschicht Metall-Metalloxid als auch an der Grenzschicht Metalloxid-Elektrolyt statt. Zusammengefaßt wird dieser Vorgang in Abbildung 2-10 dargestellt.

Metallionen, die an der Metall-Metalloxid-Grenzschicht gebildet werden, wandern etwa zur Hälfte zur Metalloxid-Elektrolyt-Grenzschicht und bilden dort mit den Sauerstoffanionen der Lösung (O^{2-} und OH^-) neues Oxid. Dadurch wird die Metalloxid-Elektrolyt-Grenzschicht in Richtung des Elektrolyten verschoben. Die andere Hälfte der Metallionen reagiert an der Metall-

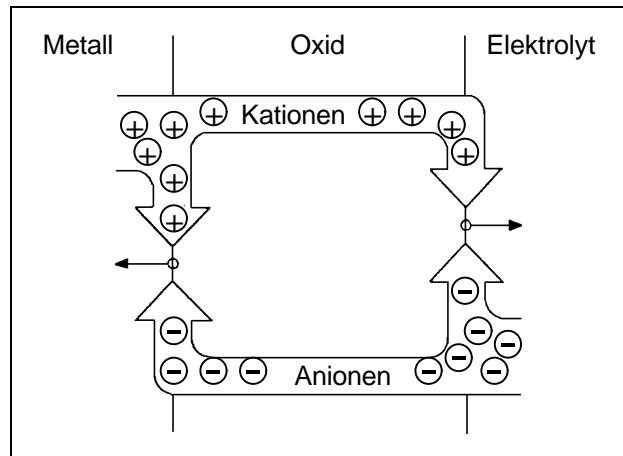


Abb. 2-10: Schematische Darstellung des Oxidwachstums an beiden Grenzschichten [79].

Metalloxid-Grenzschicht mit entsprechend gewanderten Sauerstoffanionen ebenfalls zu neuem Oxid und verschiebt somit die Metall-Metalloxid-Grenzschicht in Richtung des Metalls. Aufgrund der Tatsache, daß die für einen Ionensprung aufzubringende Aktivierungsenergie deutlich geringer ist als diejenige zur Bildung von SCHOTTKY- oder FRENKEL-Fehlstellen (4 - 10 eV [79]), werden die mobilen Ladungsträger ausschließlich an den Grenzflächen und nicht innerhalb des Oxids gebildet.

2.2.2 Poröse Oxidschichten

Verwendet man für die anodische Oxidation von Aluminium Elektrolyten, in denen sich das gebildete Oxid chemisch wieder auflösen kann, also basische oder saure Elektrolyte, entstehen poröse Oxidschichten.

Auch die Bildung poröser Oxidschichten beginnt mit der Ausbildung einer kompakten Barriereoxidschicht, der Strom sinkt daher zunächst exponentiell mit der Zeit (s. Abb. 2-11, Teil I [86]). Im Gegensatz zur Reaktion in neutralen Elektrolyten steigt der Strom nach Durchlaufen eines Minimums jedoch wieder und erreicht schließlich einen konstanten Wert. Dies kann durch die beginnende feldunterstützte chemische Auflösung des Oxids durch den Elektrolyten erklärt werden. Vor

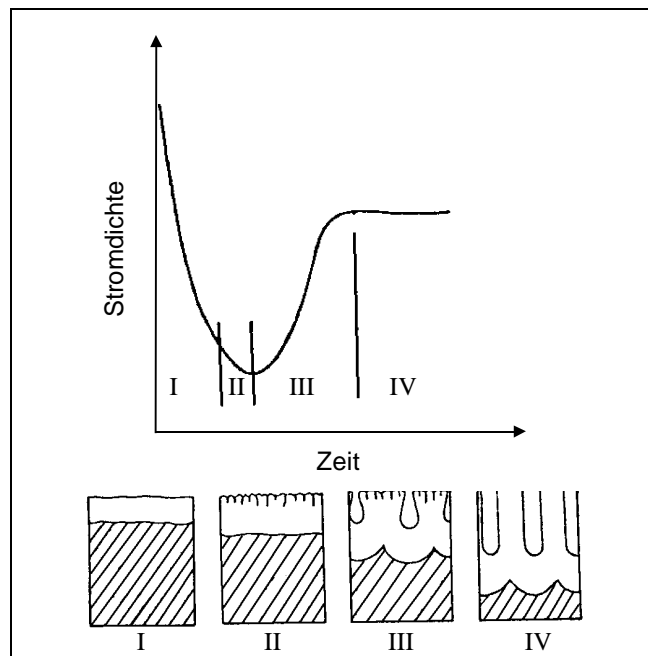


Abb. 2-11: Stromdichte-Zeit-Verlauf bei Oxidation in sauren Elektrolyten [86].

der Bildung ausgeprägter Poren bilden sich kleine, feinstrukturierte Pfade (II). Diese Pfade wachsen bei weiterer Reaktion in das Oxid hinein und werden größer (III). Schließlich bildet sich im stationären Zustand eine Gleichgewichtsstruktur aus, die bei weiterer Anodisierung prinzipiell erhalten bleibt (IV). Der Mechanismus der hier stattfindenden Reaktion ist bisher nicht vollständig geklärt. Es wird jedoch davon ausgegangen, daß das elektrische Feld maßgeblich an der Auflösung des Oxids durch die Säure beteiligt ist. Einerseits wird angenommen, daß es das Gitter im Oxid derart dehnt, daß es durch den Elektrolyten leichter angegriffen werden kann [77]. Andererseits wird von einer durch das elektrische Feld verursachten Leerstellenkondensation im Oxid ausgegangen, die Ausgangspunkt für die anschließende Porenbildung ist [84]. Im Folgenden sollen die beiden genannten Theorien kurz skizziert werden.

Nach O'SULLIVAN und WOOD [77] ist Grundvoraussetzung für die chemische Auflösung des Aluminiumoxids eine Schwächung der zum Teil ionischen Al-O-Bindung. Diese Schwächung kann durch das bei der anodischen Oxidation angelegte elektrische Feld hervorgerufen werden. In Abbildung 2-12 ist dieser Vorgang schematisch dargestellt. Der Einfachheit halber wird für das Oxid ein NaCl-Gitter angenommen. Bei Anlegen eines anodischen Potentials wird die Al-O-Bindung in der Barrierschicht gedehnt, die Aluminiumkationen werden in Richtung des Elektrolyten verschoben, die sauerstoffhaltigen Anionen in Richtung des Oxids. Die derart geschwächte Al-O-Bindung kann nun einfach durch den Elektrolyten unter Bildung von Wasser und im Elektrolyten gelösten Aluminiumkationen gespalten werden.

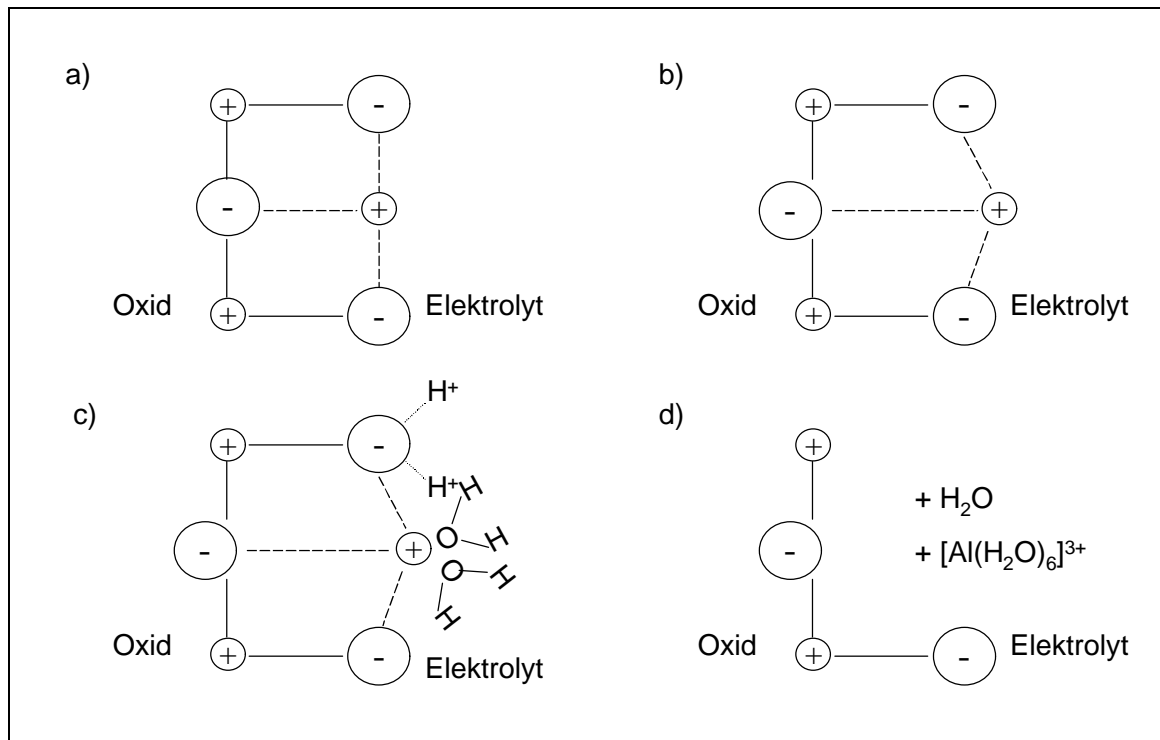


Abb. 2-12: Schematische Darstellung der feldunterstützten Aluminiumoxidauflösung nach O'SULLIVAN und WOOD [77].

2.2 Theorie der Aluminiumoxidbildung

MACDONALD [84] geht hingegen davon aus, daß es aufgrund der hohen elektrischen Feldstärke zu einer Diffusion von Kationenleerstellen an die Oberfläche der Anode und zu einer dortigen Kondensation kommt. Daraus resultieren kleine Vertiefungen an der Aluminiumoxidoberfläche, die zu einer Änderung des elektrischen Feldes im Oxid und damit zur bevorzugten Auflösung einiger Stellen im Oxid führen.

Ausgehend von einem der beiden Mechanismen wird das weitere Porenwachstum durch die gegenseitige Beeinflussung elektrischer Felder in benachbarten Poren gesteuert. Das elektrische Feld innerhalb der Pore erklärt auch, warum bei einer konstanten Anodisierspannung ein konstanter Porendurchmesser erzielt wird. Das elektrische Feld ist an der Porenbasis am größten. Wird der Porendurchmesser bei konstanter Spannung verringert, so steigt die Feldliniendichte an der Porenbasis und es kommt zu einer verstärkten Oxidauflösung. Wird hingegen der Porendurchmesser erhöht, so sinkt die elektrische Feldstärke an der Porenbasis, die Oxidauflösung wird verlangsamt. In beiden Fällen wird der vorherige Gleichgewichtswert angestrebt. Zwischen zwei Poren kompensieren sich die vertikalen Komponenten des elektrischen Feldes, die horizontalen Anteile hingegen verstärken sich, so daß es aufgrund der oben beschriebenen Phänomene (Dehnung des Oxidgitters oder Leerstellenkondensation) in diesem Bereich zu einem verstärkten Oxidwachstum kommt. Auch hier wird ein Gleichgewichtswert angestrebt, der nach ausreichender Anodisierzeit zu einer unter Umständen hoch geordneten Anordnung der Poren führt [81 - 83, 88].

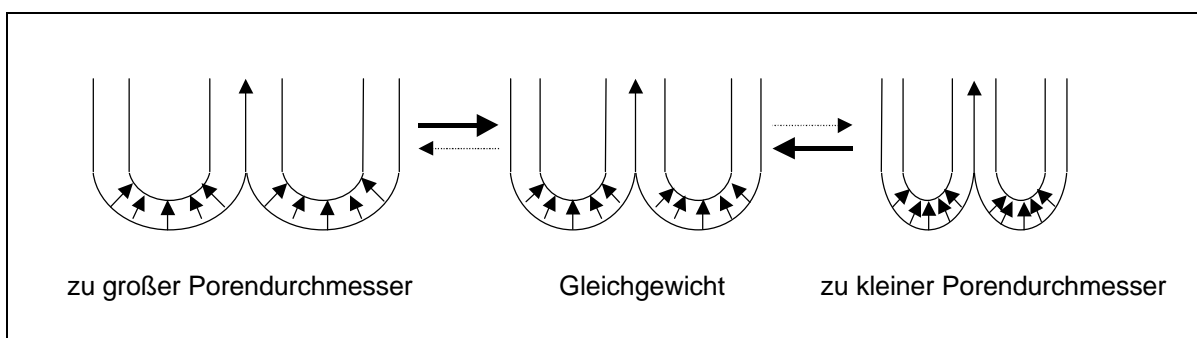


Abb. 2-13: Kontrolle des Porenwachstums durch das elektrische Feld.

3 Metallabscheidung

Zur Metallabscheidung innerhalb der Poren stehen zwei grundsätzliche Methoden zur Verfügung. Sie kann entweder auf chemischem Wege durch Reduktion von Metallsalzen durch geeignete Reduktionsmittel [27, 31, 40, 71, 98] oder durch elektrochemische Reduktion aus entsprechenden Elektrolyten [17, 31, 32, 38, 41, 44, 99 - 102] erfolgen.

3.1 Chemische Metallabscheidung

Die chemische Metallabscheidung soll hier exemplarisch an einem von MENON und MARTIN [27] entwickelten Verfahren zur Goldabscheidung beschrieben werden.

Die gesamte Abscheidung gliedert sich in drei Abschnitte (s. Abb. 3-1). Um zu verhindern, daß sich das Metall direkt in der Lösung abscheidet, werden die Oberfläche und Porenwände der Membran sensibilisiert und aktiviert. Daraufhin wird Gold in einer sehr langsam verlaufenden Reaktion selektiv zunächst auf den Membranoberflächen und an

der Porenwand und dann ausgehend von einzelnen Goldkolloiden autokatalytisch innerhalb der Pore abgeschieden. Die Sensibilisierung geschieht über Zinn(II)-Ionen, die sich direkt an die OH-Gruppen der Membranoberfläche koordinieren (Abb. 3-1 a). Die Zinn(II)-Ionen werden nun bei der Aktivierung durch Silber(I)-Ionen zu Zinn(IV) oxidiert, wobei das Silber zu Silber(0) reduziert wird (Abb. 3-1 b). Dieses Silber wird im Abscheidungsschritt langsam durch $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ wieder

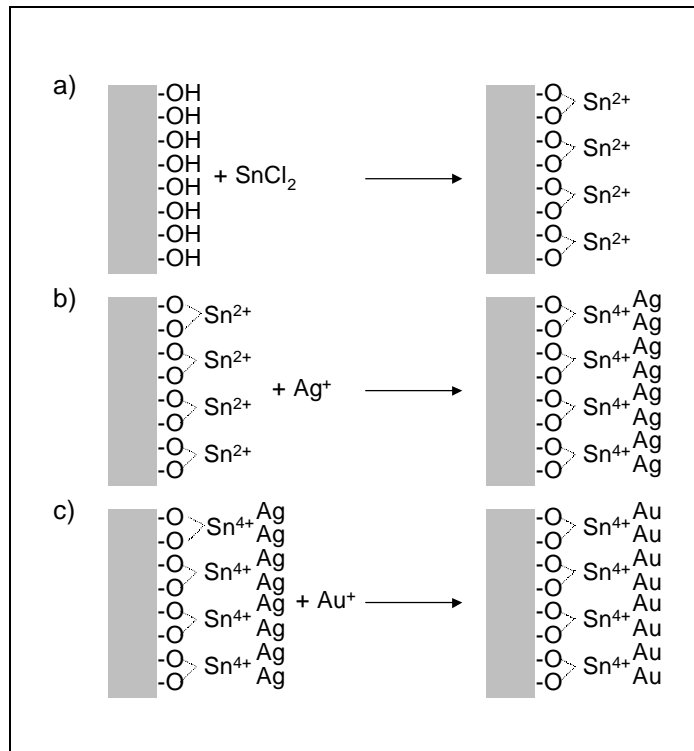
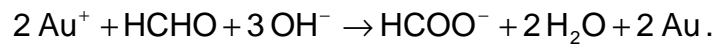


Abb. 3-1: Schematische Darstellung der chemischen Goldabscheidung.

3.1 Chemische Metallabscheidung

oxidiert, wobei sich Gold(0) abscheidet (Abb. 3-1 c). Die dünne Goldschicht auf der Porenwand dient schließlich als Ausgangspunkt für die weitere Goldabscheidung durch chemische Reduktion des eingesetzten Goldsalzes durch Formaldehyd gemäß



Die Reduktion des Goldsalzes erfolgt nicht direkt durch Zinn, sondern durch Silber, da der geringe Unterschied in den Redoxpotentialen eine langsame Reaktion zwischen Silber und Gold zur Folge hat. Würde man die Gold-Reduktion direkt über die Zinn(II)-Ionen stattfinden lassen, verlief diese Reaktion so schnell, daß sich das Gold in der Hauptsache auf der Membranoberfläche und nur zu einem geringen Teil in der Pore selbst abscheiden würde.

Abbildung 3-2 zeigt die TEM-Aufnahme einer nach dem obigen Verfahren mit Gold gefüllten 20 V - Membran. Trotz der vergleichsweise langsam verlaufenden Reaktion ist zu beobachten, daß sich der größte Teil des Goldes auf der Membranoberfläche und nicht innerhalb der Poren abgeschieden hat. Man erkennt ferner neben

einigen kurzen Metallsäulen in der Hauptsache Goldkolloide. Aufgrund der sehr uneinheitlichen Größenverteilung können auf diese Weise gewonnene Substrate nicht zur Charakterisierung metallischer Nanodrähte verwendet werden.

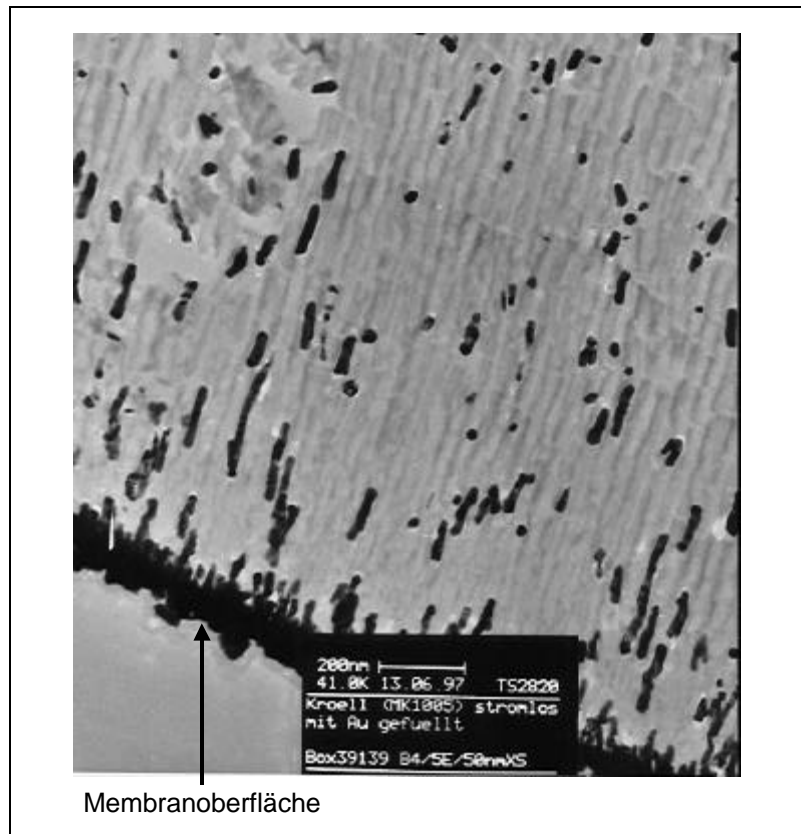


Abb. 3-2: TEM-Aufnahme einer stromlos mit Gold gefüllten 20 V - Membran.

3.2 *Elektrochemische Metallabscheidung*

Neben der Möglichkeit, Metalle durch chemische Reduktion in den Poren abzuscheiden, können die Metalle alternativ elektrochemisch abgeschieden werden. Zu diesem Zwecke kann das unter der Membran befindliche Aluminium als Kathode verwendet werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß das Metallwachstum im Idealfall an der Porenbasis beginnt und sich sukzessive in der Pore fortsetzt, während die chemische Metallreduktion prinzipiell überall in der Pore vonstatten gehen kann. Dies kann dazu führen, daß die Poren in einigen Bereichen gewissermaßen „verstopfen“ und eine weitere Metallabscheidung in der Pore somit verhindert wird.

Bei der elektrochemischen Metallabscheidung stehen zwei Möglichkeiten zur Auswahl: die Gleichstromabscheidung, bei der das Aluminium kathodisch geschaltet wird und die Wechselstromabscheidung.

3.2.1 Gleichstromabscheidung

Zur Gleichstromabscheidung wird entweder das unter der Membran befindliche Aluminium als Kathode verwendet oder nach dem Entfernen des Aluminiums und der Barrierschicht (optional) ein anderes Metall (vorzugsweise Gold) aufgedampft oder aufgesputtert. Eine Reduktion der Barrierschichtdicke ist jedoch in beiden Fällen empfehlenswert, da die Barrierschicht den Stromfluß hemmt.

Die Gleichstromabscheidung führt nur bei großen Porendurchmessern (> 50 nm) zu den gewünschten Metallsäulen. Bei kleineren Porendurchmessern werden lediglich einige Kolloide innerhalb der Pore gebildet (s. Abb. 3-3). Der Großteil des Metalls scheidet sich hingegen auf der Membranoberfläche ab, so daß auch diese Methode nicht universell zur Erzeugung metallischer Nanodrähte geeignet ist.

3.2 Elektrochemische Metallabscheidung

Verantwortlich für dieses Verhalten ist einerseits der durch den geringen Porendurchmesser gehemmte Stofftransport innerhalb der Poren, der zu einer Konzentrationsüberspannung und zur Metallabscheidung auf der Membranoberfläche führt [103]. Ein weiterer Erklärungsansatz, der jedoch nicht durch die erhaltenen TEM-Aufnahmen bestätigt werden konnte, ist das schnelle elektrochemische Füllen einzelner

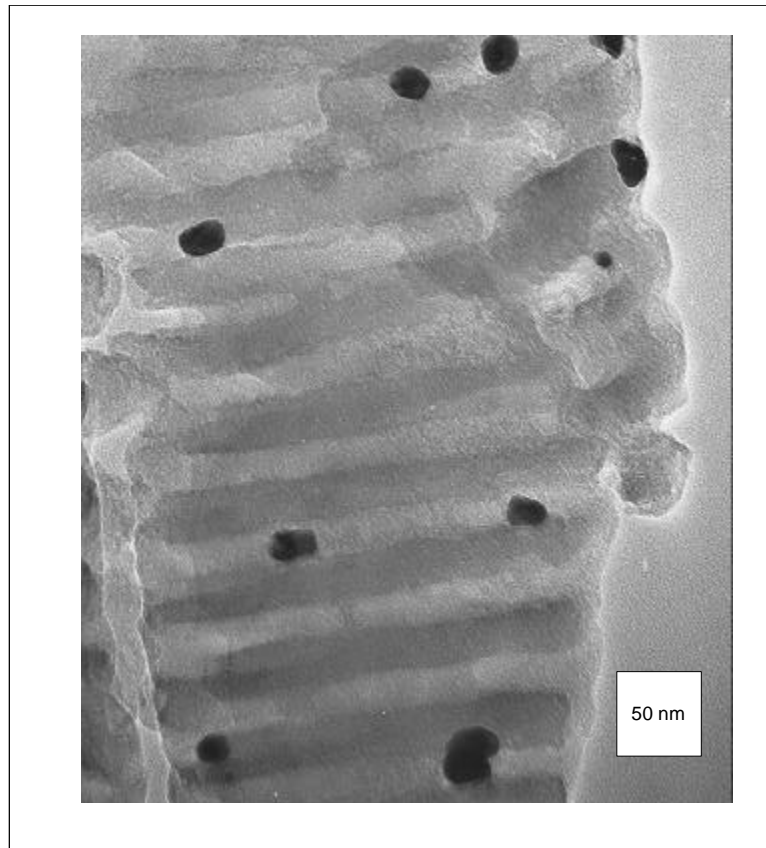


Abb. 3-3: TEM-Aufnahme einer mit Gleichstrom goldgefüllten 20 V - Membran.

Poren und das fortgesetzte Metallwachstum auf der Membranoberfläche. Dies führt zur Füllung einiger bevorzugter Poren, während der Großteil der Poren ungefüllt bleibt [104]. Bestätigt wird diese Vermutung durch Beobachtungen von EBLING und SCHULTZE [105] beim Versuch, Nickel elektrochemisch in den Poren nanoporöser Aluminiumoxidmembranen abzuscheiden. Zur Vermeidung beider Effekte kann anstelle der Gleichspannung Wechselspannung verwendet werden [105].

3.2.2 Wechselstromabscheidung

Bei der Wechselstromabscheidung macht man sich die in Kapitel 2.1.3 beschriebenen elektronischen Eigenschaften anodisch erzeugter Aluminiumoxidschichten zunutze. Verwendet werden hauptsächlich Aluminiumfolien oder -bleche, die einseitig oxidiert wurden. Das Aluminium wird nach dem Anodisiervorgang nicht entfernt und dient während der Metallabscheidung als Elektrode. Besondere Bedeutung kommt dabei der zwischen dem Aluminium und der porösen Schicht liegenden Barriereoxidschicht zu. Das Barriereoxid wirkt als Ventiloxid, welches den kathodischen Strom besser leitet als den anodischen. Während des kathodischen Halbzyklus kommt es zur Abscheidung von Metall in der Pore, im anodischen löst sich hingegen wieder ein Teil des zuvor abgeschiedenen Metalls. Aufgrund des Ventilverhaltens der Barrierschicht bleibt netto eine geringe Metallabscheidungsrate pro Gesamtzyklus übrig. Die Wechselstromabscheidung ist für eine Vielzahl von Metallen und für sämtliche Porendurchmesser verwendbar. Abbildung 3-4 zeigt transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer silbergefüllten 20 V -Membran. Man erkennt, daß ein Teil der Poren nahezu quantitativ gefüllt ist. Einige Poren sind nur gering oder überhaupt nicht gefüllt. Dieser Effekt tritt vor allen Dingen bei inhomogenen Porenstrukturen auf. Die Metallabscheidung startet in allen Fällen an der Porenbasis, da dort das elektrische Feld am größten ist. Nach dem Abscheiden des Metalls an der Porenbasis wachsen die Metallsäulen senkrecht zur Porenbasis. Kommt es in einigen Poren zu Verengungen oder anderen Inhomogenitäten, die das elektrische Feld beeinflussen, kann die Metallabscheidung hier zum Erliegen kommen, während sie in anderen Poren fortgesetzt wird. Die Tatsache, daß viele der Poren in Abbildung 3-4 a) nicht gefüllt sind, kann teilweise auf die Präparation der Probe mittels Ionenstrahlätzen zurückzuführen sein, da bei dieser Art der Probenvorbereitung auch ein Großteil des Silbers aus den Poren abgetragen wird. Ferner stellt das Bild nur einen geringen Ausschnitt aus der gesamten Probe dar, der keinerlei Rückschlüsse darüber zuläßt, inwiefern die Poren eventuell ober- oder unterhalb dieses Ausschnittes mit Silber gefüllt waren. Auch die in Abbildung 3-4 b) zu erkennenden Brüche sind auf die Präparation der Probe für die TEM-Aufnahme zurückzuführen und keine intrinsische Eigenschaft der metallgefüllten Membranen.

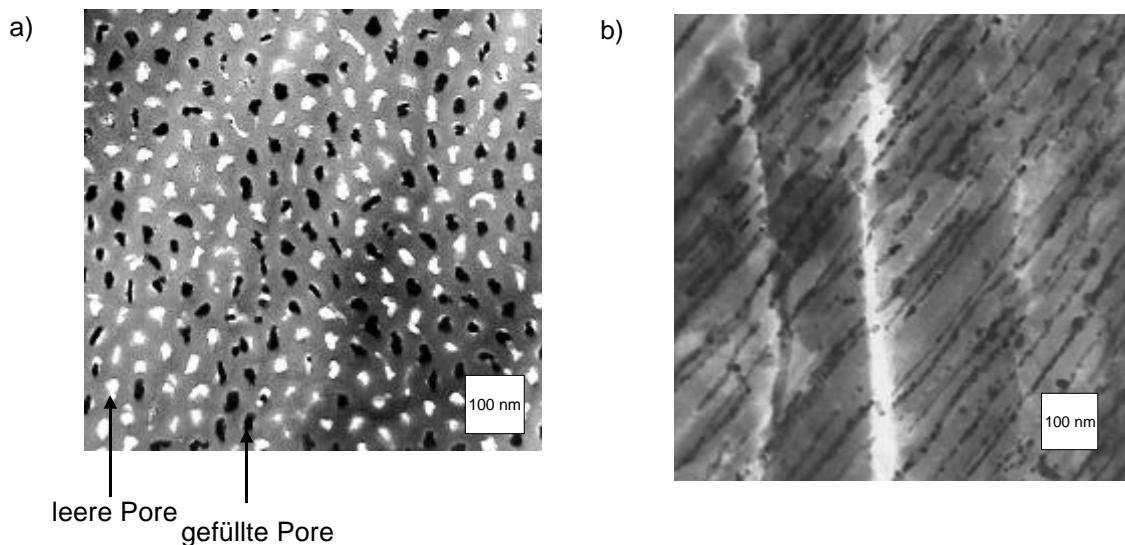
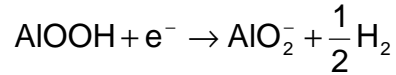


Abb. 3-4: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen einer silbergefüllten 20 V - Membran: a) Oberfläche (ionenstrahlgeätzt); b) Querschnitt.

Der Mechanismus der Metallabscheidung innerhalb einer Pore lässt sich nicht allein aufgrund der in Abschnitt 2.1.3 beschriebenen elektronischen Eigenschaften der Membranen erklären, da ihre elektronische Leitfähigkeit als sehr gering angenommen wurde, Tunneleffekte aufgrund der Dicke der Barrierschicht auszuschließen sind und eine Metallabscheidung allein aufgrund der ionischen Leitfähigkeit nicht möglich ist. Die Reduktion der Metallionen kann daher nicht an der Porenbasis, das heißt an der Grenzschicht Metalloxid-Elektrolyt stattfinden. Vielmehr müssen die Metallionen direkt zur Elektrode gelangen [102, 105 - 108]. Dazu müssen entweder die Metallionen durch die Barriereoxidschicht zur Elektrode diffundieren oder migrieren [102] oder es müssen sich feine Kanäle in der Oxidschicht bilden, über welche die Metallionen zur Elektrode gelangen können [105 - 108]. Diese Kanalbildung lässt sich über einen kathodischen Durchbruch der Barriereoxidschicht erklären (s. Abb. 3-5) [105 - 108]. Protonen können während des kathodischen Halbzyklus von der Grenzschicht Metalloxid-Elektrolyt entlang des elektrischen Feldes durch das Oxid zur Grenzschicht Metall-Metalloxid migrieren oder aufgrund des Konzentrationsgradienten diffundieren (Abb. 3-5 a). An der Elektrode werden sie zu Wasserstoff reduziert (Abb. 3-5 b). Gleichzeitig steigt der pH-Wert an den Stellen, von denen die Protonen in das Oxid wandern, lokal stark an. Dies kann zur chemischen Auflösung des Oxids an diesen Stellen führen. Der entweichende Wasserstoff und die chemische Oxidauflösung an der Grenzschicht Metalloxid-Elektrolyt schaffen feine Kanäle innerhalb

der Oxidschicht, durch welche die Metallionen zur Elektrode gelangen und reduziert werden können (Abb. 3-5 c und d). Ferner kann Wasserstoff direkt aus dem Oxid über die Reaktion



gebildet werden und die Oxidschicht somit zusätzlich schädigen [102].

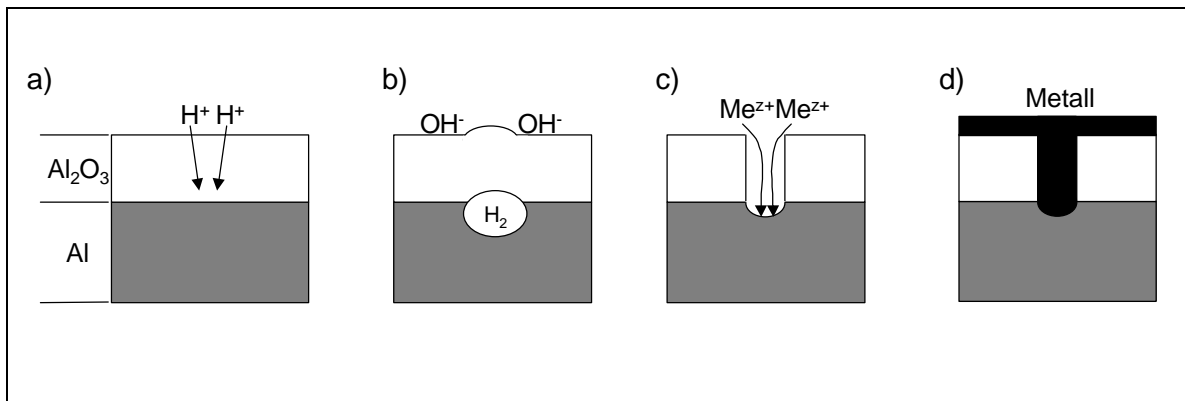


Abb. 3-5: Kathodischer Durchbruch: a) Migration und Diffusion der Protonen durch die Barriereoxidschicht zum Aluminium; b) Wasserstoffentwicklung am Aluminium, chemische Auflösung des Oxids durch etwaige Hydroxidionen; c) Migration der Metallionen zum Aluminium; d) Metallabscheidung.

Während des anodischen Halbzyklus wird die geschädigte Oxidschicht nachgebildet. Die Barrierschicht heilt aus und verhindert aufgrund der in Kapitel 2.1.3 beschriebenen Ventilwirkung eine quantitative Auflösung des zuvor abgeschiedenen Metalls. Der kathodische Durchbruch der Barriereoxidschicht beginnt an Verunreinigungen und Fehlstellen im Oxid. Er braucht umso länger je dicker die Barrierschicht ist. Somit muß entweder die Frequenz der Wechselfspannung angepaßt oder die Barrierschichtdicke durch eine etwaige Spannungsreduktion gegen Ende des Anodisiervorganges variiert werden. Ist die Frequenz der verwendeten Wechselfspannung zu groß, reicht die Zeit während der kathodischen Halbwelle nicht für den Durchbruch aus. Ist die Frequenz hingegen zu niedrig, beobachtet man die in Kapitel 3.2.1 beschriebenen Effekte für die Gleichstromabscheidung. Frequenz und Barrierschichtdicke müssen also jeweils aufeinander abgestimmt werden. Bei Verwendung einer sinusförmigen 50 Hz Wechsel-

3.2 Elektrochemische Metallabscheidung

spannung können Barrierschichtdicken zwischen 5 und 20 nm verwendet werden.

Abschließend läßt sich sagen, daß die Wechselstromabscheidung die effektivste und am universellsten einsetzbare Abscheidevariante darstellt und im Folgenden - falls nicht anders erwähnt - ausschließlich verwendet werden soll.

4 Physikalische Charakterisierung metallischer Nanodrähte

Die Charakterisierung der nach Kapitel 3 erzeugten metallischen Nanodrähte erfolgt in der Regel durch physikalische oder physiko-chemische Methoden. In dieser Arbeit wurden die EXAFS-Spektroskopie, die für sämtliche Metalle anwendbar ist, magnetische Messungen an Nickel-, Cobalt- und Eisensäulen zur Ermittlung der magnetischen Eigenschaften dieser Materialien und letztlich magnetische Messungen an zinngefüllten Membranen zur Untersuchung der Supraleitfähigkeit dieser Säulen eingesetzt.

4.1 EXAFS-Spektroskopie

Die EXAFS-Spektroskopie (**E**xtended **X**-Ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) stellt eine Art der Röntgenabsorptionsspektroskopie dar, bei der sehr intensive Röntgenstrahlung, wie sie beispielsweise durch Synchrotronstrahler erzeugt wird, Verwendung findet. Mit ihrer Hilfe können Atom-Atom-Abstände sowie lokale geometrische Strukturen elementspezifisch mit hoher Empfindlichkeit bestimmt werden [109]. Sie stellt insbesondere eine geeignete Methode dar, Strukturen amorpher Materialien zu untersuchen. Im Folgenden soll zunächst auf die theoretischen Grundlagen und die Prinzipien der Meßmethode und danach auf die EXAFS-Messungen an gold-, silber- und eisengefüllten Aluminiumoxidmembranen eingegangen werden.

4.1.1 Theoretische Grundlagen der Meßmethode [109 - 111]

Monochromatische Röntgenstrahlung wird bei Wechselwirkung mit Materie gemäß des LAMBERT-BEERSchen-Gesetzes geschwächt:

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d} \quad (4-1).$$

Dabei sind $I_0(E)$ und $I(E)$ die Intensitäten der Strahlung vor beziehungsweise nach der Wechselwirkung. $\mu(E)$ ist der energieabhängige, elementspezifische Absorptionskoeffizient und d die Schichtdicke der durchstrahlten Probe. Bei konstanter Schichtdicke der Probe hängt die Schwächung der Röntgenstrahlung also vom Absorptionskoeffizienten ab.

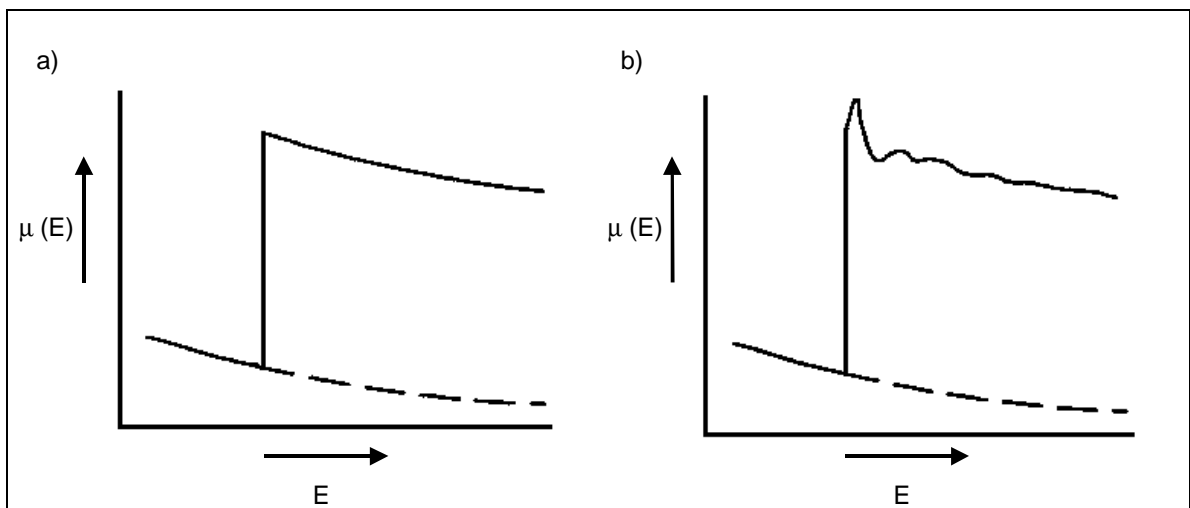


Abb. 4-1: Verlauf des Röntgenabsorptionskoeffizienten: a) für ein einzelnes Atom; b) für ein Kollektiv von Atomen [109].

Abbildung 4-1 zeigt die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Energie der Röntgenstrahlung. Bei einer bestimmten Energie steigt der Absorptionskoeffizient sprunghaft an. Bei dieser für jedes Element charakteristischen Energie wird ein kernnahes Elektron des jeweiligen Elementes angeregt. Hinter dieser sogenannten Absorptionskante fällt der Wert für den Absorptionskoeffizienten im Falle isolierter Atome im Transmissionsspektrum monoton (Abb. 4-1 a). Befinden sich in der Umgebung des angeregten Atoms weitere Atome, so zeigt

sich hinter der Absorptionskante eine Feinstruktur wie sie beispielsweise in Abbildung 4-1 b) dargestellt ist. Diese Feinstruktur ist auf die Wechselwirkung des angeregten Elektrons mit den benachbarten Atomen zurückzuführen. Reicht die Energie der Röntgenstrahlung aus, um das Atom zu ionisieren, so breitet sich dieses Elektron als Kugelwelle aus. Die kinetische Energie der Kugelwelle entspricht dabei der Differenz der Energie der Röntgenstrahlung und der Bindungsenergie des Elektrons. Diese Welle wird nun von benachbarten Atomen zurückgestreut und kann, wie in Abbildung 4-2 gezeigt, mit der einlaufenden Welle interferieren [110, 111]. Abhängig von der relativen Phasenbeziehung der beiden Wellen kann diese Interferenz konstruktiv oder destruktiv sein. Die Phasenbeziehung hängt von der Wellenlänge und vom Abstand der Atome ab. Die Wellenlänge λ ergibt sich über die DE BROGLIE-Beziehung aus der kinetischen Energie der Elektronen zu

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m(h\nu - E_0)}} \quad (4-2).$$

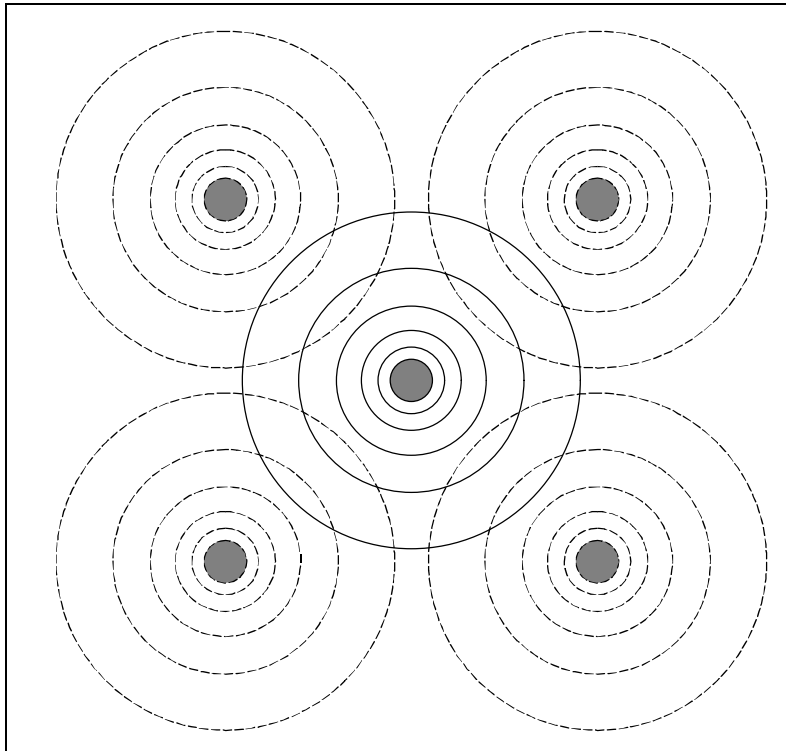


Abb. 4-2: Schematische Darstellung des Rückstreuprozesses. Die durchgezogenen Linien stellen die einlaufenden, die gestrichelten Linien die gestreuten Wellen dar.

m ist dabei die Masse des Elektrons, $h\nu$ die Energie der eingesetzten Röntgenstrahlung und E_0 die Bindungsenergie des Photoelektrons. Für eine gegebene Wellenlänge hängt es also vom Abstand zweier Atome ab, ob es zu konstruktiver oder destruktiver Interferenz kommt. Dabei ist es zwar möglich, jedoch nicht unbedingt erforderlich, daß das rückstreuende Atom von derselben Art wie das emittierende ist. Die Art des rückstreuenden Atoms kann einen Einfluß auf die Rückstreuamplitude, sowie auf die Phase ausüben. Ferner müssen die endliche Lebensdauer des emittierten Photoelektrons, sowie thermische Schwingungen und eine gewisse statische Unordnung der Atome berücksichtigt werden. Letztere werden in einem DEBYE-WALLER-Faktor σ_j^2 erfaßt. Betrachtet man ein Röntgenabsorptionsspektrum noch genauer, so kann es in weitere Bereiche eingeteilt werden. Der Bereich vor der Absorptionskante ist in der Regel unstrukturiert und stellt somit ein Maß für das Hintergrundsignal dar. Gelegentlich findet sich auch vor der eigentlichen Absorptionskante ein Signal geringer Intensität. Dies ist auf die Anregung von 1s-Elektronen in die Valenzorbitale desselben Atoms zurückzuführen. Die Lage der eigentlichen Absorptionskante ist - wie bereits erwähnt - spezifisch für jedes Element. Die Intensität der Absorptionskante kann Rückschlüsse auf die Oxidationsstufe zulassen. Dies ist vor allen Dingen dann der Fall, wenn leere d-Orbitale vorhanden sind, in die das Elektron promoviert werden kann. Auf jeden Fall müssen für diese rein qualitative Betrachtung Vergleichsspektren verschiedener Referenzsubstanzen aufgenommen werden. Der Bereich hinter der Absorptionskante läßt sich in einen kantennahen und einen kantenfernen Abschnitt einteilen. Im kantennahen oder XANES (**X**-Ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure) Bereich werden Photoelektronen geringer Energie stark gestreut und man geht davon aus, daß Mehrfachstreuungen der Photoelektronen in diesem Bereich dominieren. Aus diesem Grund ist es äußerst schwierig, quantitative Analysen der hier erhaltenen Daten vorzunehmen. Der für EXAFS-Messungen interessierende Bereich beginnt ca. 40 - 300 eV [109,110] hinter der Absorptionskante. Untersucht werden in der Regel Anregungen der s- und p-Elektronen (K- bzw. L-Kante). Prinzipiell ist jedoch auch eine Anregung anderer Elektronen möglich. Limitiert wird dies lediglich durch die zur Verfügung stehende elektromagnetische Strahlung.

Zur Auswertung der erhaltenen Spektren muß zunächst eine Hintergrundkorrektur vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wird die Region vor der Kante in der Regel durch eine Spline-Funktion angepaßt. Der Absorptionskoeffizient wird auf die Untergrundabsorption $\mu_0(E)$ bezogen und normiert:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (4-3).$$

Die Funktion $\chi(E)$ wird nun in eine Funktion $\chi(k)$ transformiert, wobei k der Betrag des Wellenvektors ist. Diese Umrechnung wird mittels nachstehender Gleichung durchgeführt:

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2} (h\nu - E_0)} \quad (4-4).$$

Diese EXAFS-Funktion wird nun mathematisch mit den Größen, welche die Umgebung des Absorberatoms charakterisieren, korreliert:

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}} \sin[2kr_j + \phi_{ij}(k)] \quad (4-5).$$

Dabei sind N_j die Koordinationszahl des absorbierenden Atoms j , r_j der Atom-Atom-Abstand, F_j die Rückstreuamplitude, λ_j die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons und ϕ_{ij} die Phasenverschiebung. Die EXAFS-Funktion (Gleichung (4-5)) nimmt mit zunehmendem k ab. Aus diesem Grunde wird sie häufig mit einer ganzzahligen Potenz von k gewichtet. Die EXAFS-Funktion in ihrer oben beschriebenen Art ist nur schlecht anschaulich zu interpretieren. Durch FOURIER-Transformation von $k^n \chi(k)$ ($n \in \{1, 2, 3, \dots\}$) erhält man eine radiale Verteilungsfunktion $F(r)$, welche die Verteilung der Rückstreuer beschreibt (PRDF: **P**seudo **R**adial **D**istribution **F**unction). Diese radiale Verteilungsfunktion gibt die Atom-Atom-Abstände mit einem Fehler von typischerweise 20 bis 30 pm wieder. Um genauere Ergebnisse zu erhalten, muß die radiale Verteilungsfunktion durch eine inverse FOURIER-Transformation unter Berücksichtigung eines geeigneten Trans-

formations-Fensters in den k -Raum zurücktransformiert werden. Die entsprechenden Berechnungen sowie die Simulation der erhaltenen Spektren werden meist durch kommerzielle Computerprogramme geleistet. In dieser Arbeit wurden die Programme EXCALIB, EXBROOK und EXCURV98 des Science and Engineering Research Council (SERC), Daresbury Laboratory, Großbritannien verwendet. Abbildung 4-3 zeigt beispielhaft das gemessene Röntgenabsorptionsspektrum von Gold-Nanosäulen, erzeugt in einer 20 V - Membran, das daraus ermittelte EXAFS-Spektrum und die berechnete radiale Verteilungsfunktion sowie entsprechende Simulationen, die mit Hilfe der oben genannten Programme durchgeführt wurden.

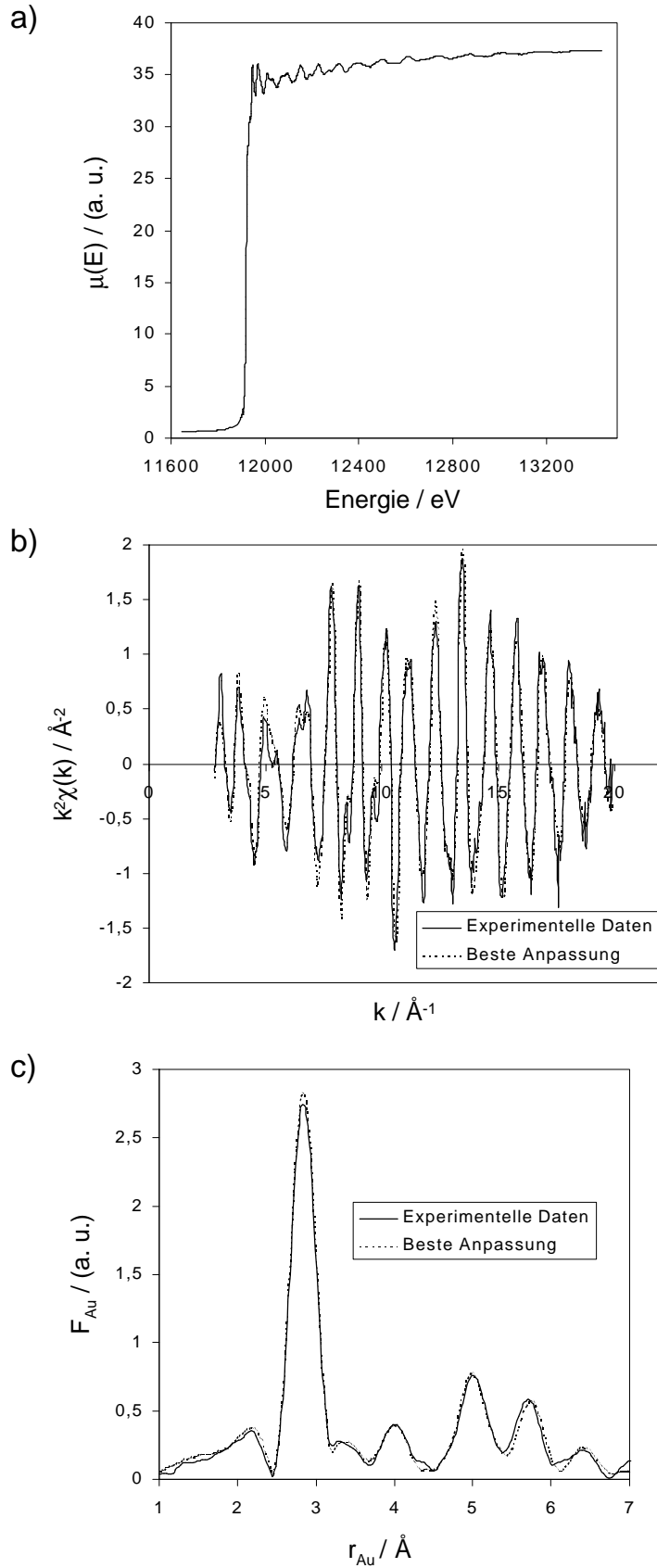


Abb. 4-3: a) Röntgenabsorptionsspektrum von Au-Nanosäulen in einer 20 V - Membran (L_{III} -Kante); b) k^2 gewichtetes EXAFS-Spektrum; c) radiale Verteilungsfunktion.

Zur Erzeugung der Röntgenstrahlung kann prinzipiell eine konventionelle Röntgenquelle verwendet werden. Besser ist jedoch die Verwendung von Synchrotronstrahlung, da diese um einen Faktor $> 10^3$ intensiver ist. Synchrotronstrahlung entsteht bei der Beschleunigung von Elektronen, die sich mit einer Geschwindigkeit nahe der Lichtgeschwindigkeit bewegen [112]. Diese relativistischen Elektronen werden aus einer Glühkathode freigesetzt und in einem sogenannten Mikrotron, einem kleinen Kreisbeschleuniger, der dem eigentlichen Speicherring vorgeschaltet ist, beschleunigt, so daß sie eine Energie von etwa 30 MeV erhalten. Vom Mikrotron werden die Elektronen in einen Booster-Synchrotron gespeist. Dort werden sie durch Fokussier- und Ablenkmagnete weiter beschleunigt, bis sie die gewünschte Endenergie erreichen. Jetzt werden sie in den Elektronenspeicherring injiziert und durch Magnete auf einer räumlich und zeitlich konstanten Bahn gehalten. Die nun mit konstanter Energie umlaufenden Elektronen werden im Bereich von Ablenkmagneten zum Mittelpunkt des Rings beschleunigt. Dabei wird Energie in Form elektromagnetischer Strahlung abgegeben. Die Energie der elektromagnetischen Strahlung und somit die Wellenlänge des emittierten Lichts hängt von der Energie der umlaufenden Elektronen und vom Bahnradius in den Ablenkmagneten ab. Auf diese Weise kann intensive elektromagnetische Strahlung vom infraroten Bereich bis zu harter Röntgenstrahlung erzeugt werden. Um monochromatische Röntgenstrahlung zu erhalten, wird aus der auf diese Weise erzeugten polychromatischen Röntgenstrahlung gemäß des BRAGGSchen Gesetzes ($n \lambda = 2 d \sin\vartheta$; n : Ordnung der Beugung; $n \in \{1, 2, 3, \dots\}$; d : Netzebenenabstand; 2ϑ : Streuwinkel) mit Hilfe eines Kristall-Doppelmonochromators ein Strahl der Wellenlänge λ ausgeblendet. Die Intensität der so erzeugten monochromatischen Röntgenstrahlung wird jeweils vor und hinter der Probe durch Ionisationskammern, die ein Gemisch aus Edelgasen enthalten, bestimmt. Die Röntgenstrahlung ionisiert das Edelgasgemisch. Die Intensität der Röntgenstrahlung wird dann als Strom gemessen. Das Röntgenabsorptionsspektrum kann dann direkt durch Anwendung von Gleichung 4-1 ermittelt werden.

4.1.2 Auswertung der Meßergebnisse

Vermessen wurden eisen-, gold- und silbergefüllte Membranen. Ferner wurden verschiedene Standards in unterschiedlichen Oxidationsstufen und zwei verschiedene Goldcluster ($\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ und $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$) untersucht. Die jeweilige Lage der Absorptionskante ist Tabelle 4-1 zu entnehmen.

Tab. 4-1: Untersuchte Absorptionskanten.

Metall	Absorptionskante	Energie / eV
Au	L _{II}	13734
Au	L _{III}	11919
Ag	K	25514
Fe	K	7112

Nachfolgend werden die verschiedenen Metalle getrennt voneinander diskutiert. Die vermessenen Metallsalze werden dabei jeweils nur qualitativ mit den Nanodrähten verglichen, während für alle anderen Proben quantitative Auswertungen vorgenommen wurden.

4.1.2.1 Goldgefüllte Proben

Betrachtet man das Röntgenabsorptionsspektrum einer goldgefüllten 20 V - Membran rein qualitativ und vergleicht es mit den Spektren einer Goldfolie und einer Probe von KAuCl_4 , also Gold in der Oxidationsstufe +3, so läßt sich deutlich erkennen, daß das in den Poren erzeugte Gold sowohl was die Intensität der Absorptionskante als auch das qualitative Erscheinungsbild der Interferenz betrifft eher dem Bulkmetall als einer Spezies mit einer Oxidationsstufe > 0 entspricht (s. Abb. 4-4). Der unterschiedliche Verlauf der Untergrundabsorption ist auf verschiedene Meßverfahren zurückzuführen. Die Goldfolie und KAuCl_4 wurden in Transmission gemessen, während die Messung der Gold-Nanodrähte im Fluoreszenzmodus erfolgte. Aufgrund der mit steigender Energie größer werdenden Eindringtiefe der Röntgenstrahlung ($\mu(E)$ wird kleiner) wird mehr Materie zur Fluoreszenz angeregt und die Intensität des Signals nimmt zu. Die Messung im Fluoreszenzmodus ermöglicht empfindlichere Analysen, da in diesem

Fall keine kleine Änderung der Strahlungsintensität vor dem Hintergrund einer hohen Gesamtintensität gemessen werden muß, sondern lediglich die Fluoreszenzstrahlung ohne störenden Hintergrund vermessen werden kann. Aus diesem Grund werden Fluoreszenzmessungen besonders im Fall verdünnter Proben durchgeführt. Auf die Auswertung beziehungsweise die Analyse der Meßergebnisse hat der Meßmodus, abgesehen von einer unterschiedlichen Hintergrundkorrektur, keinen Einfluß. Nach Durchführung der Hintergrundkorrektur sind die erhaltenen Spektren qualitativ identisch.

Die Spektren der Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ und $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ sind vergleichsweise unstrukturiert und zeigen bezüglich der Absorptionskante ebenfalls eine größere Ähnlichkeit zum Bulkmetall als zu oxidierten Goldspezies (s. Abb. 4-5).

Rein qualitativ läßt sich festhalten, daß sowohl die Gold-Nanodrähte als auch die untersuchten Goldcluster bezüglich ihrer Röntgenabsorptionsspektren eher dem Bulkmetall ähneln als einer Probe von KAuCl_4 . Betrachtet man lediglich die Oszillationen im EXAFS-Bereich des Spektrums, so scheinen die Gold-Nanodrähte dem Bulkmetall ähnlicher zu sein als die Goldcluster. Durch Auswertung der erhaltenen Spektren wird diese qualitative Aussage bestätigt. Die genauen Ergebnisse sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Auch die quantitative Auswertung ergibt, daß sich die Gold-Nanosäulen im Prinzip kaum vom Bulkmetall unterscheiden. Die Kristallstruktur ist kubisch flächenzentriert (fcc), die Koordinationszahl (KZ) der ersten Koordinationssphäre ist 12. Die Gitterkonstante und der Atom-Atom-Abstand weichen nur geringfügig von den Werten des Bulkmetalls ab. Diese Abweichungen liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Der DEBYE-WALLER-Faktor ist für die Gold-Nanodrähte deutlich geringer als im Bulkmetall. Dies läßt auf eine höhere Ordnung und somit größere Kristallinität im Nanodraht schließen.

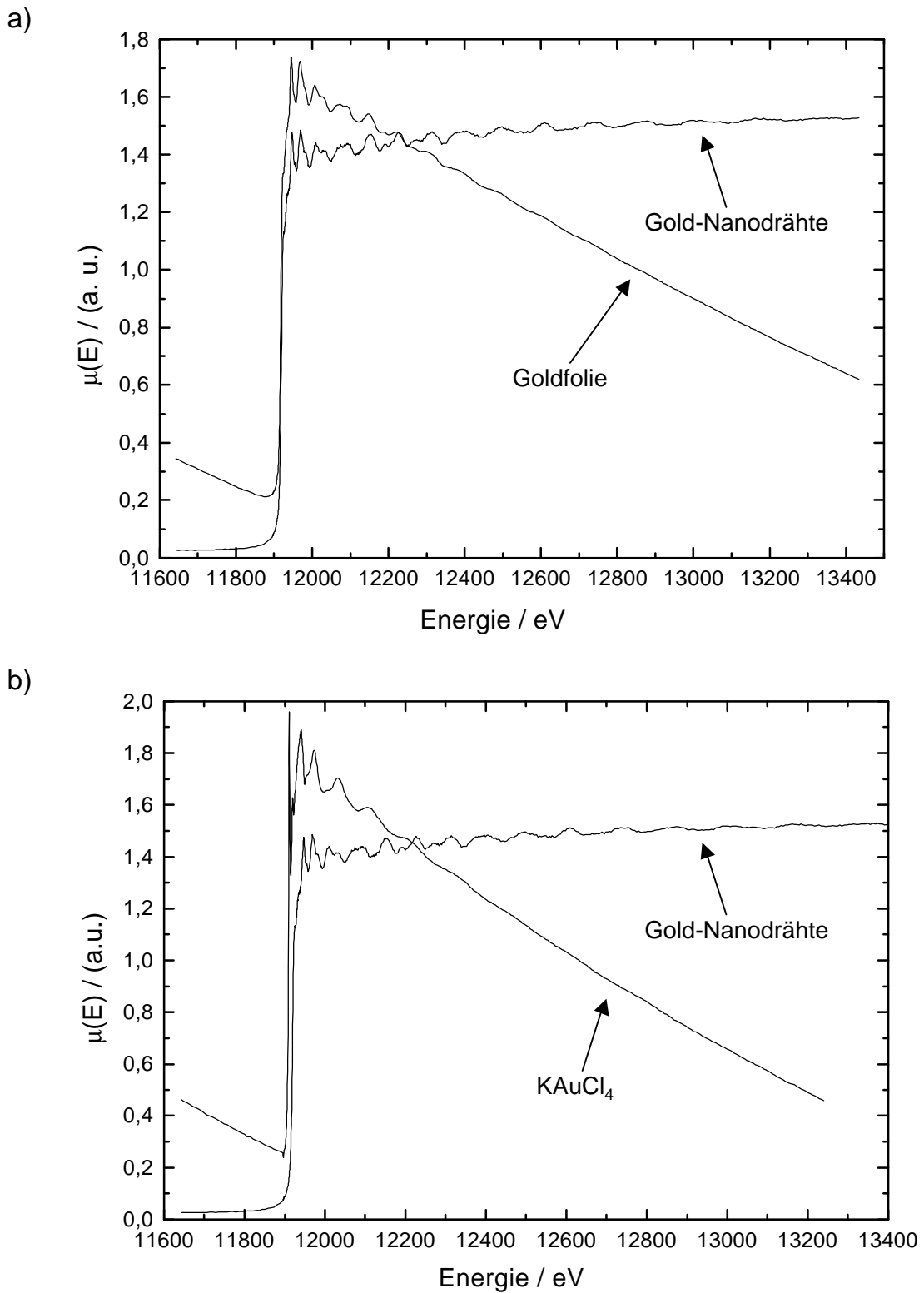


Abb. 4-4: Röntgenabsorptionsspektrum von Gold-Nanodrähten (20 V - Membran) im Vergleich zu a) einer Goldfolie und b) KAuCl₄.

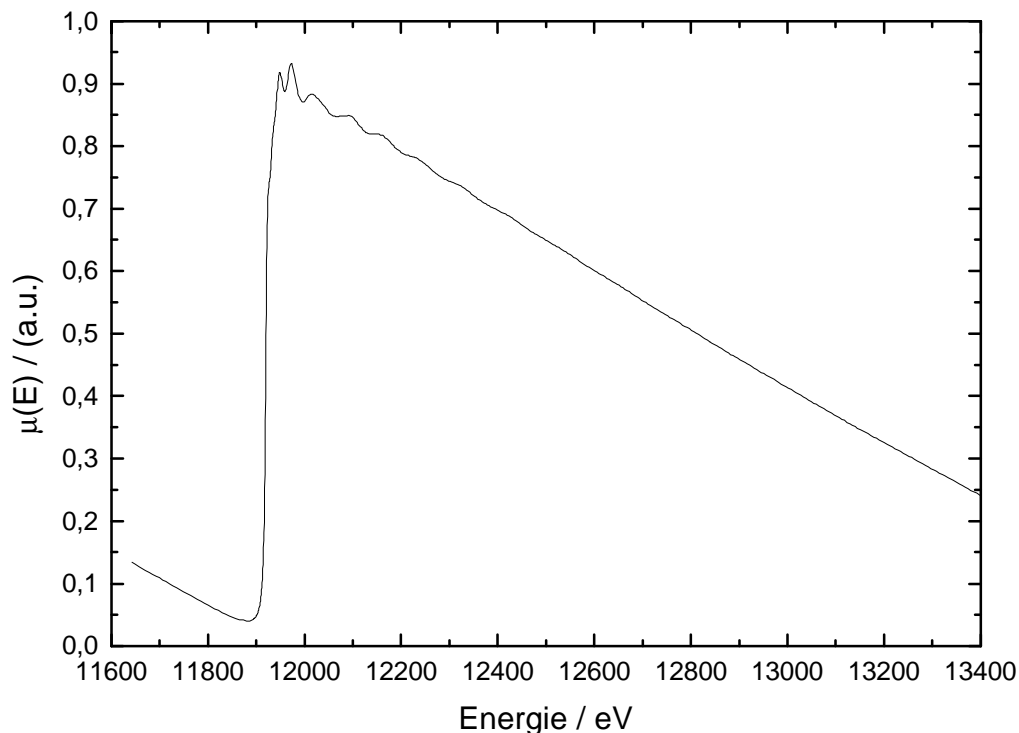


Abb. 4-5: Röntgenabsorptionsspektrum von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$.

Tab. 4-2: Zusammenfassung der ermittelten strukturellen Daten für die vermessenen Goldproben.

Probe	Kristallstruktur	Gitterkonstante / pm	KZ	$r_{\text{Au-Au}}$ / pm	σ_j^2 / pm ²
Goldfolie	fcc	404.5	12	286.0	141
Gold-Nanodrähte (20 V - Membran)	fcc	405.6	12	286.8	73
$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$			7.3	278.5	160
$\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$			6.3	279.4	170

Für die beiden untersuchten Goldcluster ergibt sich hingegen eine geringere Koordinationszahl als im Bulkmetall und ein um durchschnittlich ca. 17 pm (entsprechend 6 %) verkürzter Gold-Gold-Abstand. Die geringere durchschnittliche Koordinationszahl ist zu erwarten, da ein Großteil der Goldatome Oberflächenatome mit einer niedrigen Koordinationszahl darstellt. Unter der Annahme, daß die Goldcluster über eine kuboktaedrische Struktur verfügen, kann die erwartete Koordinationszahl abgeschätzt werden. Demnach werden die inneren 13 Atome

von je 12 Goldatomen koordiniert, auf der Clusteroberfläche gibt es 12 Atome mit einer Koordinationszahl von 5, 24 Atome mit einer Koordinationszahl von 7 und 6 weitere Atome mit einer Koordinationszahl von 8 [8]. Daraus resultiert eine durchschnittliche Koordinationszahl von 7.85. Die ermittelten Koordinationszahlen liegen also ungefähr in dem Bereich, der für einen Kuboktaeder zu erwarten ist. Ein verkürzter Gold-Gold-Abstand im Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ wurde schon bei früheren EXAFS-Messungen [5, 8] ermittelt. Dabei ist eine Übereinstimmung mit den hier genannten Werten innerhalb des Rahmens der Meßgenauigkeit festzustellen. Die Bindungsverkürzung ist auf eine stärkere Gold-Gold-Bindung und geringere Delokalisierung der Elektronen zurückzuführen. Diese Vermutung konnte durch kalorimetrische Messungen [113] bestätigt werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch für ligandstabilisierte Platincluster gefunden [114], so daß man hier von einem Größenquantisierungseffekt sprechen kann. Die geringere Delokalisierung der Elektronen gibt einen Hinweis auf veränderte elektronische und optische Eigenschaften. Dabei scheint die Art des eingesetzten Liganden keinen signifikanten Einfluß auf die Struktur des Clusterkerns auszuüben.

4.1.2.2 Silbergefüllte Proben

Es wurden silbergefüllte 20 V - Membranen sowie eine Silberfolie und Silberoxid als Standards vermessen. Abbildung 4-6 zeigt die entsprechenden Absorptionsspektren. Auch hier läßt sich wie im Falle des Golds qualitativ sagen, daß die Silber-Nanosäulen eher dem Bulkmetall als dem Silberoxid entsprechen. Erst eine quantitative Auswertung gibt allerdings genauen Aufschluß über die strukturellen Eigenschaften der Silber-Nanosäulen. Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Tabelle 4-3 zusammengefaßt.

Tab. 4-3: Zusammenfassung der ermittelten strukturellen Daten für die vermessenen Silberproben.

Probe	Kristallstruktur	Gitterkonstante / pm	KZ	$r_{\text{Ag-Ag}} / \text{pm}$	σ_j^2 / pm^2
Silberfolie	fcc	405.6	12	286.8	163
Silber-Nanodrähte (20 V - Membran)	fcc	407.0	12	287.8	92

Auch hier zeigt sich, daß sich die Nanodrähte im wesentlichen nicht vom Bulkmetall unterscheiden. Die Unterschiede bei der Gitterkonstanten und dem Atom-Atom-Abstand liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit. Lediglich der erneut deutlich niedrigere DEBYE-WALLER-Faktor läßt auf ein größeres Ausmaß an Kristallinität im Nanodraht schließen.

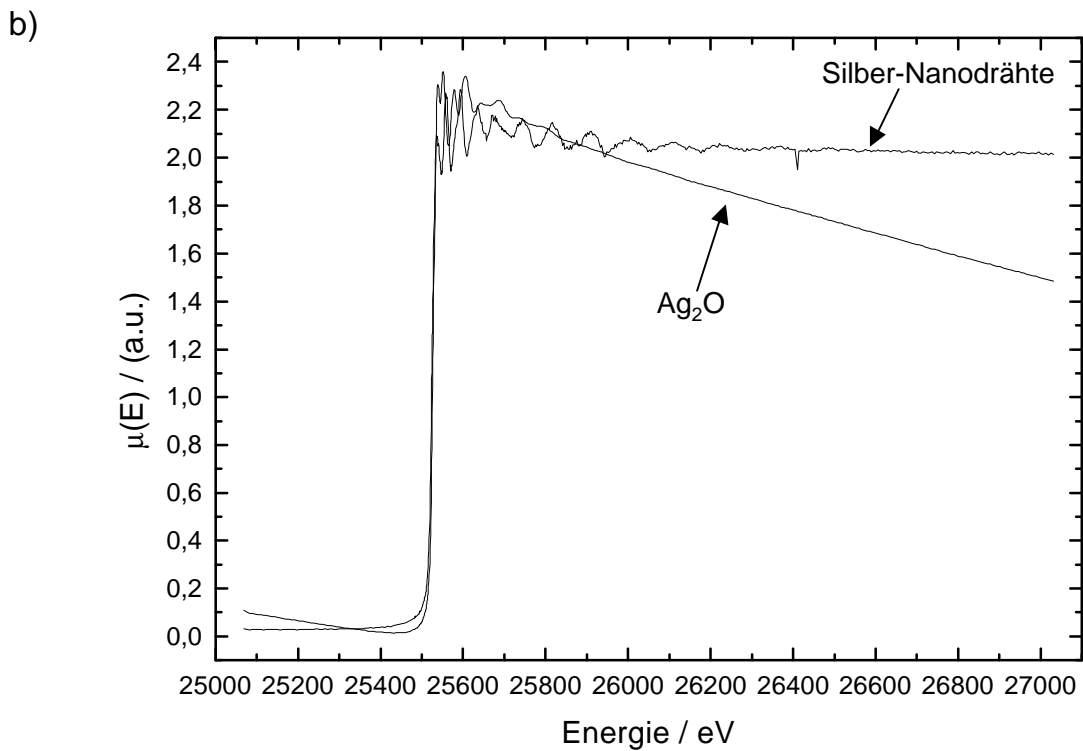
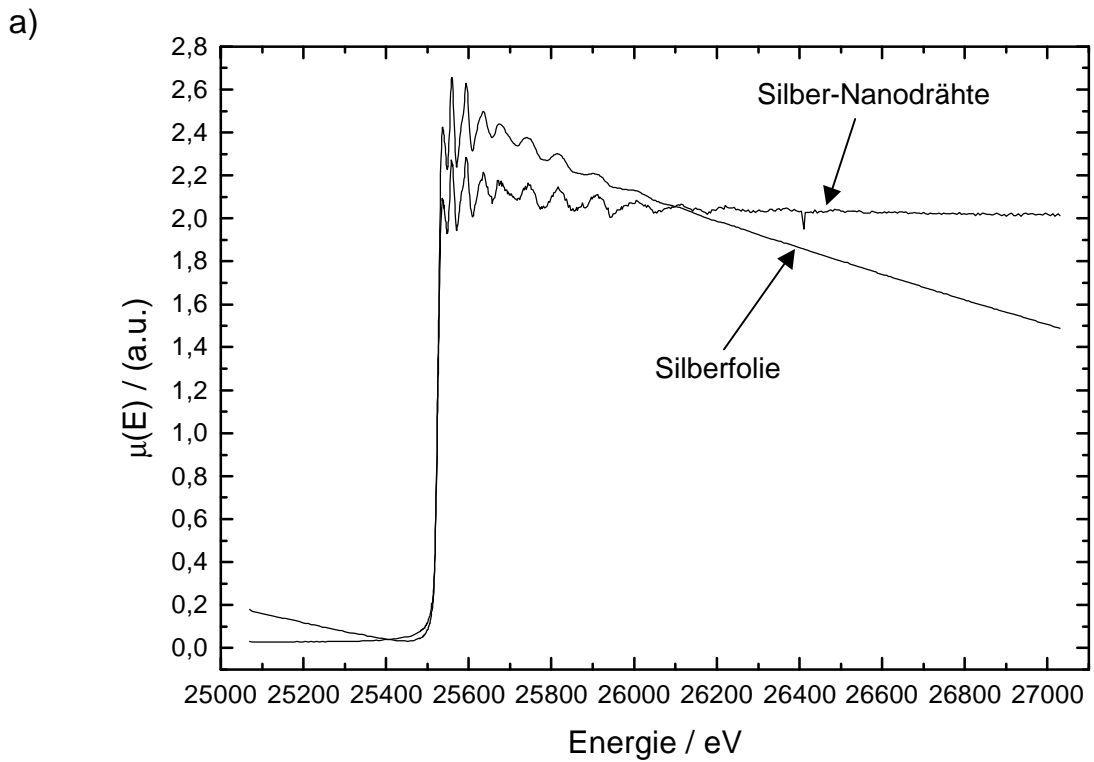


Abb. 4-6: Röntgenabsorptionsspektrum von Silber-Nanodrähten (20 V - Membran) im Vergleich zu a) einer Silberfolie und b) Ag_2O .

4.1.2.3 Eisengefüllte Proben

Im Falle des Eisens wurden Nanodrähte mit zwei verschiedenen Porendurchmessern (10- und 20 V - Membran) vermessen. Als Standards dienten eine Eisenfolie, Fe_2O_3 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Die Spektren der Eisen-Nanodrähte (20 V - Membran), der Eisenfolie und von Fe_2O_3 sind in Abbildung 4-7 gezeigt. Auch hier erkennt man im EXAFS-Bereich eine gute Übereinstimmung der Röntgenabsorptionsspektren der Nanodrähte und des Bulkmetalls. Im kantennahen XANES-Bereich, der Aussagen über die Oxidationsstufe zuläßt, sind jedoch geringe Abweichungen zu beobachten. Die Tatsache, daß sich die Spektren der Nanosäulen und von Fe_2O_3 signifikant unterscheiden, läßt jedoch den Schluß zu, daß es sich bei den Nanosäulen bezüglich ihrer strukturellen Daten eher um Bulkmetall als um eine oxidierte Spezies handelt. Um weiteren Aufschluß über die Oxidationsstufe zu gewinnen, werden die XANES-Bereiche der Nanodrähte mit denen von $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verglichen (Abb. 4-8). In beiden Fällen zeigt sich keine Übereinstimmung in der Feinstruktur der XANES-Bereiche. Ferner ist zu erkennen, daß die Lage der Absorptionskante des Metallsalzes $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ im Vergleich zu den Eisen-Nanodrähten zu höheren Energien verschoben ist. Auch dies ist ein Indiz dafür, daß sich das Eisen der Nanosäulen in einer geringeren Oxidationsstufe befindet.

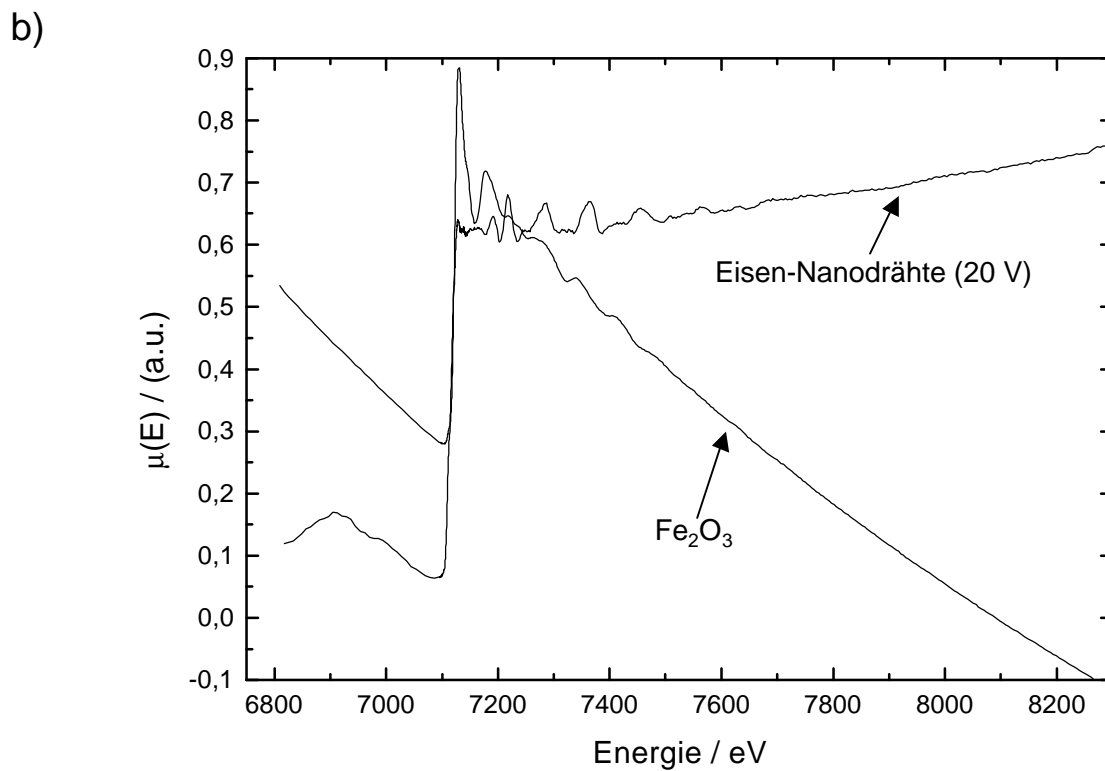
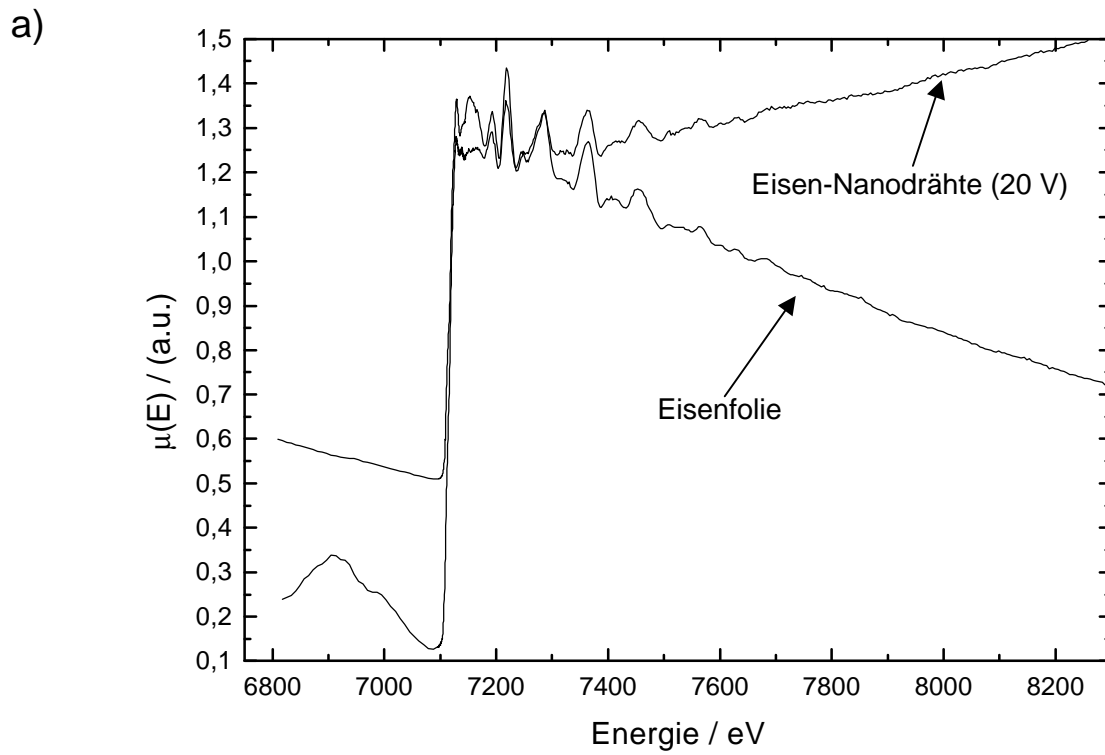


Abb. 4-7: Röntgenabsorptionsspektrum von Eisen-Nanodrähten (20 V - Membran) im Vergleich zu a) einer Eisenfolie und b) Fe_2O_3 .

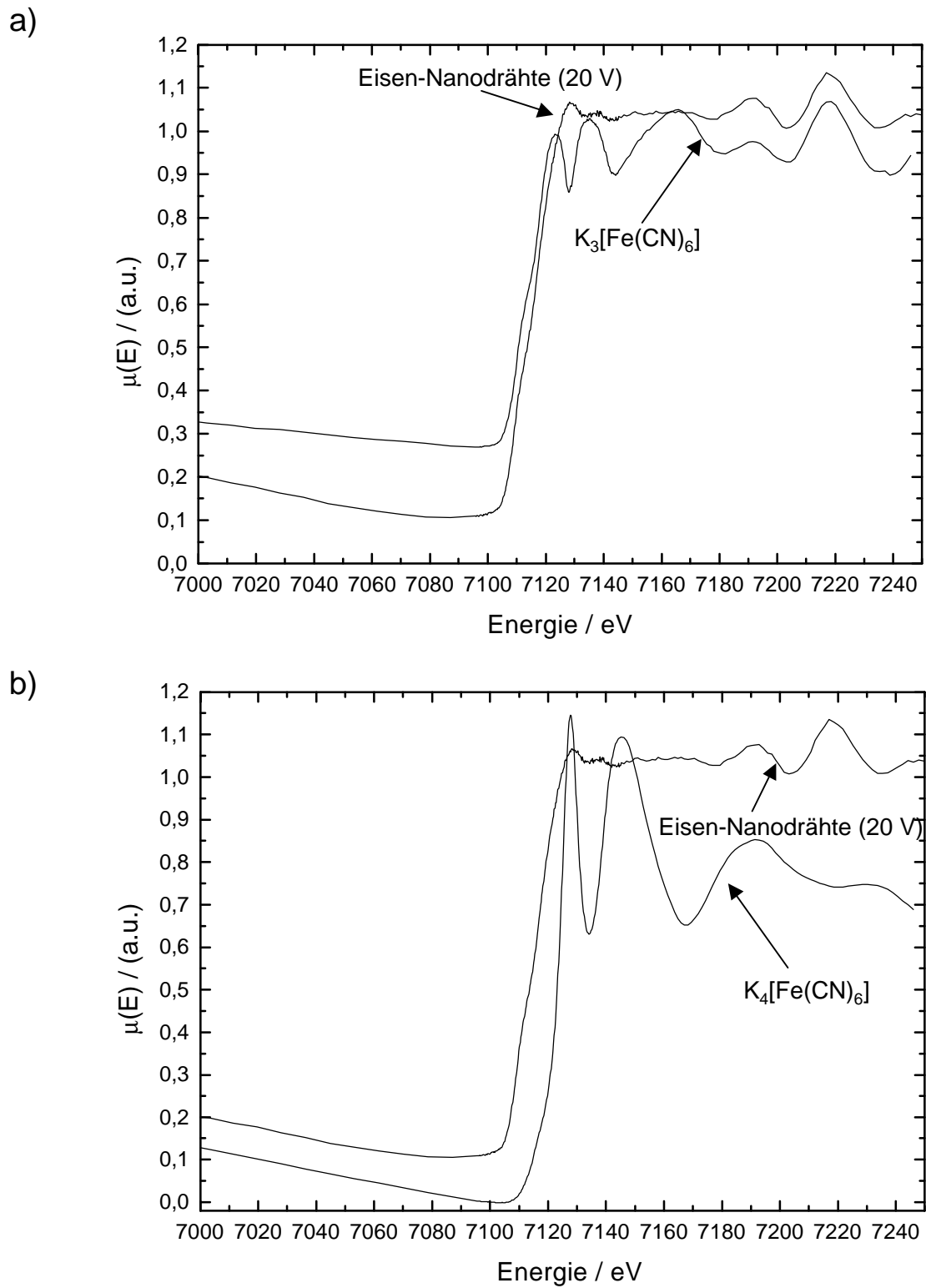


Abb. 4-8: XANES-Bereich des Röntgenabsorptionsspektrums von Eisen-Nanodrähten (20 V - Membran) im Vergleich zu a) $K_3[Fe(CN)_6]$ und b) $K_4[Fe(CN)_6]$.

Vergleicht man die XANES-Bereiche der Absorptionsspektren der Eisen-Nanodrähte und des Bulkmetalls (Abb. 4-9), so läßt sich feststellen, daß die Lage der Absorptionskante identisch ist und die Feinstrukturen der Spektren große Übereinstimmungen aufweisen. Geringe Abweichungen sind jedoch auch hier erkennbar, so daß man davon ausgehen kann, daß die Oxidationsstufe der Eisen-Nanosäulen nahe null, jedoch nicht gleich null ist. Genauerem Aufschluß über die Oxidationsstufe geben MÖßBAUER-spektroskopische Untersuchungen. Diese ergaben für Eisen-Nanodrähte in 20 V - Membranen einen Eisen(0)-Gehalt von 82 %. Der Rest des Eisens befindet sich in einer höheren Oxidationsstufe. Dieser Eisen(0)-Gehalt verändert sich auch im Laufe der Zeit nicht, so daß die Metalldrähte innerhalb der Poren vor weiterer Oxidation geschützt zu sein scheinen.

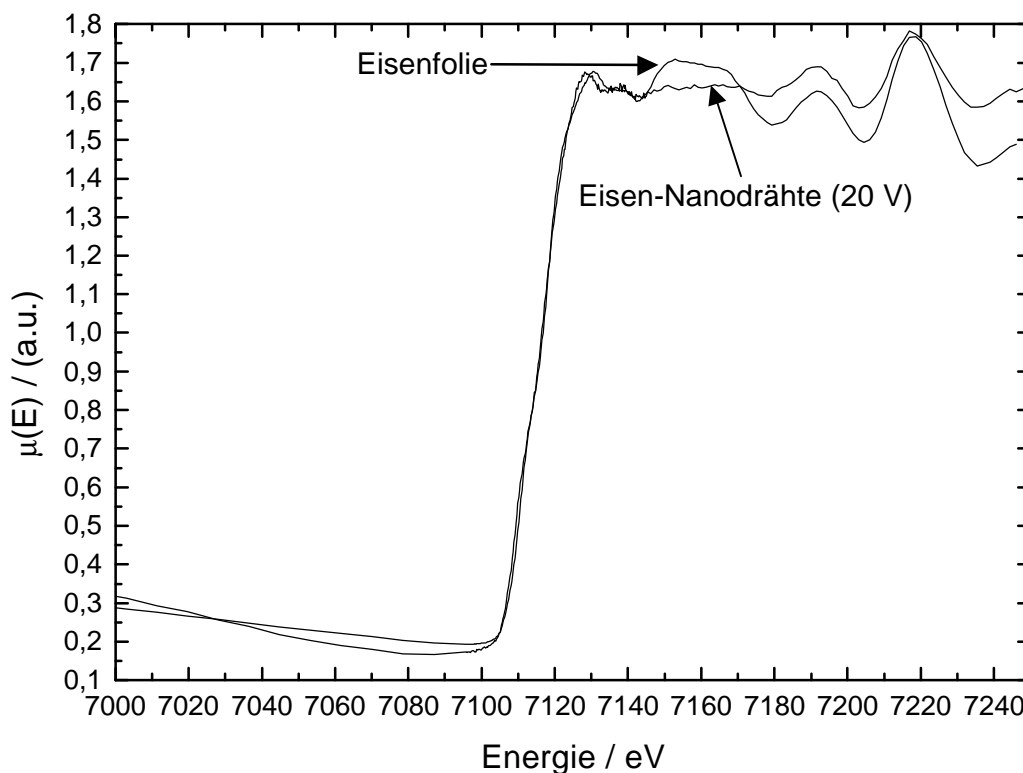


Abb. 4-9: XANES-Bereich des Röntgenabsorptionsspektrums von Eisen-Nanodrähten (20 V - Membran) im Vergleich zum Bulkmetall.

4.1 EXAFS-Spektroskopie

Tabelle 4-4 stellt die aus den EXAFS-Spektren ermittelten strukturellen Daten dar. Die Ergebnisse für die Eisen-Nanosäulen und für das Bulkmetall sind nahezu vollständig identisch. Auch der DEBYE-WALLER-Faktor befindet sich für alle Proben in derselben Größenordnung. Eine Abhängigkeit der Ergebnisse vom Porendurchmesser konnte nicht festgestellt werden, so daß allein aufgrund der strukturellen Daten davon ausgegangen werden muß, daß es sich bei den Eisen-Nanosäulen um Bulkmetall handelt.

Tab. 4-4: Zusammenfassung der ermittelten strukturellen Daten für die vermessenen Eisenproben.

Probe	Kristallstruktur	Gitterkonstante / pm	KZ	$r_{\text{Fe-Fe}}$ / pm	σ_j^2 / pm ²
Eisenfolie	bcc	285.7	8	247.4	50
Eisen-Nanodrähte (20 V - Membran)	bcc	285.6	8	247.3	60
Eisen-Nanodrähte (10 V - Membran)	bcc	285.7	8	247.4	70

4.1.2.4 Zusammenfassung

Durchweg alle vermessenen metallischen Nanosäulen weisen strukturelle Daten auf, die denen des jeweiligen Bulkmetalls entsprechen. Eine Abhängigkeit dieser Ergebnisse vom Porendurchmesser konnte nicht festgestellt werden. Ein Größenquantisierungseffekt ist also an dieser Stelle im Gegensatz zu ebenfalls vermessenen Goldclustern nicht zu ermitteln. Durch qualitative Analyse des XANES-Bereiches der Röntgenabsorptionsspektren sowie im Falle des Eisens durch ergänzende MÖßBAUER-spektroskopische Untersuchungen konnte festgestellt werden, daß sich sämtliche Metalle in einer niedrigen Oxidationsstufe, vermutlich der Oxidationsstufe null, befinden. Um genauere Aufschlüsse über die Oxidationsstufe zu gewinnen, müßte der XANES-Bereich quantitativ ausgewertet werden. Dies ist jedoch aufgrund der bislang unzureichenden theoretischen und mathematischen Grundlagen für diesen Bereich des Röntgenabsorptionsspektrums nicht möglich. MÖßBAUER-spektroskopische Untersuchungen an Eisen-Nanodrähten haben zudem ergeben, daß die Nanodrähte innerhalb der Poren vor Oxidation geschützt sind. Dies ist vor allen Dingen vor dem Hintergrund einer möglichen Anwendung als magnetischer Datenspeicher von großer Bedeutung.

4.2 *Magnetische Eigenschaften*

Das magnetische Verhalten von Materialien ist eng mit den jeweiligen elektronischen Eigenschaften verknüpft. Bei der Reduktion der Dimension und der lateralen Abmaße von Festkörpern können demnach neben veränderten elektronischen auch modifizierte magnetische Eigenschaften zu beobachten sein. Materialien, die im Bulk Ferromagnetismus zeigen, können im nanostrukturierten Bereich para- oder superparamagnetisches Verhalten aufweisen.

Eisen-, nickel- und cobaltgefüllte Membranen sollen hinsichtlich ihrer magnetischen Eigenschaften untersucht werden. Die Ergebnisse werden mit dem Bulkmaterial verglichen und bezüglich einer eventuellen Anwendung diskutiert. Die Porengeometrie und ihr Einfluß auf die magnetischen Eigenschaften werden ebenfalls diskutiert.

Die Untersuchung des magnetischen Verhaltens der oben beschriebenen Materialien erfolgt durch Aufnahme von Magnetisierungskurven mittels eines kommerziellen SQUID-Magnetometers (SQUID: Supraleitende Quanteninterferenz-Detektoren).

4.2.1 Theoretische Grundlagen [115 - 118]

Bei der Diskussion magnetischer Eigenschaften muß zwischen verschiedenen Magnetisierungsarten unterschieden werden. Eine erste, zunächst qualitative Unterscheidung kann aufgrund des Verhaltens der zu untersuchenden Materialien in einem inhomogenen Magnetfeld getroffen werden. Während diamagnetische Materialien aus dem Magnetfeld herausgedrängt werden, ihre Magnetisierung (magnetisches Moment pro Einheitsvolumen) also antiparallel zum äußeren Feld gerichtet ist, werden para-, ferro-, antiferro- und ferrimagnetische Materialien in unterschiedlichem Ausmaß in das Magnetfeld hineingezogen. Die Magnetisierung dieser Materialien ist also parallel zum äußeren Magnetfeld. Eine genauere Betrachtung der verschiedenen Magnetisierungsarten erfolgt über die Quantenmechanik (BOHR-VAN-LEEUVENSCHES Theorem).

4.2.1.1 Dia- und Paramagnetismus

Verantwortlich für das magnetische Moment freier Atome sind der Spin der Elektronen, der Bahndrehimpuls und die Änderung des Bahndrehimpulses bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes.

Bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes gehorcht die Bewegung der Elektronen der LENZschen Regel, das heißt es wird ein Strom erzeugt, der ein Magnetfeld hervorruft, das dem äußeren Magnetfeld entgegenwirkt. Diesen vom Bahnmoment stammenden diamagnetischen Beitrag zur Magnetisierung weisen sämtliche Materialien auf.

Häufig wird das diamagnetische Verhalten jedoch durch ein paramagnetisches Verhalten überlagert. Paramagnetismus hat die Existenz ungepaarter Elektronen beziehungsweise die Anregung ungepaarter Elektronenspins durch ein äußeres Magnetfeld zur Voraussetzung. Die Elektronenspins dieser ungepaarten Elektronen können sich bei Anlegen eines äußeren Magnetfeldes parallel zu diesem orientieren. Beiträge zum paramagnetischen Verhalten können sowohl vom Elektronenspin als auch vom Bahndrehimpuls stammen. In Materialien, die über partiell gefüllte Elektronenbänder verfügen, werden diese entsprechend der HUNDSchen Regeln mit Elektronen besetzt. Der Gesamtspin soll demnach maximal werden, das heißt die Bänder werden möglichst mit Elektronen besetzt, die über parallele Spins verfügen. Elektronen mit parallelem Spin können nach dem PAULI-Prinzip nur unterschiedliche Orbitale besetzen, das heißt sie nehmen räumlich unterschiedliche Bahnen ein und vermindern so ihre gegenseitige COULOMBSche Abstoßung. Der Unterschied zwischen antiparalleler und paralleler Spinorientierung wird durch die HEISENBERGSche Austauschenergie beschrieben, die somit eine direkte Konsequenz des PAULI-Prinzips darstellt. Ist die Austauschenergie negativ, so resultiert eine antiparallele Spineinstellung. Ist die Austauschenergie hingegen positiv, resultiert eine parallele Spineinstellung. Aufgrund thermischer Fluktuationen sind die magnetischen Momente paramagnetischer Festkörper in der Regel statistisch verteilt, so daß ohne Anlegen eines äußeren Magnetfeldes makroskopisch kein magnetisches Moment vorhanden ist.

4.2.1.2 Geordnete Spinstrukturen

In ferro-, antiferro- und ferrimagnetischen Festkörpern sind die Spinstrukturen über einen gewissen Temperaturbereich geordnet. Ferromagnetika sind dabei durch ein positives Austauschintegral gekennzeichnet, Antiferromagnetika durch ein negatives Austauschintegral und Ferrimagnetika durch das Auftreten positiver und negativer Austauschintegrale. Die Spinanordnung in ferromagnetischen Materialien ist also parallel (Abb. 4-10 a), während sich die Spins in Antiferromagnetika antiparallel zueinander orientieren (Abb. 4-10 b), so daß nach außen kein magnetisches Moment in Erscheinung tritt. Ferrimagnetische Materialien zeichnen sich durch das Auftreten zweier zueinander antiparallel orientierter, unterschiedlich stark magnetisierter Teilgitter aus (Abb. 4-10 c). Die magnetischen Momente innerhalb der Teilgitter sind parallel zueinander orientiert, lediglich die Teilgitter selbst ordnen sich antiparallel zueinander an, so daß ein vermindertes magnetisches Moment resultiert. Oberhalb einer stoffspezifischen CURIE- (Ferro- und Ferrimagnetismus) beziehungsweise NÉEL-Temperatur (Antiferromagnetismus) geht die geordnete Spinstruktur aufgrund thermischer Fluktuationen verloren. Die Materialien werden paramagnetisch.

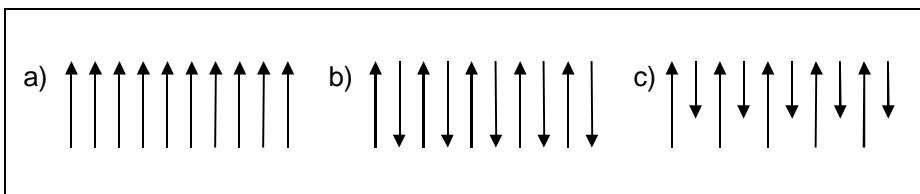


Abb. 4-10: Geordnete Spinstrukturen a) ferromagnetischer, b) antiferromagnetischer und c) ferrimagnetischer Materialien.

4.2.1.3 Ferromagnetismus

Im Folgenden wird hauptsächlich auf die dem Ferromagnetismus zugrundeliegenden Eigenschaften eingegangen, da sämtliche hier untersuchten Materialien im Bulkmaterial ferromagnetisches Verhalten zeigen. Für die theoretische Behandlung antiferro- und ferrimagnetischer Verbindungen sei auf die entsprechende Literatur [115 - 117] verwiesen.

Die theoretische Beschreibung ferromagnetischer Materialien ist äußerst komplex und hängt in der Hauptsache davon ab, ob die Elektronen in lokalisierter oder delokalisierter Form vorliegen. Während das Bändermodell die magnetischen Eigenschaften für delokalisierte Elektronen zumindest qualitativ gut zu beschreiben vermag, ist für den Fall lokalisierter Elektronen das HEISENBERG-Modell, das die magnetischen Momente einzelner Atome und die Kopplung dieser Momente mit denen benachbarter Atome betrachtet, zu bevorzugen. Die hier untersuchten Metalle Eisen, Nickel und Cobalt weisen allesamt 3d-Elektronen auf, die weder als vollständig delokalisiert noch als komplett lokalisiert beschrieben werden können. Dies erschwert die Beschreibung ihrer magnetischen Eigenschaften beträchtlich. Ferner ist beim Übergang zu nanostrukturierten Materialien zu berücksichtigen, daß die kontinuierliche elektronische Bandstruktur des Bulkmetalls bei der Miniaturisierung verloren gehen kann, so daß eine vollständige theoretische Beschreibung der dem Ferromagnetismus zugrundeliegenden Prinzipien hier nicht vorgenommen werden kann.

Da die COULOMB-Wechselwirkung der (lokalisierten) Elektronen in Atomen verringert wird, wenn zumindest ein Teil der Quantenzustände in einem Festkörper von nur je einem Elektron besetzt wird, sollten alle Metalle für den Fall lokalisierter Elektronen prinzipiell ferromagnetisches Verhalten aufweisen. Beim Übergang zu delokalisierten Elektronen müssen jedoch gegebenenfalls einige Elektronen innerhalb eines Teilbandes für (+)- oder (-)-Spins in höhere Energieniveaus angeregt werden. Die daraus resultierende Zunahme an kinetischer Energie wirkt der Austauschenergie entgegen, so daß die Differenz zwischen kinetischer und Austauschenergie über die Art der Magnetisierung entscheidet. Die zur Anregung der Elektronen benötigte Energie hängt von der elektronischen Zustandsdichte des betrachteten Materials in Höhe des FERMI-Niveaus ab. Abbildung 4-11 zeigt eine schematische Darstellung der elektronischen Zustands-

dichte für überlappende d- und s-Bänder. Die Besetzung der Zustände für Nickel ist exemplarisch durch den schraffierten Bereich angedeutet. Ferner sind die FERMI-Niveaus für Kupfer, Nickel, Cobalt und Eisen eingezeichnet. Während Nickel und Cobalt über hohe und Eisen über mäßige Zustandsdichten in Höhe des FERMI-Niveaus verfügen, ist die Zustandsdichte für Kupfer ausgesprochen gering, so daß für eine Anregung von Elektronen in höhere Niveaus vergleichsweise hohe Energien aufgewendet werden müßten.

Neben einem positiven und möglichst großen Austauschintegral ist also die Zustandsdichte in Höhe des FERMI-Niveaus für das Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften ausschlaggebend. Für eine gegebene Atomart hängt die Zustandsdichte vom Abstand der Atome im Festkörper ab. Ist der Abstand der Atome zu groß, liegen nur geringe COULOMBSche Abstoßungskräfte vor. Die Tendenz der Elektronen, ihren Abstand weiter zu verringern, ist also gering. Das Austauschintegral und die Tendenz, geordnete Spinstrukturen auszubilden, sind somit ebenfalls gering. Je niedriger der Abstand der Atome im Gitter hingegen ist, desto größer ist die Aufspaltung der Energieniveaus. Dies führt zu einer geringen Zustandsdichte und somit ebenfalls nicht zur Ausbildung ferromagnetischer Eigenschaften. Für die Ausbildung ferromagnetischen Verhaltens steht also lediglich ein geringer Bereich angemessener Atom-Atom-Abstände zur Verfügung. Dies kann vor allen Dingen dann von Interesse sein, wenn sich Atom-Atom-Abstände und Zustandsdichten durch den Übergang vom Festkörper zu nanostrukturierten Materialien verändern.

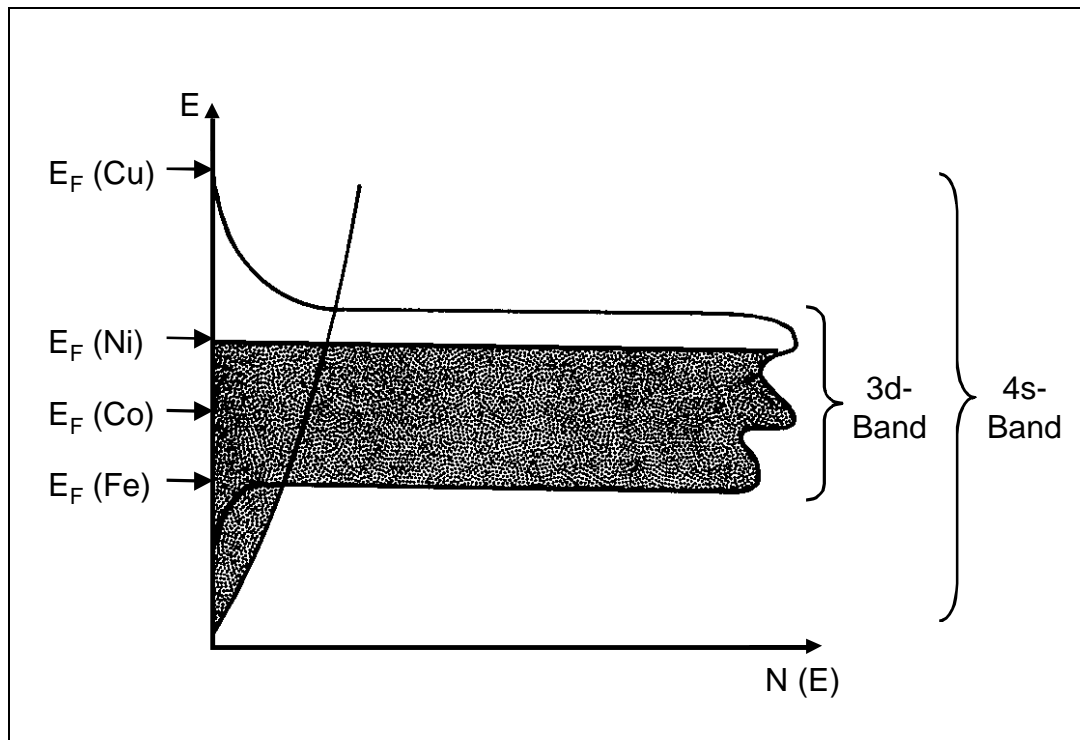


Abb. 4-11: Schematische Darstellung der elektronischen Zustandsdichte für 4s- und 3d-Bänder und der FERMI-Energien für Kupfer, Nickel, Cobalt und Eisen.

Den Zusammenhang zwischen der Austauschenergie und dem Quotienten aus Atomabstand (also letztlich der Gitterkonstanten) und dem Radius der unabgeschlossenen Schale stellt die sogenannte BETHE-SLATER-Kurve (s. Abb. 4-12) dar. Sowohl Chrom als auch Mangan weisen negative Austauschenergien auf und sind daher nicht ferromagnetisch. Durch Aufweitung des Gitters zum Beispiel durch Einbau von Fremdatomen kann der Atom-Atom-Abstand jedoch vergrößert werden und die entsprechenden Verbindungen (z. B. Cu_2MnAl oder Cu_2MnSn) werden ferromagnetisch. Abbildung 4-12 suggeriert ferner, daß aufgrund der entsprechenden Austauschenergien die CURIE-Temperaturen T_C der Metalle Eisen, Cobalt und Nickel in der Reihenfolge $\text{Ni} < \text{Fe} < \text{Co}$ steigen müßten. Dieses Verhalten kann tatsächlich beobachtet werden ($T_C(\text{Ni}) = 631 \text{ K}$, $T_C(\text{Fe}) = 1043 \text{ K}$, $T_C(\text{Co}) = 1404 \text{ K}$ [115]).

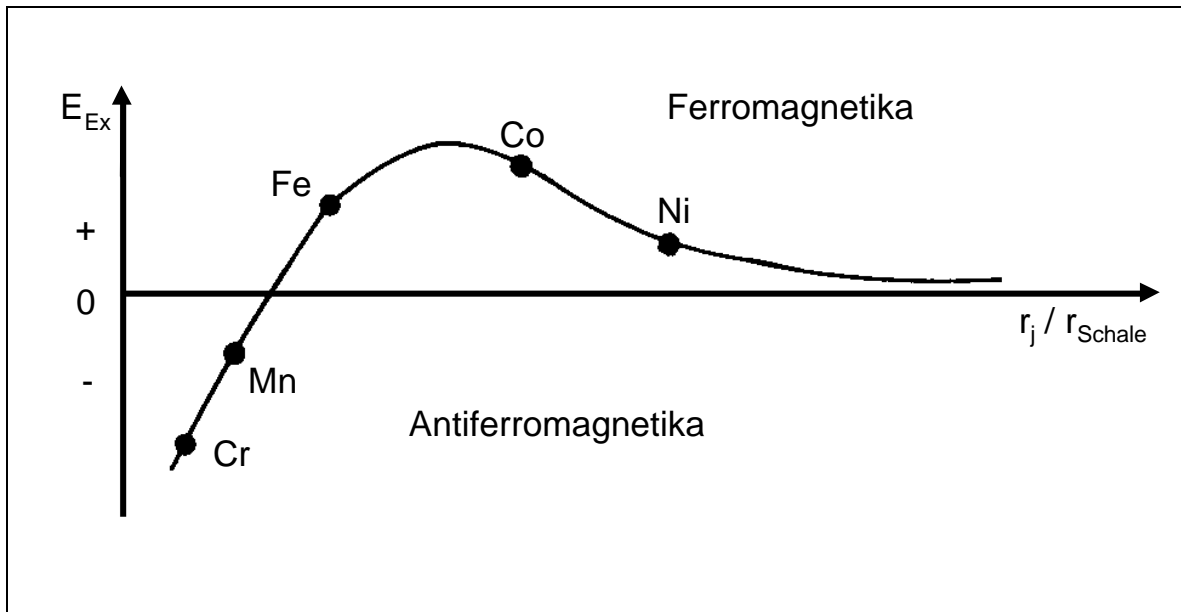


Abb. 4-12: Austauschenergie als Funktion des Quotienten aus Atom-Atom-Abstand und dem Radius der ungefüllten Schale (BETHE-SLATER-Kurve) [115].

Durch die Austauschenergie werden die Teilbänder für (+)- und (-)-Spin gegeneinander verschoben, es können somit Elektronen von einem Teilband in das andere übertreten. Vergleicht man die Verschiebung der Teilbänder in Nickel und Eisen (Abb. 4-13), so fällt auf, daß das FERMI-Niveau für Eisen durch beide Teilbänder verläuft, während das (+)- oder (\uparrow)-Teilband¹ im Nickel komplett unterhalb des FERMI-Niveaus liegt. Da sich in nanostrukturierten Materialien die elektronische Zustandsdichte verändert, ist es denkbar, daß sich auch die magnetischen Eigenschaften der Materialien unter Umständen in unterschiedlichem Ausmaß ändern können.

Ferner ist, wie eingangs erwähnt, beim Übergang vom Festkörper zu nanostrukturierten Materialien der unter Umständen zu verzeichnende Verlust der kontinuierlichen elektronischen Bandstruktur zu berücksichtigen. In diesem Fall müssen zur Erklärung ferromagnetischer Eigenschaften im HEISENBERG-Modell die magnetischen Momente einzelner Atome betrachtet werden. Diese magnetischen Momente werden durch den Spin beziehungsweise den Bahndrehimpuls der Elektronen hervorgerufen. Die Momente einzelner Atome können dabei mit denen

¹ Die Begriffe (+)-, () - und Spin-Up-Teilband sowie (-)-, () - und Spin-Down-Teilband sind Synonyme, die gleichberechtigt verwendet werden können.

benachbarter Atome koppeln und somit ebenfalls eine ferromagnetische Spinorientierung hervorrufen. Weder das Bändermodell noch das HEISENBERG-Modell vermag jedoch sämtliche Eigenschaften ferromagnetischer Materialien vollständig zu erklären, so daß beide lediglich als qualitative Beschreibung makroskopischer beziehungsweise mikroskopischer Ferromagnetika zu verstehen sind.

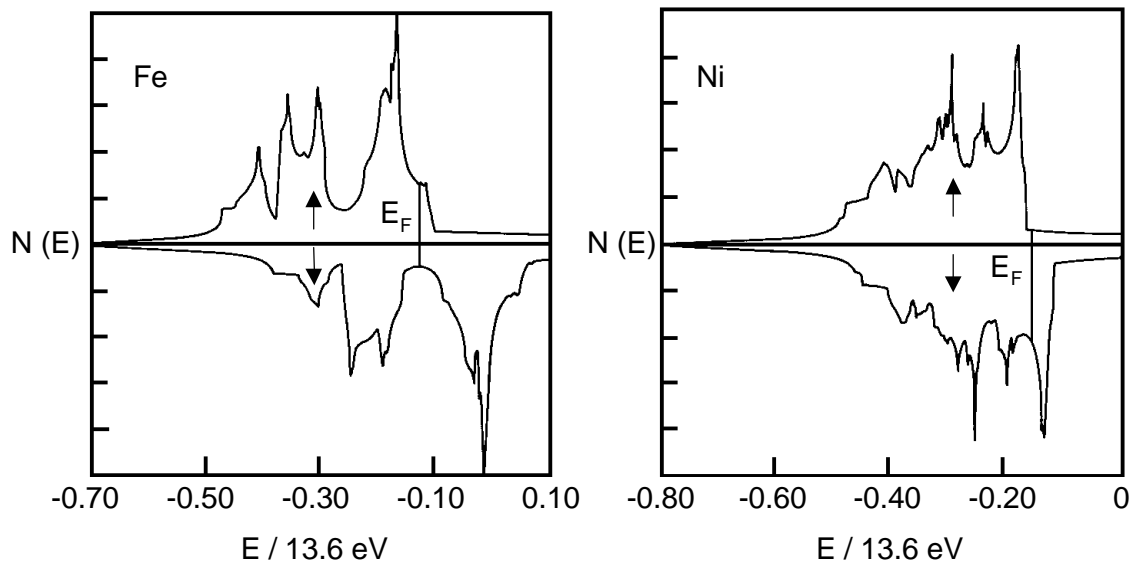


Abb 4-13: Elektronische Zustandsdichte für Eisen (links) und Nickel (rechts) [116].

Ferromagnetische Materialien lassen sich durch Anlegen eines magnetischen Wechselfeldes mit abnehmender Amplitude entmagnetisieren. In diesem entmagnetisierten Zustand existieren im Bulkmaterial verschiedene Domänen, die unterschiedlich zueinander ausgerichtete Magnetisierungen aufweisen können. Innerhalb einer Domäne ist die Magnetisierung hingegen lokal gesättigt, das heißt die magnetischen Momente sind parallel zueinander ausgerichtet. Die Ausbildung von Domänenstrukturen läßt sich durch eine Verminderung der Streufeldenergie erklären (s. Abb. 4-14). Verfügt das Material über nur eine Domäne (Abb. 4-14 a), so existiert außerhalb dieser Domäne ein großes externes magnetisches Feld, die Streufeldenergie ist groß. Durch Aufteilung in zwei Domänen (Abb. 4-14 b) kann die Streufeldenergie bereits signifikant gesenkt werden. Bei weiterer Aufteilung kann letztlich eine streufeldfreie Anordnung erzielt werden (Abb. 4-14 c).

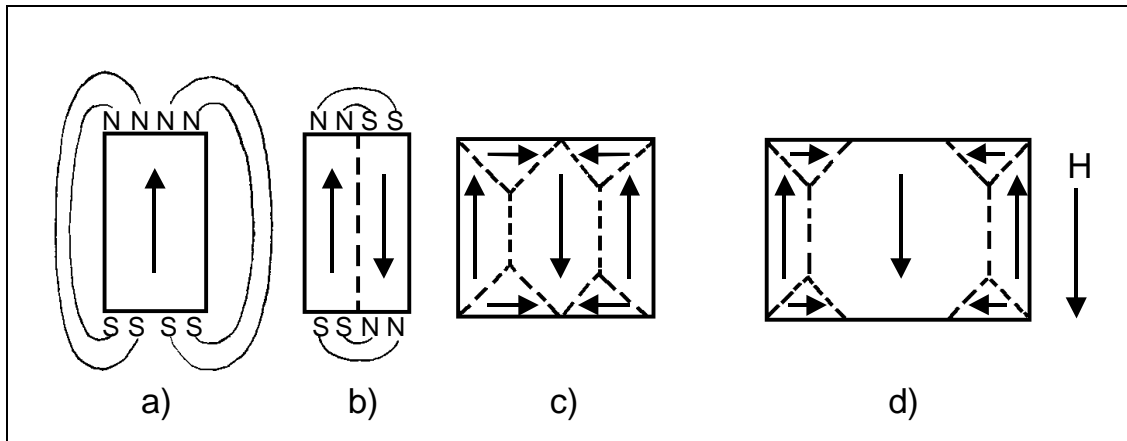


Abb. 4-14: Minimierung der Streufeldenergie durch Domänenbildung [115].

Die Verminderung der Streufeldenergie wirkt jedoch der Austauschenergie entgegen. Aus diesem Grund ist der Übergang zwischen zwei unterschiedlich magnetisierten Domänen nicht sprunghaft, sondern verläuft stetig innerhalb einer sogenannten Bereichs- oder Domänenwand² (s. Abb. 4-15). Der Durchmesser der Domänenwand ist materialspezifisch und liegt für Eisen, Cobalt und Nickel in der Größenordnung von 10 - 20 nm [119]. Liegt der Partikeldurchmesser im Bereich dieses kritischen Wertes, werden bevorzugt Einbereichsteilchen, also Teilchen, die lediglich eine einzelne Domäne umfassen, gebildet. Diese Einbereichsteilchen sind von besonderem akademischen und kommerziellen Interesse, da sie ein Medium zur Erzeugung extrem hoher Speicherdichten in magnetischen Datenspeichern darstellen.

² In makroskopischen Festkörpern handelt es sich dabei in der Regel um sogenannte BLOCH-Wände, die beim Übergang zu nanostrukturierten Materialien in NÉEL-Wände übergehen. Während die magnetischen Momente auf beiden Seiten einer BLOCH-Wand parallel beziehungsweise antiparallel zur Wand orientiert sind, sind sie in direkter Nachbarschaft zur NÉEL-Wand senkrecht zu dieser ausgerichtet. Dies führt zu einer Verminderung der in BLOCH-Wänden auftretenden Oberflächenladungen. Diese Oberflächenladungen können zur Ummagnetisierung benachbarter Bereiche führen. Aufgrund der geringen Reichweite dieses Streufeldes wird die Spinstruktur in makroskopischen Festkörpern dadurch jedoch nicht beeinflusst. In mikroskopischen Materialien ist eine Minimierung der Oberflächladungen jedoch erforderlich. Dies wird durch eine senkrechte Ausrichtung der Momente in den NÉEL-Wänden gewährleistet, die jedoch im Gegenzug zu einer Erhöhung der magnetischen Volumenladungen führt.

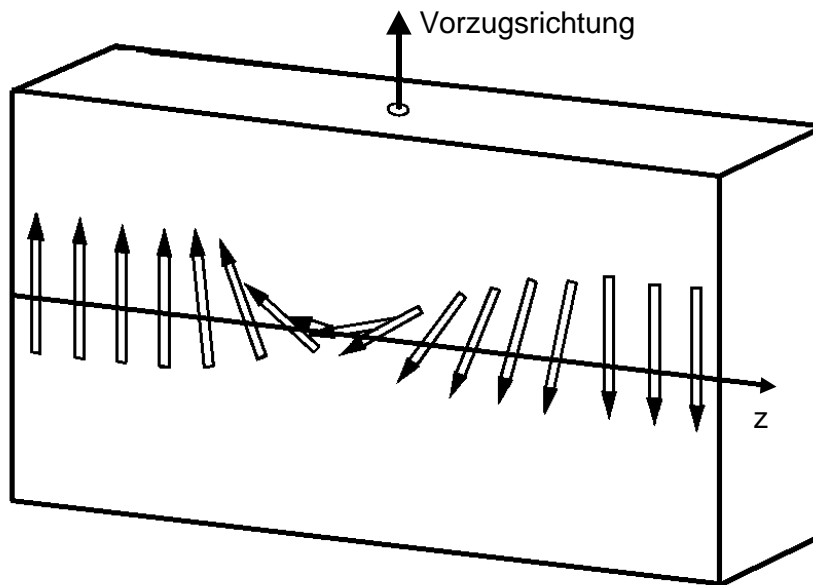


Abb. 4-15: Übergang zwischen zwei unterschiedlich magnetisierten Domänen (BLOCH-Wand) [116].

Setzt man ein zuvor entmagnetisiertes ferromagnetisches Material einem äußeren Magnetfeld aus, so sind die magnetischen Momente innerhalb des Festkörpers bestrebt, sich gemäß des äußeren Feldes auszurichten. Dies geht mit einer Zunahme der Magnetisierung mit steigendem äußeren Magnetfeld einher (s. Abb. 4-16). Sind alle magnetischen Momente ausgerichtet, bleibt die Magnetisierung auch bei weiterer Erhöhung des äußeren Magnetfeldes nahezu konstant. Die hier erreichte Magnetisierung wird Sättigungsmagnetisierung M_s genannt. Der Wert für M_s ist für ein gegebenes Material temperaturabhängig. Auch bei Anlegen eines großen äußeren Magnetfeldes können Elektronen aufgrund thermischer Anregungen vom (\uparrow)-Teilband in das (\downarrow)-Teilband gelangen. Ferner führen die Spinmomente eine Präzession um die durch das Magnetfeld hervorgerufene Vorzugsrichtung durch. Wird das äußere Magnetfeld nach Erreichen der Sättigungsmagnetisierung wieder auf null reduziert, erreicht die Magnetisierung einen konstanten, von null verschiedenen Wert. Dieser Wert wird Remanenzmagnetisierung M_r genannt. Erst durch Anlegen eines entsprechenden Gegenfeldes kann die Magnetisierung wieder auf null gesenkt werden. Dieses Umagnetisierungsfeld wird durch die Koerzitivfeldstärke H_c beschrieben. Erhöht

man das Gegenfeld weiter, wird schließlich wieder eine Sättigungsmagnetisierung - dieses Mal mit umgekehrter Ausrichtung der magnetischen Momente - erreicht. Ein vollständiger Zyklus durch positive und negative magnetische Feldstärken wird Hystereseschleife genannt. Mit Hilfe solcher Hystereseschleifen lassen sich Ferromagnetika gut charakterisieren.

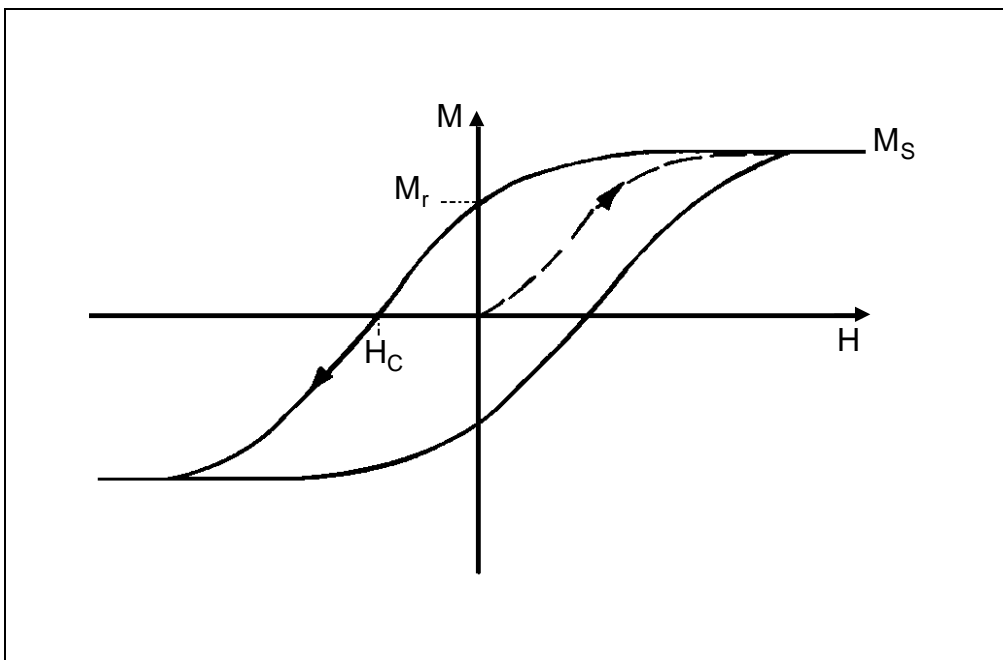


Abb. 4-16: Hysteresekurve für ferromagnetische Materialien (gestrichelt: Neukurve für zuvor entmagnetisierte Proben) [115].

Ist die Fläche innerhalb der Hystereseschleife groß, liegen also große Werte für M_r und H_C vor, spricht man von harten magnetischen Materialien. Diese finden als Permanentmagnete zum Beispiel in Lautsprechern Verwendung. Weiche magnetische Materialien zeichnen sich hingegen durch geringe Werte für M_r und H_C aus. Sie werden zur Formung des magnetischen Flusses zum Beispiel in Transformatoren, Generatoren, Sensoren und Motoren eingesetzt. Generell finden sie überall dort Verwendung, wo geringe Hystereseverluste pro Zyklus erwünscht sind.

Zur magnetischen Datenspeicherung werden - wie oben erwähnt - vor allen Dingen Einbereichsteilchen eingesetzt. Betrachtet man die Hysteresekurve eines Einbereichsteilchens, so findet man eine rechteckige Struktur (s. Abb. 4-17), das heißt die magnetischen Momente richten sich entweder parallel („0“) oder

antiparallel („1“) zu einer Vorzugsachse aus. Eine rechteckige Struktur der Hystereseschleife ist gleichbedeutend mit einem minimalen Verlust an Information, da bei Abweichung vom rechteckigen Verlauf Information durch die Ummagnetisierung einzelner Momente verloren geht. Beschrieben wird der Verlauf der Hystereseurve häufig durch das Verhältnis zwischen Remanenzmagnetisierung und Sättigungsmagnetisierung M_r / M_s . Bei einem rechteckigen Verlauf der Hystereseurve ist dieses Verhältnis gleich eins. Um Datenverluste zu vermeiden, sollte die Ummagnetisierungsfeldstärke ferner deutlich über dem Wert magnetischer Störfelder liegen. Da herkömmliche Schreib- und Leseköpfe Streufelder von ca. 0.1 T erzeugen, sollte die Ummagnetisierungsfeldstärke diesen Wert jedoch auch nicht übersteigen.

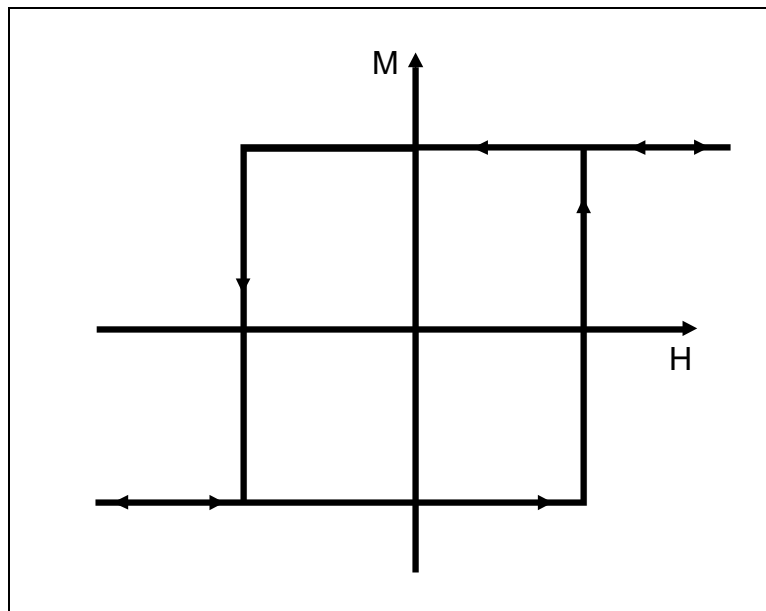


Abb. 4-17: Hystereseurve eines Eindomänenteilchens [116].

Der Magnetisierungsprozeß im Bulkmaterial, also in einem Vieldomänenteilchen, unterscheidet sich grundlegend von demjenigen in einem Eindomänenteilchen. Im Bulkmaterial werden bei niedrigen Feldstärken die Domänenwände zunächst derart verschoben, daß solche Domänen, die günstig zum äußeren Feld orientiert sind, auf Kosten der ungünstig orientierten Bereiche wachsen. Die Wandverschiebung ist beendet, wenn entweder alle Domänenwände beseitigt oder alle Wandnormalen parallel zum äußeren Feld orientiert sind. Die weitere

Magnetisierung kommt dann durch reversible Drehprozesse der magnetischen Momente zustande.

Für Eindomänenteilchen wurden am Beispiel unendlich ausgedehnter Zylinder, die über einen Durchmesser verfügen, der im Bereich des Domänenwand-Durchmessers liegt, drei unterschiedliche Ummagnetisierungsmechanismen postuliert [120, 121], eine homogene Rotation der magnetischen Momente (Abb. 4-18 a), eine inhomogene Rotation (Curling) (Abb. 4-18 b) und ein Buckling genannter Prozeß (Abb. 4-18 c). FREI, SHTRIKMAN und TREVES [120, 121] berechneten, daß für Teilchendurchmesser, die deutlich kleiner sind als der Domänenwand-Durchmesser im Bulkmaterial, die Ummagnetisierung durch eine homogene Rotation der magnetischen Momente bestimmt wird. In Teilchen, die größer sind als dieser kritische Durchmesser, in denen sich jedoch noch keine Domänenwände ausbilden konnten, ist der Curlingprozeß dominierend, während für Teilchendurchmesser, die in etwa dem erwähnten kritischen Wert entsprechen, der Bucklingprozeß energetisch bevorzugt ist. Der Curlingprozeß für große Eindomänenteilchen konnte experimentell zum Beispiel durch LODDER und CHENG-ZHAN [49], durch WERNSDORFER et al. [122] oder durch FERRÉ et al. [30] nachgewiesen werden. Der Nachweis der homogenen Rotation sowie des Bucklingprozesses scheiterte bislang an der Verfügbarkeit entsprechend kleiner magnetischer Strukturen.

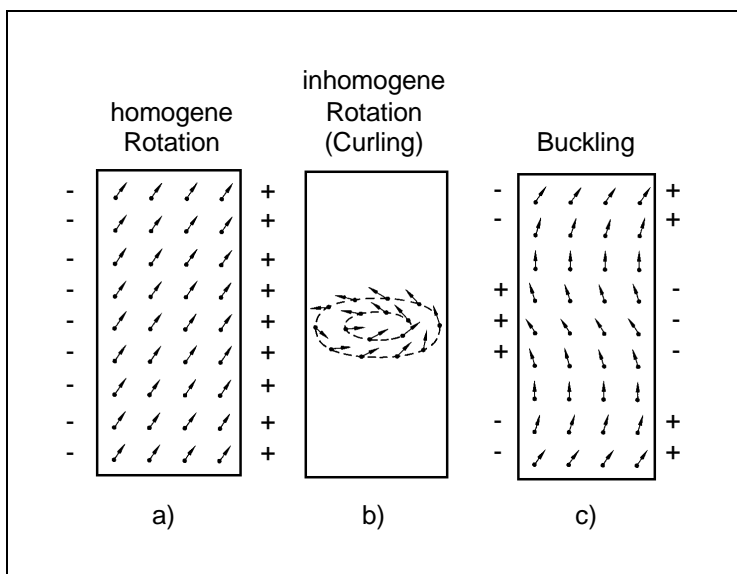


Abb. 4-18: Schematische Darstellung der verschiedenen Ummagnetisierungsmechanismen in Eindomänenteilchen [120].

Der Magnetisierungsprozeß ist in der Regel anisotrop, also abhängig von der Richtung des angelegten Magnetfeldes. Man unterscheidet Richtungen leichter und schwerer Magnetisierung. Häufig fallen die leichten Magnetisierungsrichtungen mit bestimmten kristallographischen Achsen zusammen. In diesem Fall spricht man von magnetokristalliner Anisotropie oder magnetischer Kristallanisotropie. Im hexagonalen Cobalt ist beispielsweise die hexagonale Achse eine Richtung leichter Magnetisierung. Im kubischen Eisen hingegen liegen die leichten Richtungen parallel zu den $\langle 110 \rangle$ -Würfelkanten, während im ebenfalls kubischen Nickel die Würfelraumdiagonalen Richtungen leichter Magnetisierung darstellen. Die magnetokristalline Anisotropie ist auf eine Spin-Bahn-Kopplungsenergie zurückzuführen (s. Abb. 4-19). Werden die über die Austauschenergie gekoppelten Spins gedreht, üben diese aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung ein Drehmoment auf die Bahnmomente aus. Bei anisotropen Ladungsverteilungen wie in p- oder d-Orbitalen führt dies zu einer Änderung der Überlappung der Orbitale. Somit wird die gesamte Kristallenergie verändert.

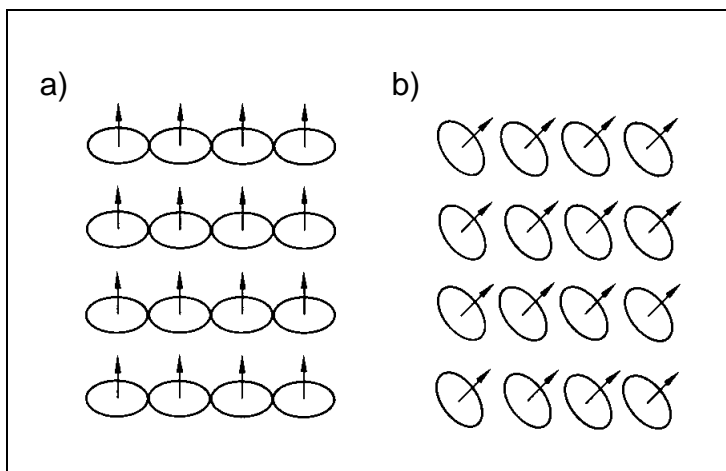


Abb. 4-19: Änderung der Überlappung anisotroper Orbitale als Erklärung für die magnetokristalline Anisotropie [116].

Neben der magnetokristallinen Anisotropie kann es zu sogenannten Magnetostriktionen kommen. Treten in einem Kristall elastische Spannungen auf, kann sich die Magnetisierung im Falle positiver Magnetostriktion (Eisen) parallel zur Zugspannungsachse und im Falle negativer Magnetostriktion (Nickel) parallel zur Druckspannungsachse ausrichten, um so den äußeren Zwang zu vermindern. Auch hier ist die Anisotropie auf eine effektive Spin-Bahn-Kopplung zurückzuführen.

Letztlich können Anisotropieeffekte durch die Geometrie der untersuchten Probe gesteuert werden. Werden geometrisch anisotrope Materialien erzeugt, so ist mit einer Anisotropie ihrer magnetischen Eigenschaften zu rechnen.

Die Magnetisierungskurven magnetisch anisotroper Materialien zeigen nur bei paralleler beziehungsweise antiparalleler Ausrichtung des äußeren Magnetfeldes relativ zur leichten Richtung den in den Abbildungen 4-16 und 4-17 skizzierten Verlauf. Ist das Magnetfeld senkrecht zur leichten Richtung orientiert, beobachtet man eine hysteresefreie Magnetisierungskurve (Abb. 4-20). In diesem Fall führen die magnetischen Momente reversible Rotationsprozesse aus.

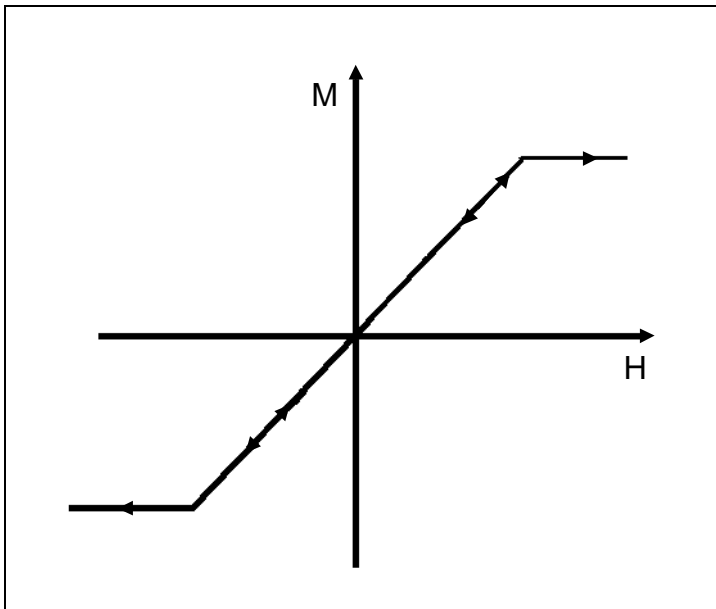


Abb. 4-20: Magnetisierungskurve für Eindomänenteilchen bei senkrechter Orientierung des Magnetfeldes relativ zur leichten Richtung [116].

Anhand der Magnetisierungskurven eisen-, nickel- und cobaltgefüllter Aluminiumoxidmembranen werden im Folgenden die magnetischen Eigenschaften dieser nanostrukturierten Ferromagnetika diskutiert. Ferner werden die oben angesprochenen Ummagnetisierungsprozesse untersucht. Dabei können erstmals Strukturen mit Durchmessern, die unterhalb der erwähnten kritischen Werte liegen, analysiert werden. Auf unterschiedliche Anisotropieeffekte wird ebenfalls hingewiesen.

4.2.2 Eisen- und nickelgefüllte Aluminiumoxidmembranen

Wie in Kapitel 4.2.1.3 beschrieben, hängen die magnetischen Eigenschaften eines gegebenen Elementes einerseits von der elektronischen Zustandsdichte in Höhe des FERMI-Niveaus und andererseits vom Atom-Atom-Abstand im Gitter ab. Bei der Miniaturisierung eines Festkörpers können sich beide Eigenschaften verändern, so daß mit modifizierten magnetischen Eigenschaften zu rechnen sein muß. EXAFS-Untersuchungen an eisengefüllten Aluminiumoxidmembranen haben gezeigt, daß sich das Eisen innerhalb der Poren zu einem Großteil in der Oxidationsstufe null befindet und daß ferner die Atom-Atom-Abstände denen des Bulkmetalls gleichen (vgl. Kapitel 4.1.2.3). Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß sich das Eisen innerhalb der Membran ferromagnetisch verhält. Diese Vermutung wird durch MÖßBAUER-spektroskopische Untersuchungen gestärkt.

Ferromagnetische Materialien in Aluminiumoxidmembranen mit Porendurchmessern, die deutlich über dem kritischen Wert der Domänenwanddicke liegen, sind gut untersucht [30, 33, 45 - 47, 50 - 53, 122 - 127]. In dieser Arbeit werden erstmalig auch Porendurchmesser und somit Säulendurchmesser, die kleiner als die Domänenwanddicke sind, untersucht und hinsichtlich ihres Ummagnetisierungsmechanismus analysiert.

Abbildung 4-21 zeigt Magnetisierungskurven eisen- und nickelgefüllter 10 V - Membranen ($T = 5 \text{ K}$). Dabei wurde das Magnetfeld jeweils parallel und senkrecht zu den Poren angelegt. Die Magnetisierung der Proben ist hier gegen die magnetische Induktion B , nicht wie in Kapitel 4.2.1.3 gegen die magnetische Feldstärke H aufgetragen. Der Zusammenhang zwischen B und H ist durch Gleichung 4-6 gegeben:

$$B = \mu_0 \mu_r H \quad (4-6).$$

μ_0 ist die magnetische Feldkonstante (Induktionskonstante), μ_r die Permeabilitätszahl. Der Koerzitivfeldstärke H_C entspricht in diesem Fall die Flußdichte B_C .

Es ist für beide Metalle deutlich ferromagnetisches Verhalten zu erkennen. Ferner fällt eine ausgeprägte Anisotropie auf. Liegt das Magnetfeld parallel zu den Metallsäulen an, erhält man nahezu rechteckige Hysteresekurven. Bei senkrechter Ausrichtung findet man hingegen einen beinahe hysteresefreien Verlauf. Die Porengeometrie steuert somit die Ausrichtung der magnetischen Momente. Diese geometrische Anisotropie überwiegt die bei Nickel und Eisen nur gering ausgeprägte magnetokristalline Anisotropie deutlich. Die magnetokristalline Anisotropie kann neben einer eventuell nicht absolut senkrechten Ausrichtung des Magnetfeldes relativ zu den Poren jedoch für die leichte Hysterese im Fall der senkrechten Messungen verantwortlich gemacht werden. Die eventuell unzureichende Ausrichtung des Magnetfeldes ist dabei weniger auf apparative Mängel, sondern vielmehr auf die nicht absolut perfekte Geometrie der Poren und somit der Metalldrähte zurückzuführen.

Das Verhältnis der Remanenzmagnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung M_r / M_s , das wie in Kapitel 4.2.1.3 beschrieben den Verlauf der Hystereseurve beschreibt, liegt bei Zimmertemperatur für alle vermessenen eisen- und nickelgefüllten Membranen bei etwa 0.8 - 0.9, wenn das Magnetfeld parallel zu den Poren orientiert ist. Dies entspricht einem nahezu rechteckigen Verlauf der Hystereseurve, so daß vor diesem Hintergrund ein Einsatz der hier dargestellten Substrate als magnetischer Datenspeicher denkbar ist. Die Abweichung der Hystereseurve vom idealen rechteckigen Verlauf läßt sich über das lokale magnetische Feld erläutern, das nicht zwangsläufig dem externen Feld entspricht. Ist die Probe vollständig magnetisiert, stellt jede einzelne Säule einen Dipol dar, der ein Magnetfeld erzeugt, das in benachbarten Säulen eine Ummagnetisierung induzieren kann. Kehrt man nun das Vorzeichen des externen Magnetfeldes um, werden einige Säulen bereits vor Erreichen der Koerzitivfeldstärke ummagnetisiert. Das lokale Feld an den Säulen weicht also vom extern angelegten Magnetfeld ab. Dies führt zur beschriebenen Abweichung der Remanenzmagnetisierung von der Sättigungsmagnetisierung. Aus dem Verhältnis der gemessenen Sättigungsmagnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung des Bulkmetalls kann der Eisen- beziehungsweise Nickelgehalt in den Poren auf ca. 2 - 3 % abgeschätzt werden. Dieser Wert wird ebenfalls durch MÖßBAUER-spektroskopische Untersuchungen bestätigt.

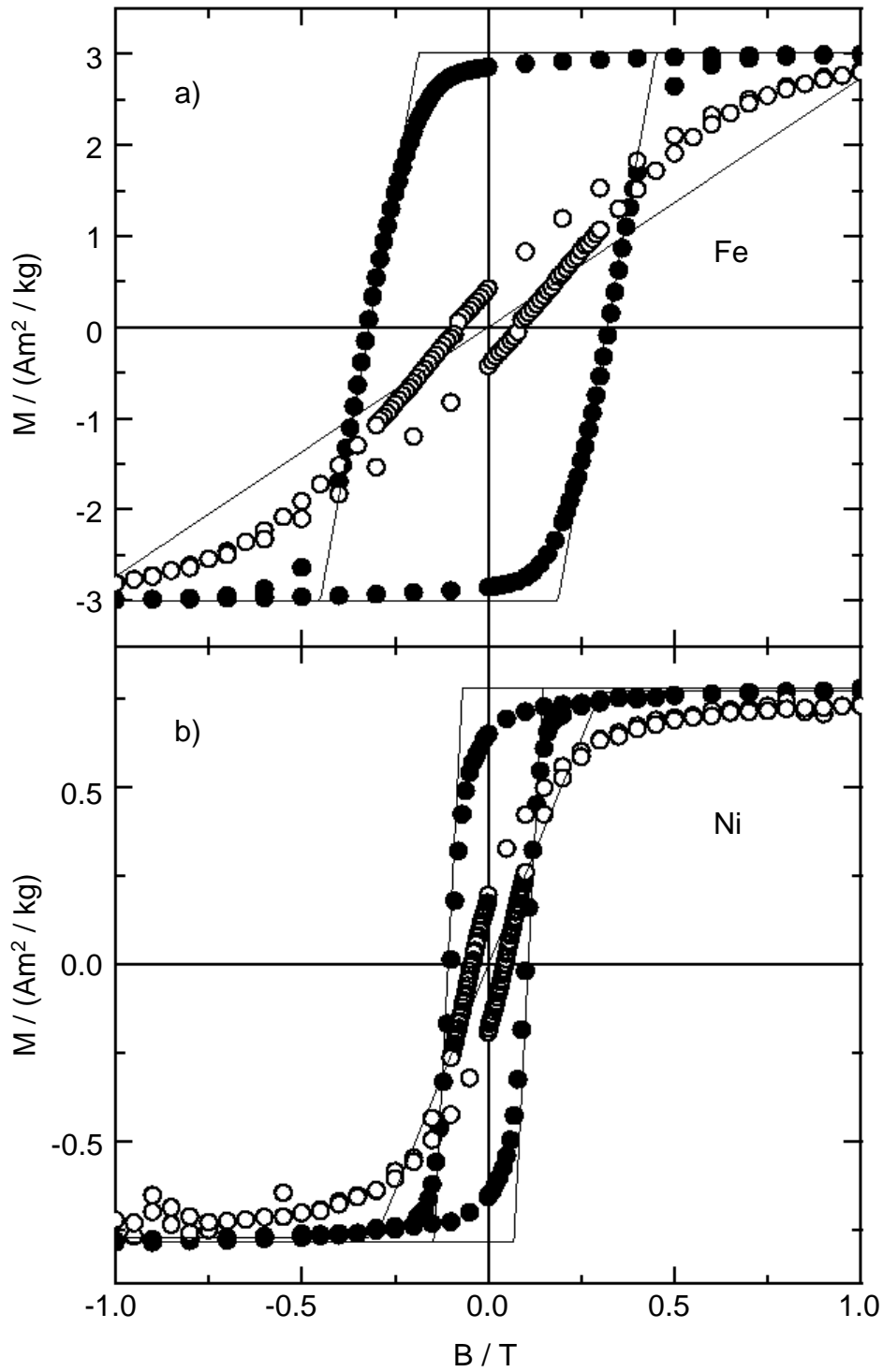


Abb. 4-21: Magnetisierungskurven a) eisen- und b) nickelgefüllter 10 V - Membranen ($T = 5 \text{ K}$): \bullet Magnetfeld parallel zu den Poren orientiert, \circ Magnetfeld senkrecht zu den Poren orientiert.

Die Abhängigkeit der Koerzitivfeldstärke vom Durchmesser der Metallsäulen gibt einen Hinweis drauf, welcher der in Kapitel 4.2.1.3 beschriebenen Mechanismen der Ummagnetisierung für das Umklappen der magnetischen Momente verantwortlich ist [123]. Die experimentellen Werte werden dabei gewöhnlich mit einem der drei Modelle für die homogene Rotation, die inhomogene Rotation (Curling) und den Bucklingprozeß verglichen. Da der Bucklingprozeß für zylinderförmige Partikel mit einem großen Aspektverhältnis (Verhältnis der Länge zum Durchmesser) dem Curlingprozeß ähnlich ist und der Bucklingprozeß prinzipiell nur für Teilchen, deren Durchmesser der Domänenwanddicke gleich, anwendbar ist, sollen hier lediglich die homogene Rotation und der Curlingprozeß diskutiert werden. Für beide Mechanismen wird für unendlich ausgedehnte Zylinder vorhergesagt, daß die Hystereseurve für $\theta = 0^\circ$ (θ : Winkel zwischen dem angelegten Magnetfeld und der langen Achse der Metallsäule) einem Rechteck entspricht, während die Magnetisierungskurve für $\theta = 90^\circ$ vollständig reversibel ist [120, 121]. Dies entspricht in etwa dem beobachteten Verhalten. Für $\theta = 0^\circ$ gilt bei $T = 0$ K im Falle der homogenen Rotation für die Koerzitivität

$$B_{C0} = \frac{1}{4}\mu_0 M_{SB} \quad (4-7) [119].$$

Dabei stellt B_{C0} die Koerzitivität bei 0 K dar. Die Koerzitivität ist also im Falle der homogenen Rotation unabhängig vom Durchmesser der Metallsäulen und lediglich eine Funktion der Sättigungsmagnetisierung. Für den Curlingprozeß gilt hingegen

$$B_{C0} = 0.54 \mu_0 M_{SB} \left(\frac{\sqrt{\pi} \lambda_W}{D_P} \right)^2 \quad (4-8) [119].$$

λ_W stellt die Dicke der Domänenwand und D_P den Durchmesser der Metallsäulen dar. In diesem Fall ist die Koerzitivität also eine Funktion des Säulendurchmessers. Für Eisen und Nickel gilt $\sqrt{\pi} \lambda_W (\text{Fe}) = \quad \text{nm}$ und $\sqrt{\pi} \lambda_W (\text{Ni}) = 42 \text{ nm}$ [119], so daß die Durchmesser der hier untersuchten Metallsäulen im Übergangsbereich der beiden diskutierten Mechanismen liegen. Werte für B_{C0} können durch

temperaturabhängige Messungen der Koerzitivität erhalten werden. Durch Extrapolation der bei niedrigen Temperaturen erhaltenen Werte für B_C kann B_{C0} abgeschätzt werden. Es zeigt sich, daß B_C vor allen Dingen für geringe Porendurchmesser und somit geringe Säulendurchmesser stark von der Temperatur abhängt. Abbildung 4-22 zeigt den Verlauf der Koerzitivität (bezogen auf B_{C0}) als Funktion der Temperatur für nickelgefüllte 10-, 20- und 40 V - Membranen. Sinkende Koerzitivitäten bei steigenden Temperaturen sind auf thermisch aktivierte Ummagnetisierungsprozesse zurückzuführen. Der Mechanismus, der diesen Überlegungen zugrunde liegt, geht davon aus, daß die geometrische Anisotropie zu zwei stabilen Orientierungen der magnetischen Momente führt, einer parallelen und einer antiparallelen relativ zur langen Achse. Wird ein magnetisches Feld an die Probe gelegt, wird die Orientierung, die dem Magnetfeld entgegengerichtet ist, metastabil. Aufgrund der Anisotropie kommt es jedoch nicht zur spontanen Ummagnetisierung. Zur Umkehr der magnetischen Momente muß eine Aktivierungsenergie U aufgebracht werden. Diese Aktivierungsenergie hängt vom Volumen beziehungsweise Durchmesser der betrachteten Säulen ab [128, 129]. Die aufzubringende Aktivierungsenergie ist für den rechteckigen Verlauf der Hysteresekurve und die jeweilige Koerzitivfeldstärke verantwortlich. Legt man nun die für unendlich ausgedehnte Zylinder entwickelten Ummagnetisierungsmechanismen zugrunde, erhält man für die thermische Ummagnetisierung aus den berechneten Aktivierungsenergien Temperaturen von 10^3 bis 10^6 K. Daraus folgt, daß das Verhältnis B_C / B_{C0} im Falle der hier vorliegenden Messungen für alle Temperaturen konstant bei eins liegen müßte. Somit sind die entsprechenden Modelle vermutlich nicht oder nur in modifizierter Form zur Erläuterung der hier stattfindenden Ummagnetisierungsprozesse geeignet.

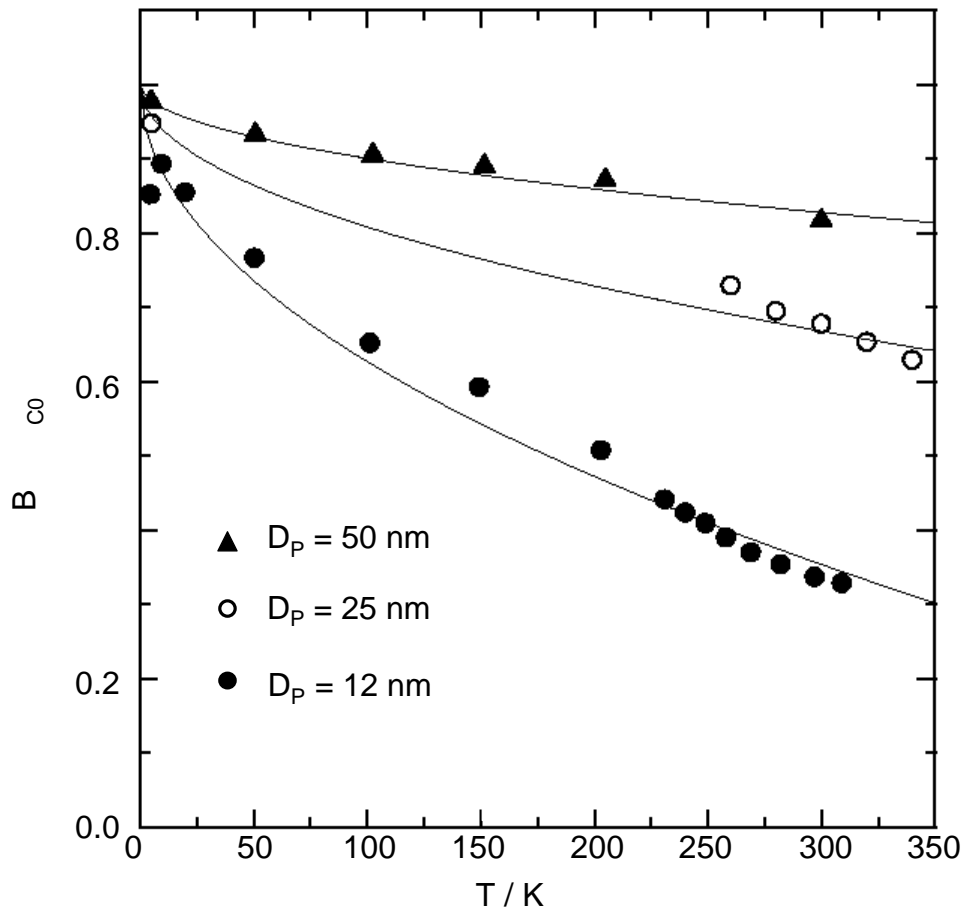


Abb. 4-22: Temperaturabhängigkeit der Koerzivität für verschiedene nickelgefüllte Aluminiumoxidmembranen (▲: 40 V - Membran, ○: 20 V - Membran, ●: 10 V - Membran).

In Abbildung 4-23 ist die ermittelte Koerzivität gegen den Quotienten aus Säulendurchmesser und Domänenwanddicke $D_P / (\sqrt{\pi} \lambda_W)$ aufgetragen. Ergänzend wurden literaturbekannte Werte [123] für größere Porendurchmesser eingefügt und mit den theoretischen Werten für die homogene Rotation beziehungsweise den Curlingprozeß verglichen. Bis zu einem Verhältnis von $D_P / (\sqrt{\pi} \lambda_W) \approx 2$ folgt B_{C0} dem für den Curlingprozeß vorhergesagten Verlauf. Für Werte < 2 bleibt B_{C0} nahezu konstant, ist jedoch um einen Faktor drei kleiner als der theoretische Wert für die homogene Rotation. Die Aktivierungsenergie liegt also unter dem für die homogene Rotation vorhergesagten Wert. Aus diesem Grund sind, wie oben bereits erwähnt, Modifikationen der vorgeschlagenen Ummagnetisierungsmechanismen oder ein vollständig anderer Erklärungsansatz notwendig.

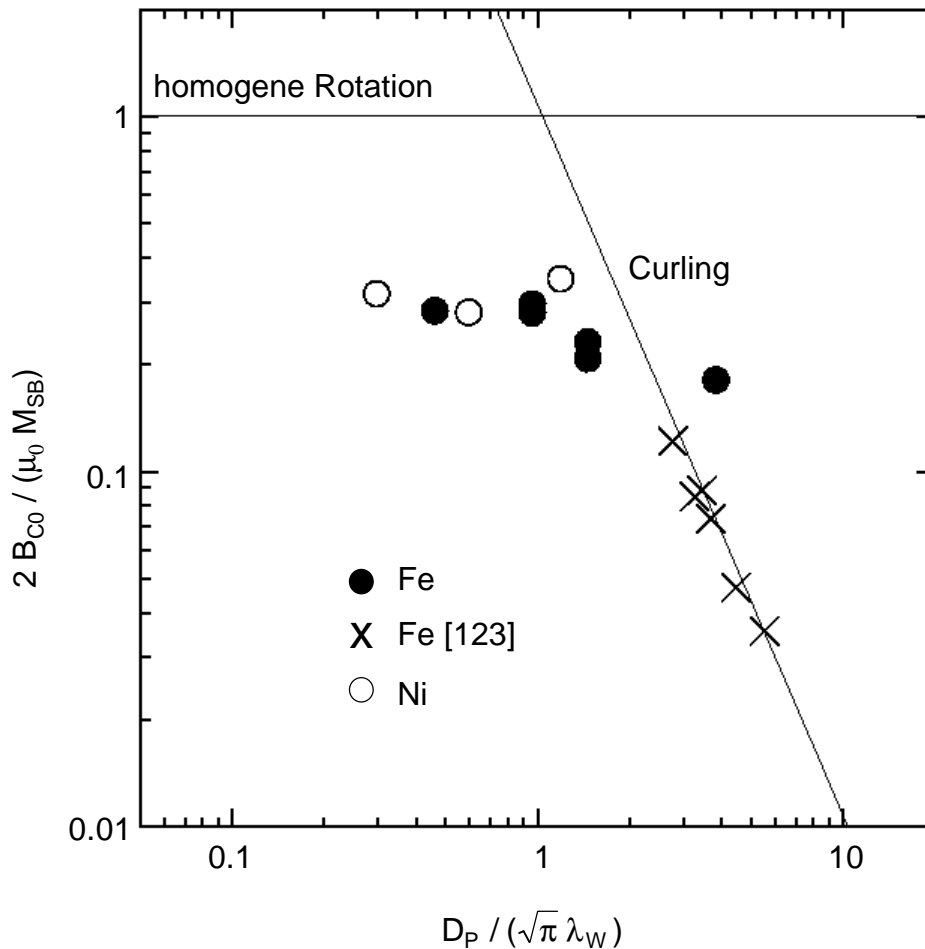


Abb. 4-23: Größenabhängigkeit der Koerzivität bei $T = 0$ K für Eisen und Nickel.

Für die homogene Rotation ist die Aktivierungsenergie proportional zum Volumen der Metallsäulen [128], das heißt für lange Metallsäulen wird die thermische Ummagnetisierung unter Zugrundelegen dieses Modells mit zunehmendem Volumen unterdrückt, die Koerzivität müßte unabhängig von der Umgebungstemperatur konstant sein. Da bei konstanten Porendurchmessern jedoch keine Abhängigkeit der Koerzivität von der Länge der Säulen festgestellt werden konnte, ist sie lediglich vom Durchmesser beziehungsweise Querschnitt der Säulen abhängig. Tatsächlich konnte hier ein linearer Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und dem Quadrat des Säulendurchmessers ermittelt werden (s. Abb. 4-24). Somit ist die homogene Rotation als Mechanismus für die Ummagnetisierung der hier vorliegenden Metallsäulen auszuschließen.

Eine mögliche Erklärung für dieses von der Theorie abweichende Verhalten ist die Nukleation weniger magnetischer Momente. Diese kleine Fraktion magnetischer Momente wird bei Anlegen eines antiparallel zur Säule ausgerichteten Magnetfeldes ummagnetisiert. Dadurch wird die Umkehrung der magnetischen Momente im benachbarten Volumen induziert. Dieser Prozeß pflanzt sich durch die gesamte Säule hindurch fort [129]. Das effektive Volumen, innerhalb dessen die

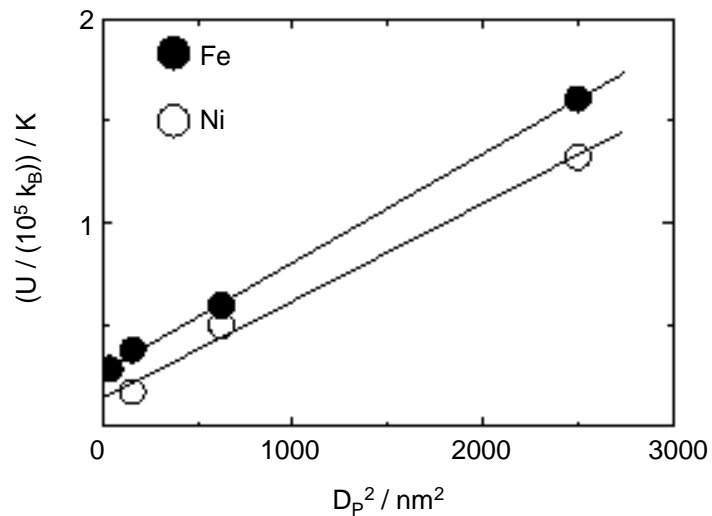


Abb. 4-24: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Durchmesser der Metallsäulen.

magnetischen Momente umgekehrt werden, ist somit deutlich geringer als das Gesamtvolumen der Säule. Die Aktivierungsenergie ist in diesem Fall somit nicht mehr vom Volumen der Säule abhängig, sondern nur noch von ihrer Grundfläche. Es gilt [129]:

$$U = \frac{\pi}{2} D_p^2 \sqrt{A_J K_S} \varepsilon \quad (4-9).$$

ε ist dabei ein Maß für die lokale Feldstärke bezogen auf die Koerzitivfeldstärke. Die lokale Feldstärke wird einerseits durch das äußere Feld und zum anderen durch das Feld benachbarter magnetisierter Säulen bestimmt. Es handelt sich somit um eine Art Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Sind die lokale Feldstärke und die Koerzitivfeldstärke B_{C0} identisch, gilt $\varepsilon = 0$. A_J ist die Dichte der Austauschenergie, K_S eine Anisotropiekonstante (für geometrische Anisotropie gilt $K_S = \pi M_{SB}^2$).

Weiteren Aufschluß über die Aktivierungsenergie, die zur Ummagnetisierung aufgebracht werden muß, ergibt die Untersuchung der magnetischen Viskosität S_r . Dazu werden die Proben zunächst bis zur Sättigung magnetisiert. Danach wird die magnetische Induktion umgekehrt und nahe B_{C0} gehalten. Die Relaxation der Magnetisierung wird nun als Funktion der Zeit gemessen. Hier ist festzustellen,

daß die Magnetisierung für alle Temperaturen logarithmisch mit der Zeit abnimmt (s. Abb. 4-25). Die Steigung der logarithmisch verlaufenden Relaxation bezogen auf die Sättigungsmagnetisierung wird magnetische Viskosität genannt. Abbildung 4-26 zeigt die magnetische Viskosität als Funktion der Temperatur für eisengefüllte 20- und 40 V - Membranen. Die Relaxationsrate ist umso höher, je höher die Temperatur ist. Dies deutet erneut auf ein thermisch aktiviertes Umklappen der magnetischen Momente hin. Die magnetische Viskosität durchläuft einen für jeden Porendurchmesser typischen Maximalwert. Die Temperatur, bei der die magnetische Viskosität einen maximalen Wert annimmt (T_{\max}), erhöht sich mit zunehmendem Porendurchmesser. Für die Aktivierungsenergie bedeutet dies, daß auch sie mit dem Porendurchmesser steigt. Dieser Verlauf entspricht den zuvor geäußerten Erwartungen. Für extrem geringe Porendurchmesser (5 V - Membran) kehrt sich der Verlauf jedoch um. So ist T_{\max} für eine 5 V - Membran größer als für eine 10 V - Membran. Analog ist die Abnahme der Koerzivität beim Übergang von 5 K zu Zimmertemperatur für die 5 V - Membran kleiner als erwartet wird. Dieser anormale Verlauf der Relaxation ist wahrscheinlich auf die Porengeometrie zurückzuführen. So konnte bei 5 V - Membranen beobachtet werden, daß sich die Poren nicht mehr unabhängig voneinander durch die Membran erstrecken. In vielen Fällen kommt es zur Vereinigung zweier Poren beziehungsweise zur Aufspaltung einer Pore in zwei kleinere Poren. Ferner verlaufen die Poren nicht mehr parallel zueinander. Diese Geometrie macht eine genaue quantitative Beschreibung des Ummagnetisierungsmechanismus unmöglich.

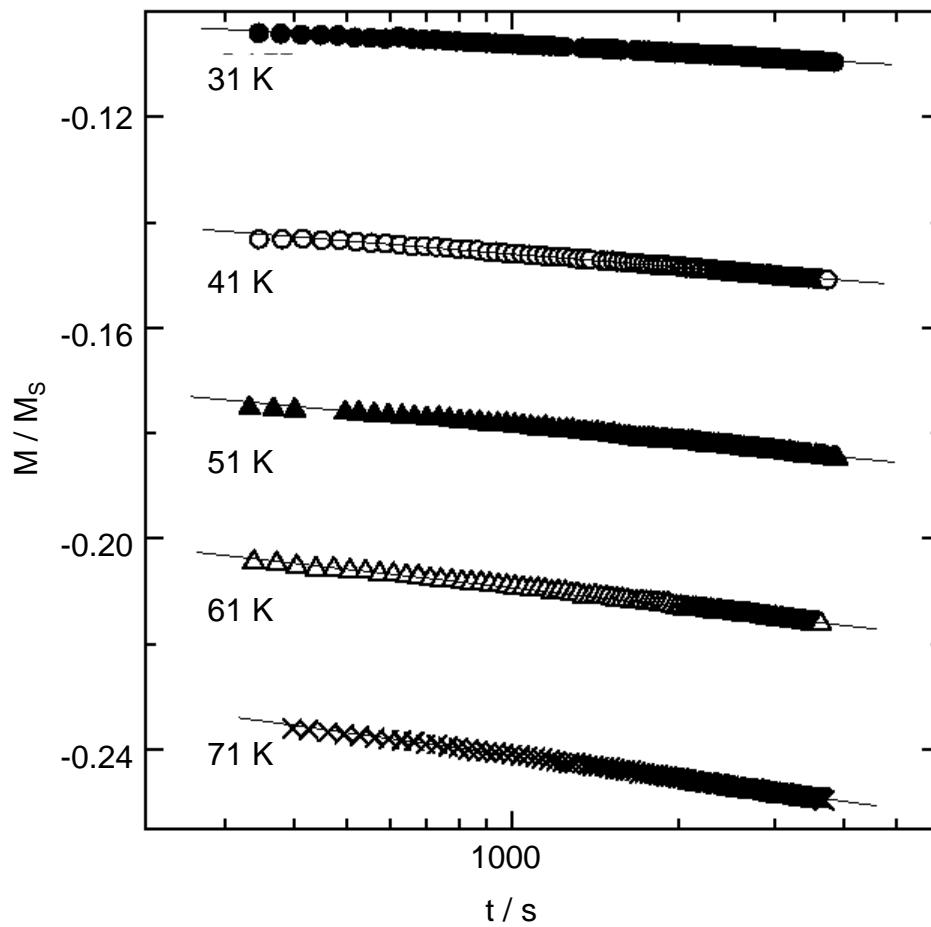


Abb. 4-25: Relaxation der Magnetisierung einer nickelgefüllten 40 V - Membran; die Relaxation wurde nach vorheriger Sättigung bei einem äußeren Feld von $B = -0.0925$ T gemessen.

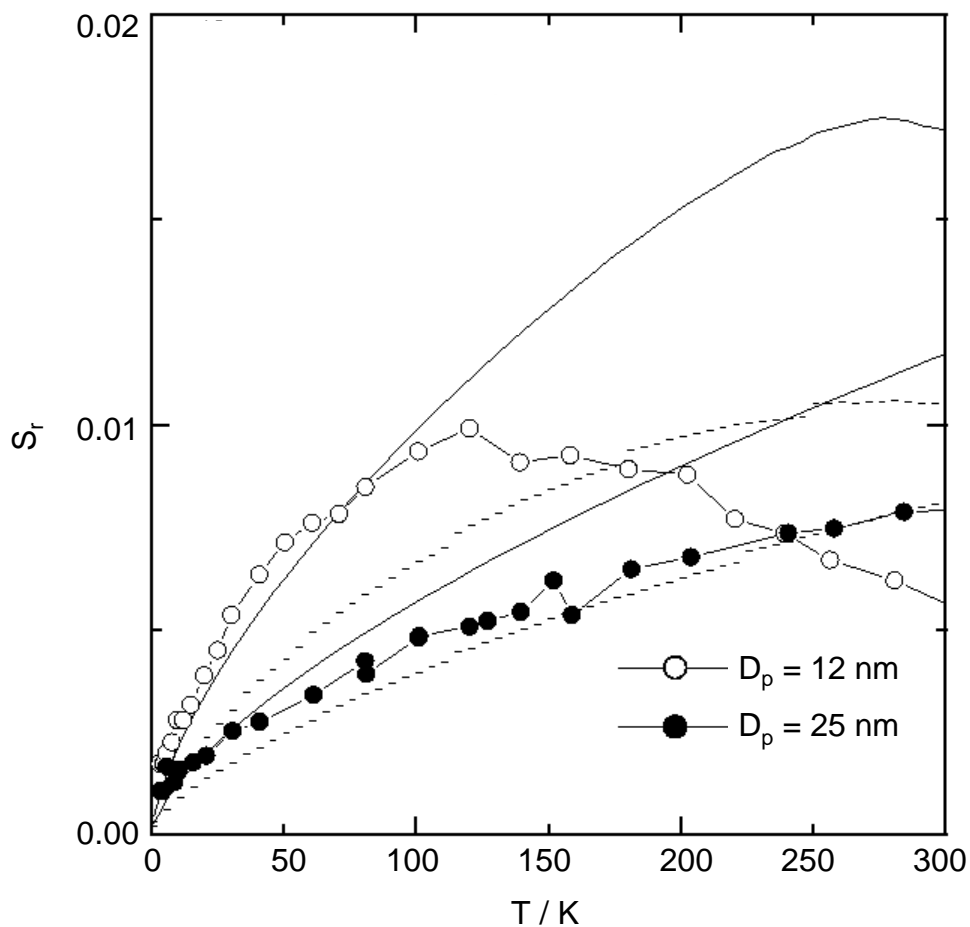


Abb. 4-26: Magnetische Viskosität eisengefüllter 20 - beziehungsweise 40 V - Membranen: Die Relaxation wurde bei äußeren Feldern von $B = -0.32$ T (20 V) beziehungsweise $B = -0.248$ T (40 V) gemessen. Verglichen werden die Meßwerte mit Werten, die unter Berücksichtigung des lokalen Magnetfeldes und der geometrischen Anisotropie berechnet wurden [119].

Es konnte somit auf unterschiedliche Art und Weise dargelegt werden, daß die Aktivierungsenergie für die Ummagnetisierung vom Durchmesser der ferromagnetischen Nanosäulen abhängig ist. Dies steht in Übereinstimmung mit einem Modell für die Ummagnetisierung, das die Nukleation einzelner magnetischer Momente zur Voraussetzung hat. Diese Domänen pflanzen sich sukzessive durch die Säule fort. Die Theorie, daß die Ummagnetisierung über eine homogene Rotation verläuft, die für unendlich ausgedehnte Zylinder vorgeschlagen wurde und die eine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Säulenvolumen vorher-sagt, konnte somit widerlegt werden beziehungsweise insofern modifiziert werden, als zunächst ein effektives Volumen, das deutlich kleiner ist als das Gesamtvolumen, ummagnetisiert wird.

Die Anwendung der hier untersuchten Säulen als Medium zur magnetischen Datenspeicherung ist aufgrund der geometrischen Anisotropie und der daraus resultierenden Energiebarriere zwischen zwei stabilen Zuständen gut möglich. Die Energiebarriere, die durch die Koerzivität repräsentiert wird, ist über den Durchmesser der verwendeten Säulen sowie das verwendete Metall steuerbar.

4.2.3 Cobaltgefüllte Aluminiumoxidmembranen

Während für eisen- und nickelgefüllte Aluminiumoxidmembranen die geometrische Anisotropie dominant ist, sind die geometrischen und magneto-kristallinen Anisotropiekonstanten für hexagonales Cobalt mit $5 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ und $6.2 \cdot 10^5 \text{ J/m}^3$ nahezu identisch. Hier kann also mit zwei konkurrierenden Mechanismen gerechnet werden. Dabei ist die Orientierung der kristallographischen c-Achse, welche im hexagonalen Cobalt die Richtung der leichten Magnetisierung ist, relativ zur langen Achse der Pore von entscheidender Bedeutung. Liegt die c-Achse parallel zur langen Achse der Pore, ist damit zu rechnen, daß sich beide Effekte verstärken. Liegen sie hingegen senkrecht zueinander, ist eine gegenseitige Schwächung der beiden Effekte wahrscheinlich.

Abbildung 4-27 zeigt die Hysteresekurven für eine cobaltgefüllte 40 V - Membran bei 5 K und bei 314 K. Bei 314 K ist der Verlauf der Hysteresekurve dem für eisen- und nickelgefüllte Membranen ähnlich. Für Messungen parallel zur langen Achse der Pore zeigt sich eine deutliche Hysterese, während der Verlauf der Magnetisierungskurve bei senkrechter Orientierung des externen Magnetfeldes relativ zur langen Achse nahezu hysteresefrei ist. Hier liegt also eine eindeutige Dominanz der geometrischen Anisotropie wie im Falle des Eisens und des Nickels vor. Bei 5 K zeigt die Magnetisierungskurve für die Messung parallel zur langen Achse jedoch einen Verlauf, der stärker von der idealen rechteckigen Form abweicht als bei 314 K. Zudem wird die Hysterese für die Messung senkrecht zur langen Achse deutlich ausgeprägter. Unterscheiden sich die Koerzivitäten für die Messungen parallel und senkrecht zur langen Achse der Pore bei 314 K noch signifikant ($B_C^{\parallel} = 0.112 \text{ T}$; $B_C^{\perp} = 0.036 \text{ T}$), so sind die entsprechenden Werte bei 5 K nahezu identisch ($B_C^{\parallel} = 0.1 \text{ T}$; $B_C^{\perp} = 0.076 \text{ T}$). Dies ist auf eine unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Anisotropiekonstanten zurückzuführen.

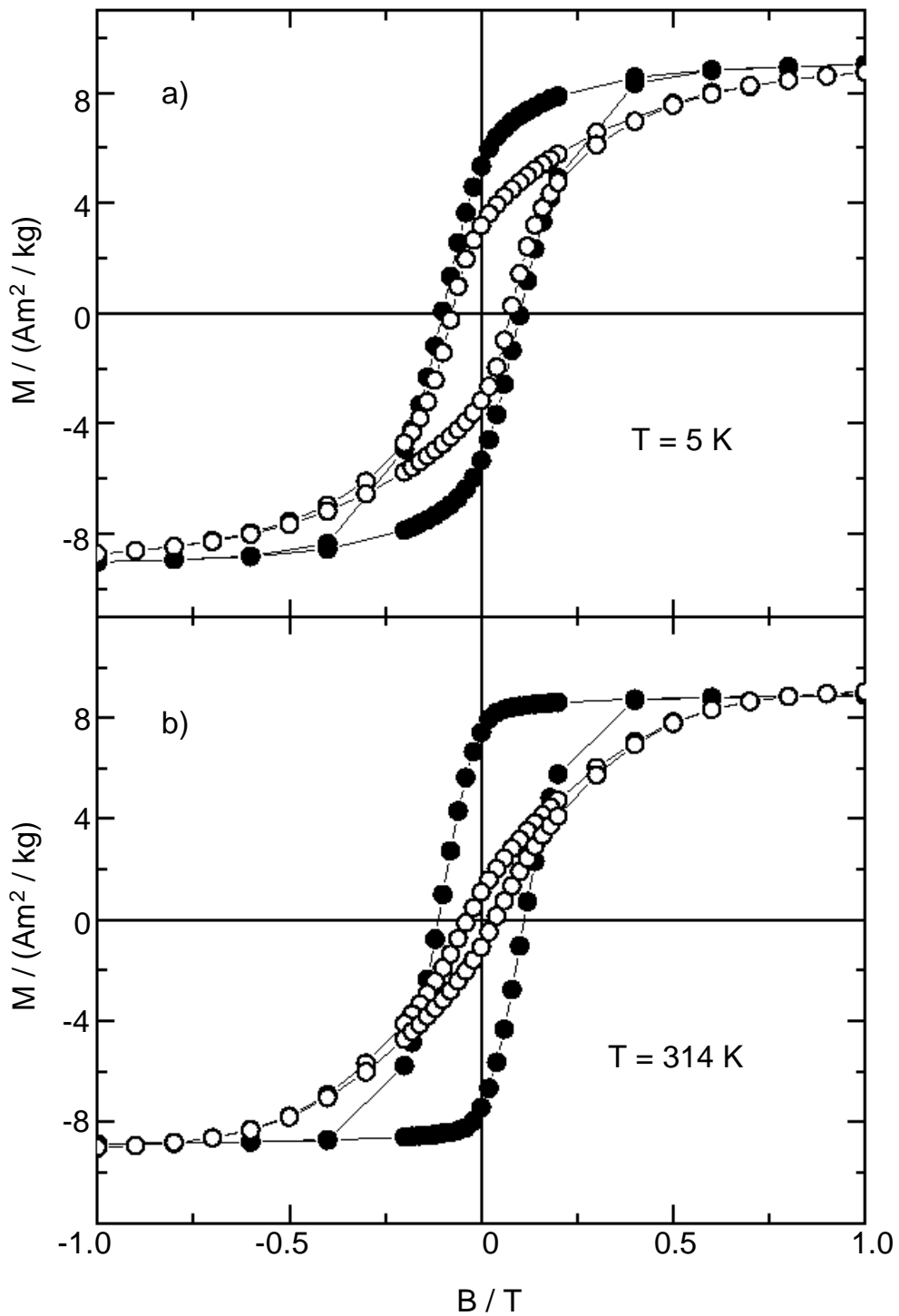


Abb. 4-27: Magnetisierungskurven einer cobaltgefüllten 40 V - Membran bei
a) $T = 5 \text{ K}$ und b) $T = 314 \text{ K}$: ● Magnetfeld parallel zu den Poren orientiert,
○ Magnetfeld senkrecht zu den Poren orientiert.

Die Temperaturabhängigkeit der Koerzitivität für eine cobaltgefüllte 20 V - Membran ist in Abbildung 4-28 dargestellt. Während die Koerzitivität für den Fall, daß das Magnetfeld senkrecht zu den Poren angelegt ist, monoton mit steigender Temperatur sinkt, sinkt sie zunächst für den Fall der parallelen Ausrichtung, erreicht ein Minimum und beginnt schließlich wieder zu steigen. Dieses Verhalten ist mit einer sinkenden Bedeutung der magnetokristallinen Anisotropie bei steigender Temperatur zu erklären. Ferner wäre eine Änderung der Kristallstruktur bei steigender Temperatur denkbar. So wurden kürzlich Hinweise auf kubisches Cobalt beziehungsweise eine Mischung aus kubischem und hexagonalem Cobalt in den Poren nanoporöser Aluminiumoxidmembranen gefunden [125]. Genaueren Aufschluß über die Kristallstruktur können Röntgenabsorptions- beziehungsweise Röntgenstreuungsuntersuchungen (EXAFS, SAXS, WAXS) geben. Erste Röntgenstreuungsexperimente bestätigen dabei bislang sowohl die Existenz hexagonalen als auch kubischen Cobalts. Dabei scheint sich anzudeuten, daß das Verhältnis von hexagonaler zu kubischer Modifikation mit sinkendem Porendurchmesser zugunsten der kubischen Modifikation verschoben wird. Eine abschließende Beurteilung kann jedoch erst nach intensiveren temperaturabhängigen Untersuchungen gegeben werden.

Vergleicht man die Werte für $2 B_C / (\mu_0 M_{SB})$ mit denen für Eisen und Nickel, so fällt vor allen Dingen für geringe Säulendurchmesser auf, daß die Werte für Cobalt um den Faktor 2 bis 2.5 niedriger sind. Auch dies ist auf den Einfluß der magnetokristallinen Anisotropie zurückzuführen, wobei hier augenscheinlich eine Abhängigkeit vom Porendurchmesser zu verzeichnen ist.

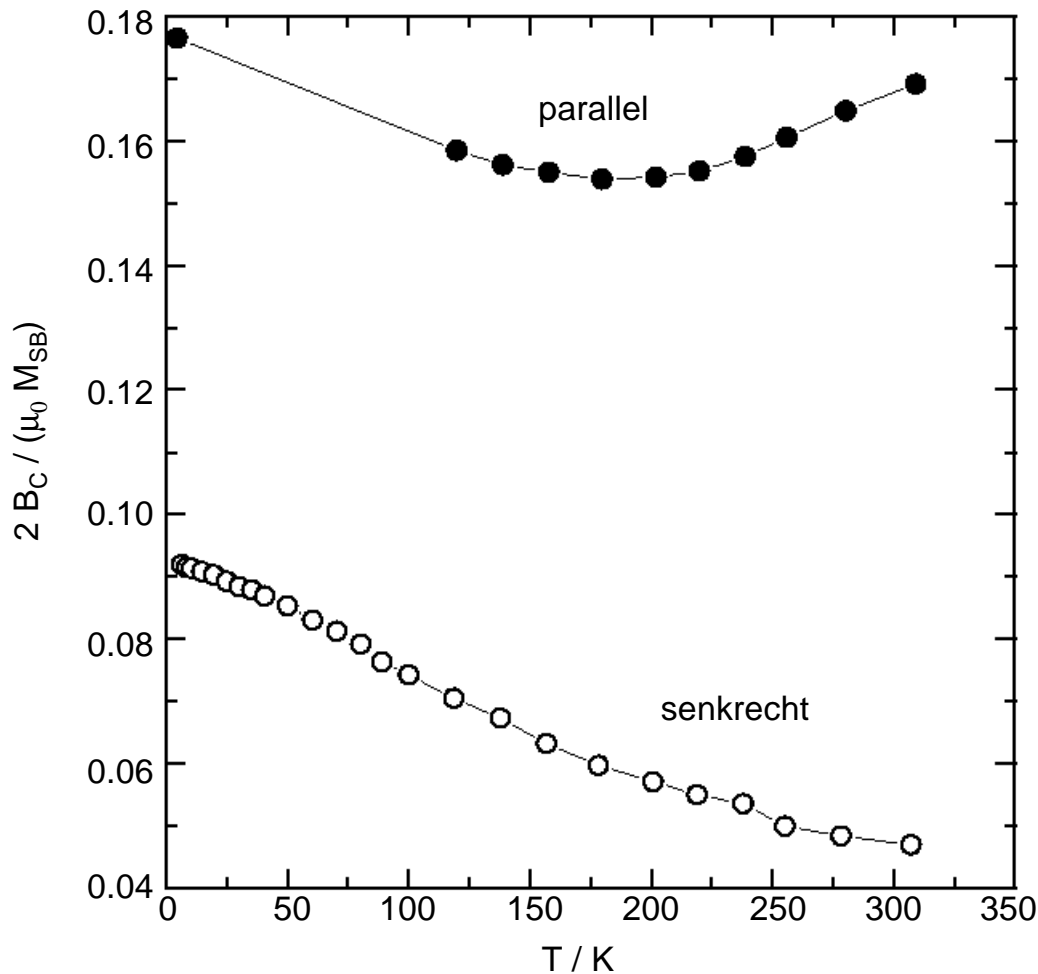


Abb. 4-28: Abhängigkeit der Koerzitivität von der Temperatur für eine cobaltgefüllte 40 V - Membran. Die Messungen erfolgten parallel (obere Kurve) und senkrecht (untere Kurve) zu den Poren.

Auch Abbildung 4-29 spiegelt den bereits erwähnten Einfluß des Porendurchmessers wieder. Hier ist das Verhältnis der Remanenzmagnetisierung zur Sättigungsmagnetisierung für zwei verschiedene Porendurchmesser in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Die durchgezogene beziehungsweise gestrichelte Linie stellen eine Simulation des Verlaufes für Winkel von $\psi = 67^\circ$ sowie von $\psi = 45^\circ$ zwischen der langen Achse der Pore und der c-Achse des hexagonalen Cobalts dar [119]. Rein qualitativ ist zu erkennen, daß in allen Fällen das Verhältnis M_r / M_s bei Messung parallel zu den Poren mit steigender Temperatur steigt und senkrecht zu den Poren mit steigender Temperatur fällt. Dieses Verhalten ist, wie bereits erörtert, auf die steigende Bedeutung der magnetokristallinen Anisotropie bei niedrigen Temperaturen zurückzuführen.

Ferner ist zu erkennen, daß sich die Werte für M_r / M_s bei Messung senkrecht und parallel zu den Poren bei niedrigen Temperaturen umso ähnlicher sind, je größer der Porendurchmesser ist. Dies kann nur durch eine unterschiedliche Lage der kristallographischen c-Achse im hexagonalen Cobalt oder durch ein unterschiedliches Verhältnis von hexagonalem und kubischem Cobalt in unterschiedlichen Membranen hervorgerufen werden. Demnach müßte bei Annahme rein hexagonalen Cobalts die kristallographische c-Achse der langen Achse der Poren ähnlicher sein, je kleiner der Porendurchmesser ist. Eine weitere Möglichkeit ist eine Verringerung des Anteils an kubischem Cobalt in größeren Poren, wie sie durch WAXS-Messungen bereits qualitativ gezeigt werden konnte. Beide Phänomene deuten darauf hin, daß die Größe der Poren einen entscheidenden Einfluß auf die kristallographische Struktur der entstehenden Cobaltsäulen hat.

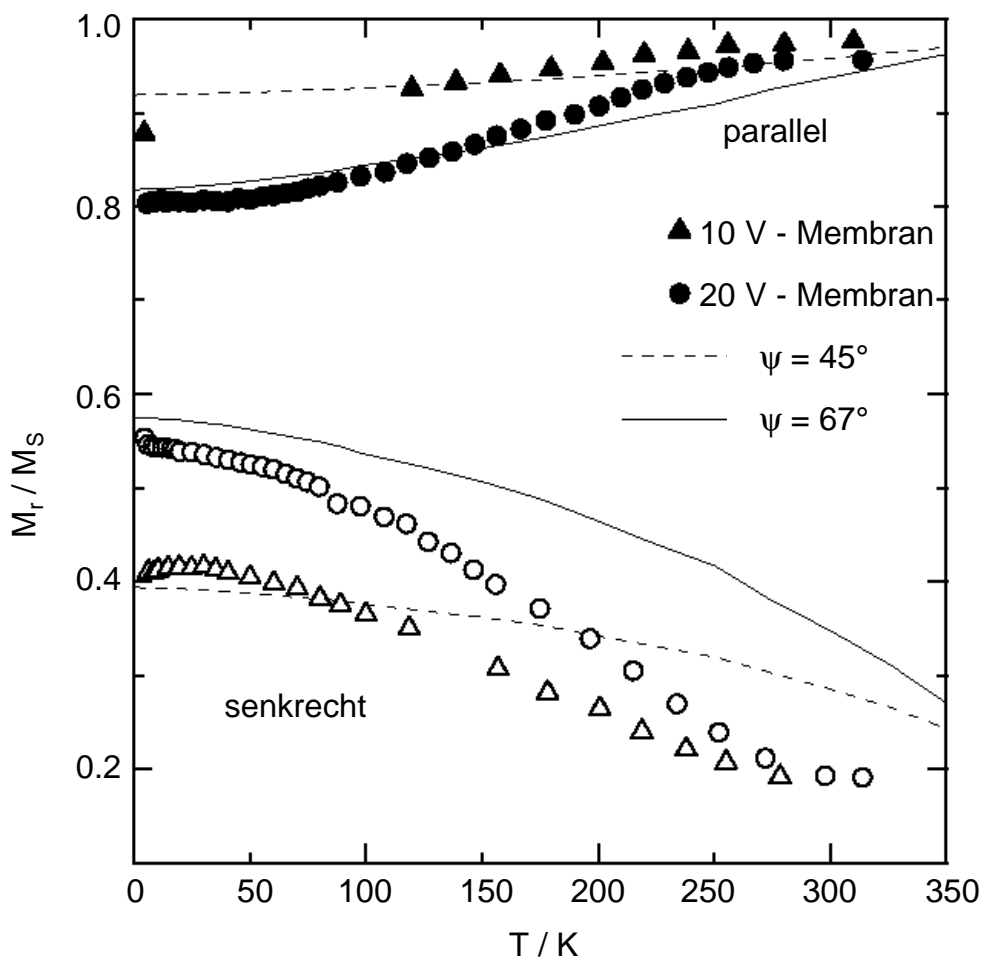


Abb. 4-29: Verhältnis zwischen Remanenz- und Sättigungsmagnetisierung als Funktion der Temperatur für cobaltgefüllte 10 V - bzw. 20 V - Membranen. Die Messungen erfolgten sowohl parallel (oben) als auch senkrecht (unten) zu den Poren.

Cobaltgefüllte Aluminiumoxidmembranen zeigen ähnlich wie eisen- und nickelgefüllte Membranen bei Raumtemperatur eine ausgeprägte geometrische Anisotropie. Bei sinkender Temperatur wird diese Anisotropie jedoch durch einen kristallographischen Einfluß überlagert. Dieser ist in einer stärkeren Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Anisotropiekonstanten begründet. Der Einfluß der magnetokristallinen Anisotropie ist für unterschiedliche Porendurchmesser unterschiedlich stark ausgeprägt. Geht man von rein hexagonalem Cobalt aus, nähert sich die kristallographische c-Achse der langen Porenachse bei sinkendem Porendurchmesser an. Außerdem ist ein variierender Anteil an kubischem Cobalt als wahrscheinlich anzusehen. Genauere Erkenntnis über die kristallographischen Begebenheiten innerhalb der Aluminiumoxidmembranen müssen Röntgenabsorptions- und -streuungsexperimente geben. Ein Einfluß des Porendurchmessers auf das Kristallwachstum kann jedoch bereits an dieser Stelle festgehalten werden.

4.2.4 Zusammenfassung

Eisen-, nickel- und cobaltgefüllte Aluminiumoxidmembranen zeigen für alle Porendurchmesser ferromagnetisches Verhalten. Alle Proben weisen bei Raumtemperatur eine ausgeprägte geometrische Anisotropie der Magnetisierung auf, die sie für eine potentielle Anwendung als magnetischer Datenspeicher geeignet erscheinen läßt. Für Cobaltsäulen wurde ferner bei niedrigen Temperaturen eine magnetokristalline Anisotropie festgestellt, die sich umso stärker auswirkt, je größer der Porendurchmesser ist. Dies kann einerseits auf eine unterschiedliche Orientierung der kristallographischen c-Achse des hexagonalen Cobalts, jedoch wahrscheinlicher auf einen unterschiedlich hohen Gehalt an kubischem Cobalt in unterschiedlich großen Poren zurückzuführen sein. Für eisen- und nickelgefüllte Membranen wurden verschiedene von der Theorie vorhergesagte Ummagnetisierungsmechanismen untersucht. Dabei zeigte sich für große Porendurchmesser, daß gemäß der Theorie die Ummagnetisierung durch einen Curlingprozeß erfolgt. Für geringe Porendurchmesser wurde die vorhergesagte homogene Rotation der magnetischen Momente nicht bestätigt. Stattdessen muß von einer Nukleation einzelner magnetischer Momente ausgegangen werden. Diese Momente klappen zunächst um und induzieren so eine Ummagnetisierung der Momente in benachbarten Regionen. Ausgangspunkt der Nukleation können dabei lediglich die Enden der Säulen oder Fehlstellen innerhalb der Säule sein.

Eine Anwendung der hier vorliegenden Substrate als magnetische Datenspeicher scheint aufgrund der hier untersuchten physikalischen Eigenschaften möglich [47, 45, 130 - 132]. Zur Anwendung dieser Substrate ist jedoch eine Entwicklung neuartiger Schreib- und Leseköpfe erforderlich, die einerseits über eine entsprechende Ortsauflösung verfügen und andererseits der Relaxationsrate der magnetischen Momente in den Poren Rechnung tragen. Solche Schreib- und Leseköpfe könnten zum Beispiel aus der Technologie heutiger rastersondenmikroskopischer Verfahren entstehen. Bisherige Systeme, die beispielsweise zur magnetischen Kraftmikroskopie (MFM) verwendet werden, weisen allerdings bislang eine zu geringe Ortsauflösung, zu hohe Kosten und zu große Instabilitäten auf.

4.3 Supraleitfähigkeitsuntersuchungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zinngefüllte Aluminiumoxidmembranen hinsichtlich ihrer Supraleitfähigkeit untersucht. Zinn ist als Bulkmetall ein Supraleiter mit einer Übergangstemperatur von $T_C = 3.7$ K. Die LONDONSche Eindringtiefe beträgt $\lambda = 34$ nm [117]. Die lateralen Abmaße der hier untersuchten Materialien liegen demnach gerade im Bereich der Eindringtiefe, so daß unterschiedliches Verhalten der Membranen mit Porendurchmessern < 34 nm und solchen > 34 nm erwartet wird. Die Untersuchung der supraleitenden Eigenschaften erfolgt indirekt durch Ermittlung der magnetischen Eigenschaften.

4.3.1 Theoretische Grundlagen [116, 117]

Kühlt man eine Reihe von Elementen und Verbindungen unter eine sogenannte Übergangstemperatur T_C ab, sinkt ihr elektrischer Widerstand im Idealfall auf null. Dieses Verhalten wurde zuerst von KAMERLINGH ONNES am Beispiel von Quecksilber erkannt (s. a. Abb. 4-30) [133].

Das Auftreten dieser Supraleitfähigkeit geht einher mit einer Vielzahl veränderter physikalischer Eigenschaften. So ändern

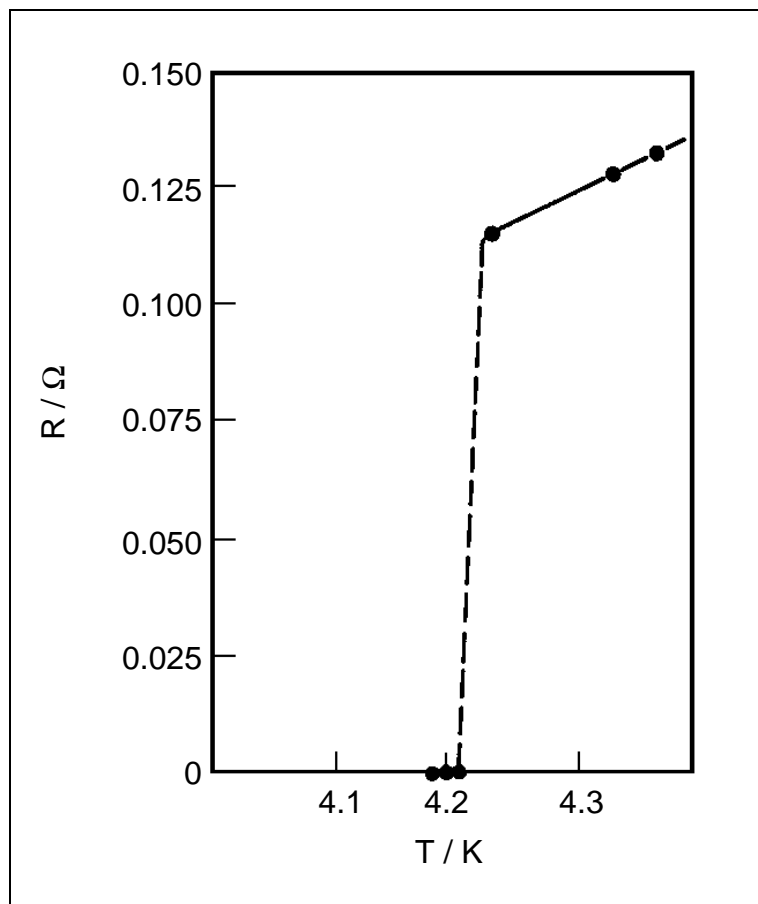


Abb. 4-30: Elektrischer Widerstand von Quecksilber im Bereich der Übergangstemperatur zur Supraleitfähigkeit [133].

sich unterhalb der Sprungtemperatur die thermodynamischen, magnetischen und häufig auch optischen Eigenschaften des untersuchten Materials.

Perfekte Supraleiter verhalten sich wie ideale Diamagneten, das heißt für die Suszeptibilität χ gilt $\chi = -1$. Diese Eigenschaft ist eine direkte Folge der MAXWELLSchen Gleichungen, nach denen in einem idealen Leiter die magnetische Induktion konstant sein muß. MEISSNER und OCHSENFELD konnten ausgehend von dieser Überlegung zeigen, daß die magnetische Induktion nicht nur konstant, sondern gleich null ist [134]. Demzufolge können durch temperaturabhängige Messungen der magnetischen Suszeptibilität Rückschlüsse darüber gewonnen werden, ob ein Material unterhalb einer bestimmten Temperatur supraleitend wird oder nicht.

Die Theorie der Supraleitfähigkeit entwickelte sich aus einer Reihe von Schlüsselexperimenten. So wurde beispielsweise festgestellt, daß die Übergangstemperatur T_C für ein gegebenes Element von der Masse der Isotope abhängt. Aus dieser Abhängigkeit von der Isotopenmasse konnte geschlossen werden, daß die Elektronen mit dem Kristallgitter wechselwirken müssen. Ferner konnte ermittelt werden, daß der magnetische Fluß durch einen Supraleiter quantisiert ist. Der Wert eines Flußquants entspricht dabei jedoch der doppelten Elektronenladung, so daß angenommen werden mußte, daß der Suprastrom durch Elektronenpaare, sogenannte COOPER-Paare, hervorgerufen wird. BARDEEN, COOPER und SCHRIEFFER [135] entwickelten daraufhin eine Theorie der Supraleitfähigkeit, die viele der beobachteten physikalischen Eigenschaften zu erklären vermag. Die sogenannte BCS-Theorie geht von einer Wechselwirkung der Elektronen mit dem Gitter aus. Diese Wechselwirkung verläuft derart, daß ein sich bewegendes Elektron das aus den Atomrümpfen bestehende Gitter deformiert. Diese Deformation kann nicht spontan relaxieren, so daß ein weiteres Elektron, dessen Spin und Bahndrehimpuls denen des ersten entgegengerichtet sind, die Deformation zur Minimierung seiner eigenen Energie nutzt. Diese Elektron-Phonon-Elektron-Wechselwirkung ist die grundlegende Erkenntnis zur Erklärung der Supraleitfähigkeit. Die Energie des Gesamtsystems wird durch die Paarbildung herabgesetzt, so daß es zur Ausbildung einer Energielücke in Höhe des FERMI-Niveaus kommen kann. Durch Zufuhr von Energie kann die Ordnung der Elektronen zerstört werden, das System wird normalleitend. Die Energie, die dazu benötigt wird, entspricht der thermischen Energie $k_B T_C$. Unterhalb der Übergangstemperatur T_C kann sie beispielsweise in Form elektromagnetischer Strahlung oder durch Anlegen eines Magnetfeldes aufgebracht werden. Dies erklärt

die veränderten optischen und magnetischen Eigenschaften. Die Elektron-Phonon-Elektron-Wechselwirkung wirkt häufig über Entfernungen von 100 bis 1000 nm. Diese materialspezifische Größe wird Kohärenzlänge der COOPER-Paare ξ genannt. Der Anteil der Elektronen, die durch COOPER-Paar-Bildung an der Supraleitfähigkeit beteiligt sind, ist mit 10^{-3} sehr gering. Im Gegensatz zu freien Elektronen, die der FERMI-Statistik gehorchen, weisen COOPER-Paare einen Gesamtimpuls von null auf. Sie unterliegen somit einer BOSE-EINSTEIN-Statistik und befinden sich demnach alle im selben quantenmechanischen Zustand. Eine Anregung von diesem Grundzustand in einen angeregten Zustand kann - wie oben erwähnt - durch Zufuhr elektromagnetischer Strahlung erfolgen. Viele Supraleiter lassen sich demnach anhand ihrer optischen Eigenschaften charakterisieren. Das Verhalten des in dieser Arbeit untersuchten Zinns läßt sich gut mit Hilfe der BCS-Theorie erklären. Für eine Reihe von anderen Supraleitern ist die BCS-Theorie jedoch unzureichend, da sie die COULOMBSche Abstoßung der Elektronen unberücksichtigt läßt und die Elektron-Phonon-Wechselwirkung stark vereinfacht. Aus diesem Grund muß die BCS-Theorie für diese Supraleiter modifiziert werden. Ferner wird für Hochtemperatur-Supraleiter eine reine Elektron-Elektron-Wechselwirkung ohne Beteiligung eines Phonons diskutiert [136]. Auf die Einzelheiten dieser modifizierten Theorien soll hier jedoch nicht eingegangen werden.

Der Übergang vom normalleitenden in den supraleitenden Zustand entspricht einem reversiblen Phasenübergang, der demzufolge mit Hilfe der Thermodynamik beschrieben werden kann. So wird zum Beispiel die freie Enthalpie eines Supraleiters unterhalb der Übergangstemperatur durch den MEISSNER-OCHSENFELDEffekt größer. Die Entropie wird aufgrund der Ordnung der Elektronen geringer. Aus der Temperaturabhängigkeit der Entropie S ergibt sich die Wärmekapazität C_p :

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \quad (4-10)$$

Bei T_C zeigt die Wärmekapazität einen Sprung (s. Abb. 4-31). Legt man hingegen ein Magnetfeld an, das ausreicht, um die Ordnung der Elektronen zu zerstören, findet man unterhalb von T_C einen anderen Verlauf der Wärmekapazität. Oberhalb

von T_C unterscheiden sich die Kurve nicht. Durch Analyse der Wärmekapazität als Funktion der Temperatur und eines externen Magnetfeldes können Materialien also ebenfalls hinsichtlich ihrer supraleitenden Eigenschaften untersucht werden.

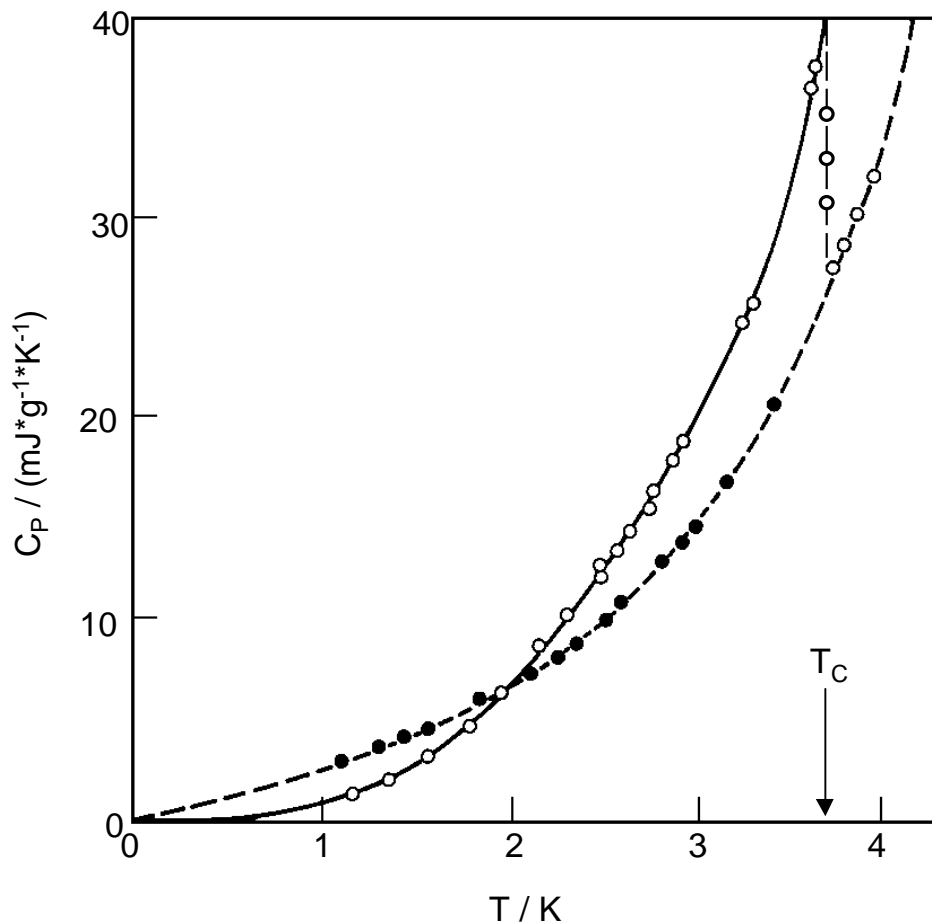


Abb. 4-31: Spezifische Wärmekapazität von Zinn als Funktion der Temperatur: (O) ohne äußeres Feld, (●) im Magnetfeld mit $H > H_C$ (normalleitend) [116].

Supraleiter lassen sich je nach ihrem Verhalten bei Anlegen eines externen Magnetfeldes H in zwei Klassen einteilen. Supraleiter, die einen idealen MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt aufweisen, werden Typ-I-Supraleiter genannt. Ihre Magnetisierung ergibt sich mit $\chi = -1$ (idealer Diamagnet) zu:

$$M = \chi \mu_0 H \quad (4-11)$$

$$\Rightarrow M = -\mu_0 H \quad (4-11 \text{ a})$$

4.3 Supraleitfähigkeitsuntersuchungen

Die Magnetisierung nimmt also linear mit Anwachsen des äußeren Magnetfeldes ab. Mit der Zunahme der Magnetisierung geht eine Steigerung der freien Enthalpie einher. Ist das äußere Magnetfeld hoch genug, kann somit durch Erhöhung der freien Enthalpie der Energiegewinn bei der Kondensation einzelner Elektronen zu COOPER-Paaren aufgehoben werden. Bei diesem kritischen Magnetfeld H_C wird das System normalleitend.

Typ-II-Supraleiter zeichnen sich hingegen durch einen unvollständigen MEISSNER-OCHSENFELD-Effekt aus. Bereits unterhalb von H_C dringt bei H_{C1} magnetischer Fluß in die Probe ein (s. Abb. 4-32). Bei einem oberen kritischen Magnetfeld H_{C2} ist die Probe vollständig mit magnetischem Fluß erfüllt und wird normalleitend.

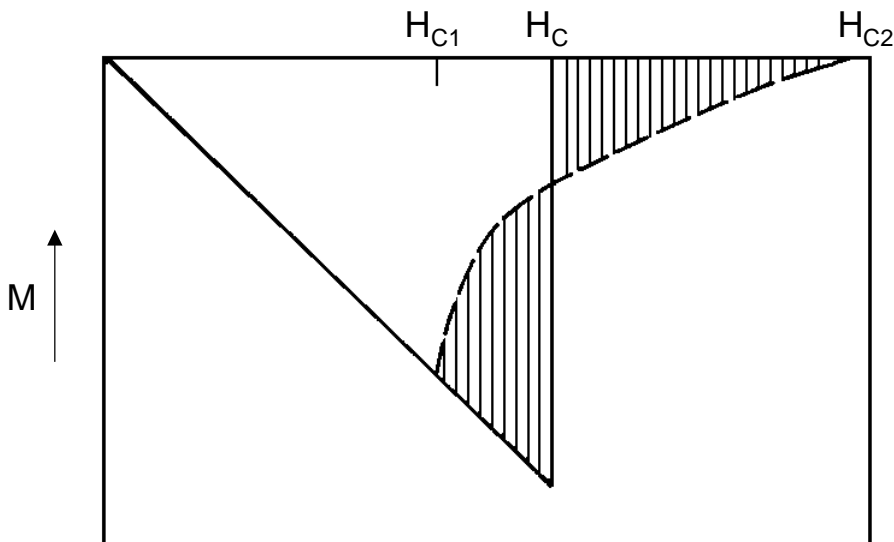


Abb. 4-32: Magnetisierungskurve langer Zylinder in Abhängigkeit vom achsenparallelen äußeren Feld H für Typ-I- (durchgezogene Kurve) und Typ-II-Supraleiter (gestrichelte Linie) [116].

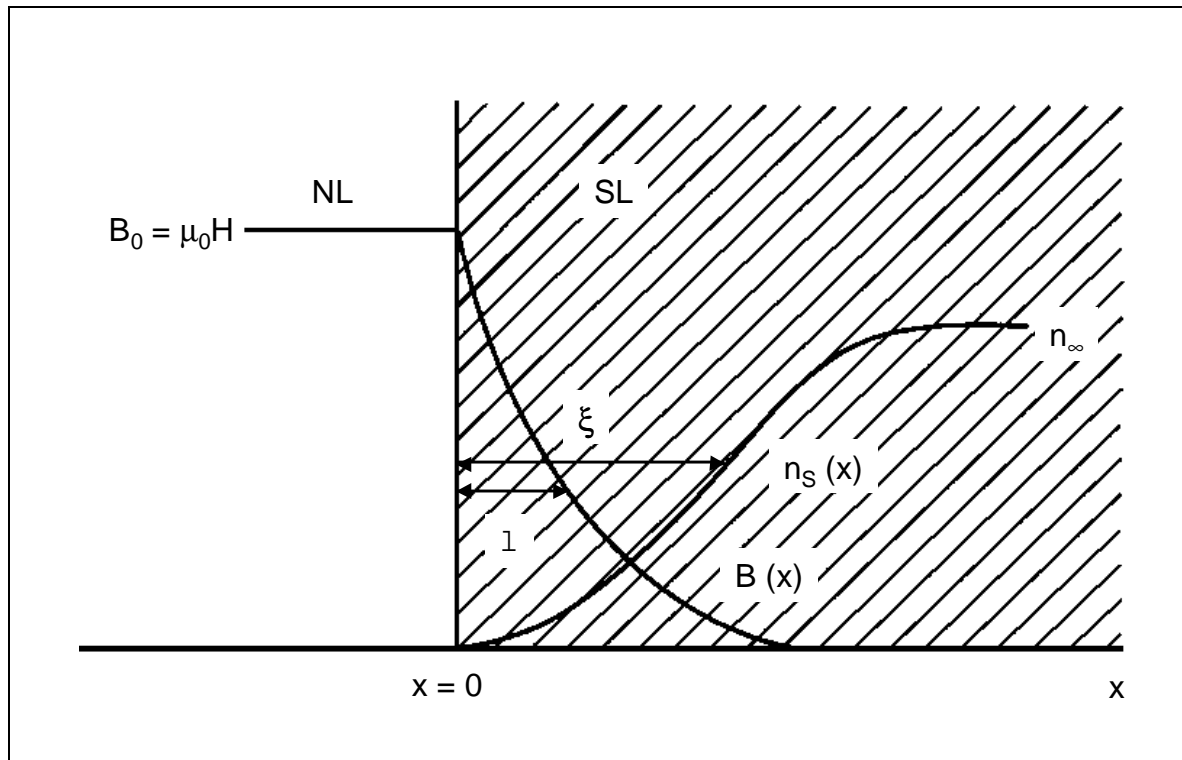


Abb. 4-33: Grenzfläche zwischen einem supraleitenden (SL) und einem normalleitenden (NL) Halbraum im Magnetfeld.

Zur Unterscheidung der beiden Arten von Supraleitern soll die Grenzschicht zwischen einem Normalleiter und einem Supraleiter betrachtet werden (Abb. 4-33). Die Dichte der COOPER-Paare n_s im Inneren des Normalleiters ist gleich null. Im Inneren des Supraleiters findet man hingegen eine ortsunabhängige Dichte n_∞ . Der Verlauf der Dichte an der Grenzschicht zwischen Normal- und Supraleiter ist nicht sprunghaft sondern kontinuierlich über eine Länge ξ , der Kohärenzlänge der COOPER-Paare. Ein äußeres magnetisches Feld dringt demnach über eine gewisse Distanz in die Probe ein. Die Distanz, über die der magnetische Fluß auf $1/e$ abfällt, wird LONDONSche Eindringtiefe l genannt. Sie berechnet sich gemäß:

$$B(X) = B_0 \exp(-x / l) \quad (4-12)$$

x stellt dabei eine beliebige Ortskoordinate dar. In Typ-I-Supraleitern ist die Eindringtiefe kleiner als die Kohärenzlänge der COOPER-Paare, in Typ-II-Supraleitern ist es umgekehrt.

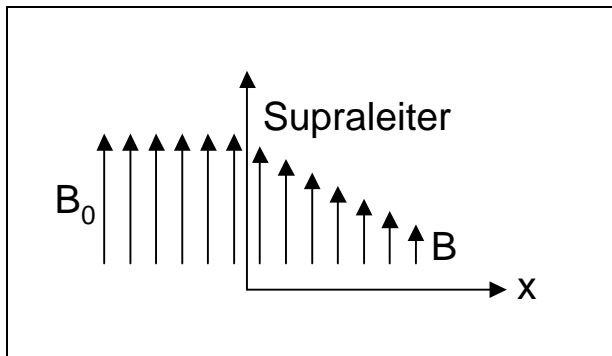


Abb. 4-34: Eindringen eines externen Magnetfeldes in einen Supraleiter.

Für das hier zu untersuchende Zinn gilt im Bulkmaterial: $\xi = 230$ nm, $\lambda = 34$ nm. Zinn ist demnach ein Typ-I-Supraleiter. Die hier untersuchten Proben weisen Durchmesser zwischen 5 und 70 nm auf, so daß in allen Fällen mit einem signifikanten Eindringen des magnetischen Feldes in die Probe zu rechnen sein muß. Die Proben sollen anhand ihres temperaturabhängigen magnetischen Verhaltens auf ihre supraleitenden Eigenschaften untersucht werden. Ihre magnetische Suszeptibilität sollte sich unterhalb der Übergangstemperatur von $T_C = 3.7$ K mit steigendem Porendurchmesser dem Idealwert von $\chi = -1$ annähern.

4.3.2 Zinngefüllte Aluminiumoxidmembranen

Abbildung 4-35 zeigt die Magnetisierungskurve einer zinngefüllten 10 V - Membran bei $T = 2$ K. Es ist ein deutlich diamagnetisches Verhalten zu erkennen. Aus der Steigung der Kurve zu Beginn läßt sich gemäß Gleichung 4-11 die Suszeptibilität bestimmen (hier in CGS-Einheiten³). Ab einer Feldstärke von $H_{C1} = 125$ Oe steigt die Suszeptibilität wieder. Dieser Wert liegt unterhalb der kritischen Feldstärke für das Bulkmetall ($H_C = 309$ Oe bei $T = 0$ K). Der Anstieg der Suszeptibilität verläuft nicht sprunghaft, wie für einen Typ-I-Supraleiter zu erwarten wäre, sondern graduell. Ein Wert für H_{C2} ist hierbei nur schlecht abzuschätzen. Das Verhalten der Probe ist mit dem eines Typ-II-Supraleiters vergleichbar. Dies deutet darauf hin, daß die Probe zu einem Großteil (vermutlich sogar komplett) vom magnetischen Feld durchdrungen ist. Demzufolge müßte sich das Verhalten der Probe dem eines Typ-I-Supraleiters annähern, wenn der Porendurchmesser

³ In CGS-Einheiten ist die Suszeptibilität gemäß $\chi = M / B = M / H$ definiert

größer wird. Ferner müßte aufgrund des stärker eindringenden Felds H_C mit sinkendem Porendurchmesser wachsen.

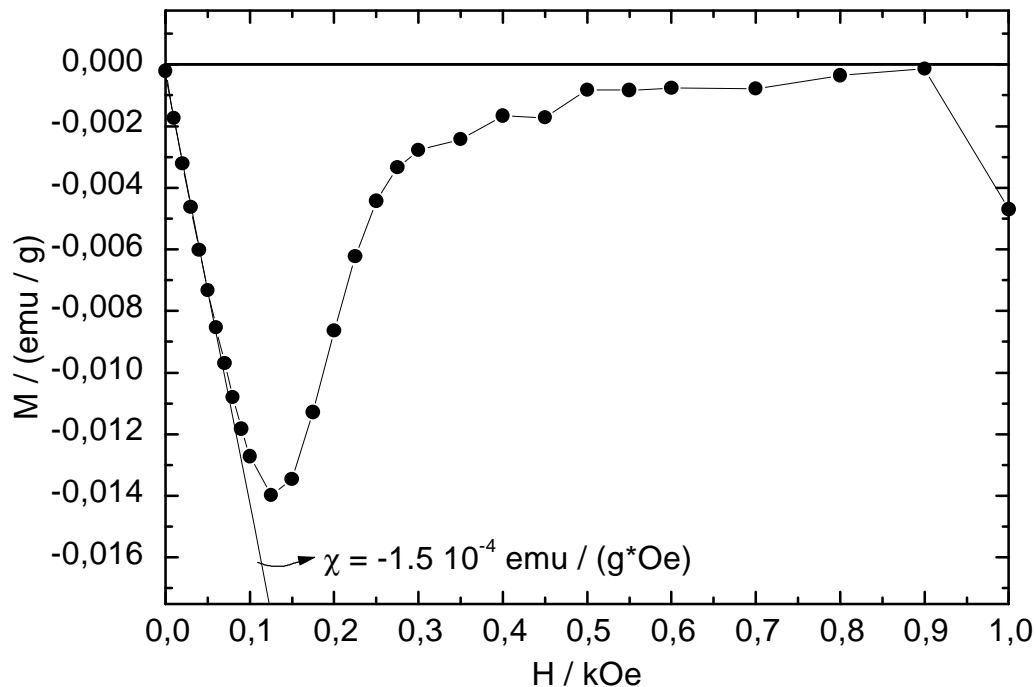


Abb. 4-35: Magnetisierungskurve einer zinngefüllten 10 V - Membran ($T = 2$ K).

Um sicher zu stellen, daß sich die beobachteten Effekte auf supraleitende Eigenschaften zurückführen lassen, wird die Suszeptibilität in Abbildung 4-36 gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt, daß die Suszeptibilität unterhalb der für das Bulkmetall bekannten Übergangstemperatur von $T_C = 3,7$ K negativ wird, die Probe wird diamagnetisch. Oberhalb von 3,7 K verhält sich das Material erwartungsgemäß leicht paramagnetisch. Dies deutet eindeutig auf die Kopplung von Elektronen zu COOPER-Paaren unterhalb von 3,7 K, so daß trotz des geringen Porendurchmessers, der signifikant unterhalb der LONDONSchen Eindringtiefe liegt, Eigenschaften eines typischen Supraleiters zu finden sind.

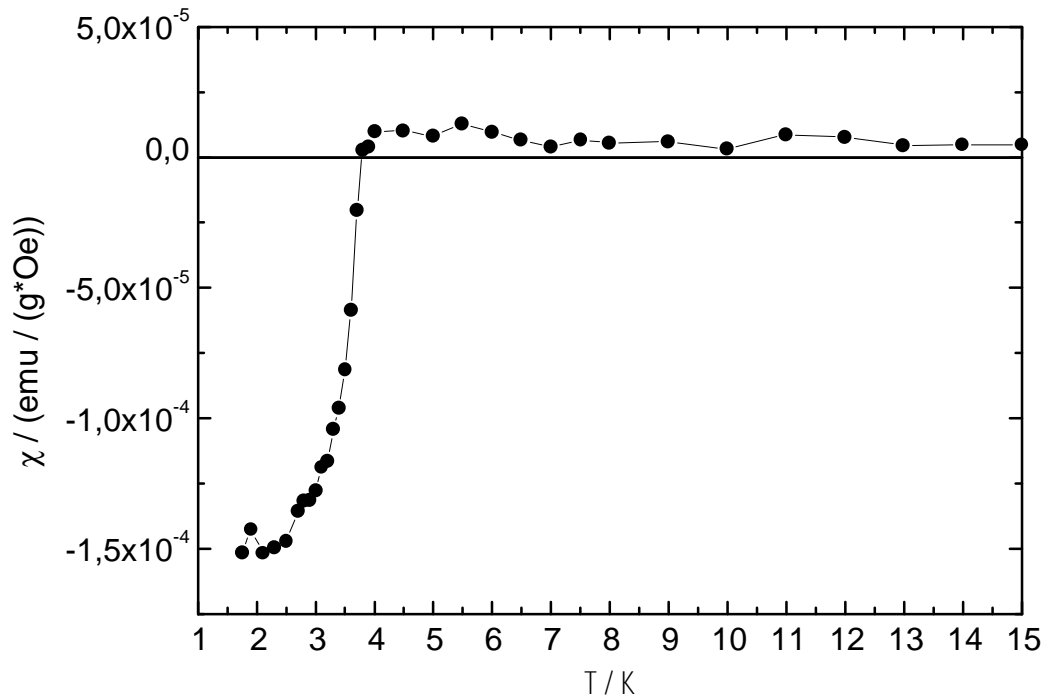


Abb. 4-36: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer zinngefüllten 10 V - Membran.

Das anhand der 10 V - Membran gezeigte Verhalten läßt sich qualitativ auch für 5- oder 20 V - Membranen reproduzieren. Für Porendurchmesser > 40 nm ist jedoch unterhalb $T = 3.7$ K kein diamagnetisches Verhalten zu beobachten (s. a. Abb. 4-37). Die Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität vom Porendurchmesser ist in Abbildung 4-38 dargestellt. Es ist kein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Porendurchmesser und der Suszeptibilität zu erkennen. Festzuhalten ist jedoch, daß für geringe Durchmesser unterhalb der Übergangstemperatur diamagnetisches Verhalten zu beobachten ist, während der erwartete Anstieg der diamagnetischen Suszeptibilität für Porendurchmesser, die größer sind als die LONDONSche Eindringtiefe, ausbleibt.

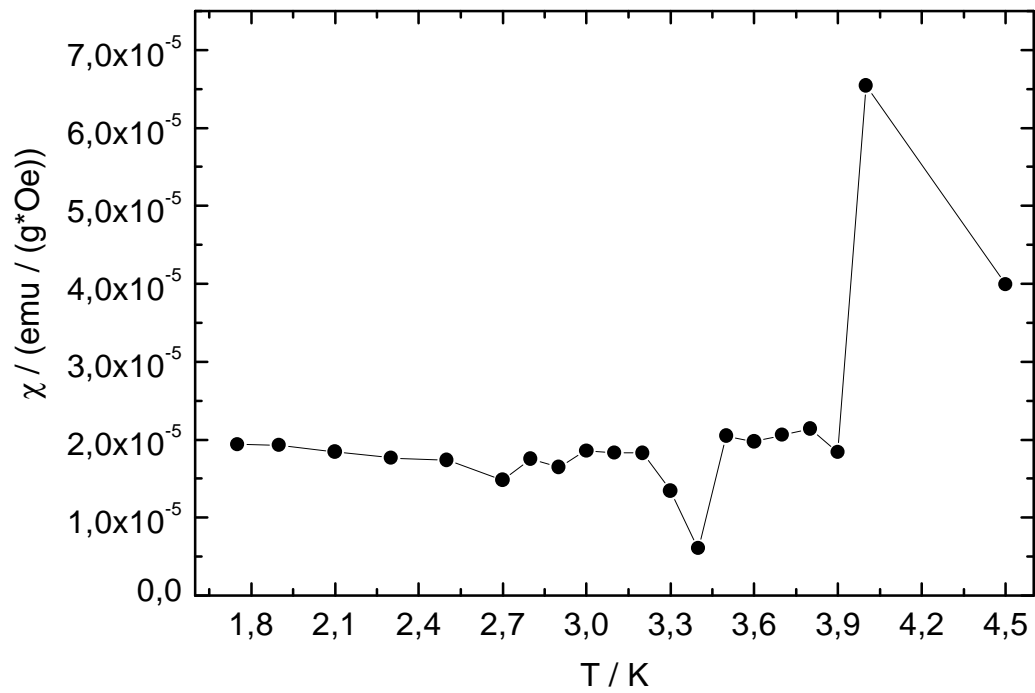


Abb. 4-37: Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität einer zinngefüllten 40 V - Membran.

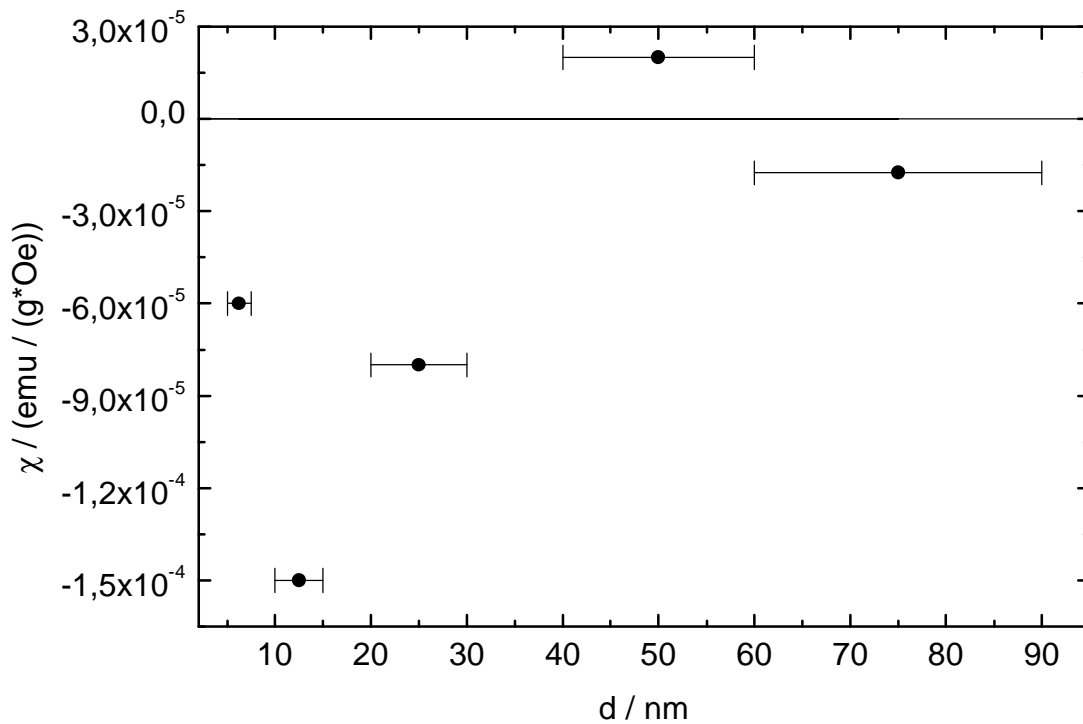


Abb. 4-38: Abhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität zinngefüllter Aluminiumoxidmembranen vom Porendurchmesser.

4.3 Supraleitfähigkeitsuntersuchungen

Ein Erklärungsansatz für das unerwartete Verhalten könnte die unterschiedliche Geometrie des abgeschiedenen Metalls innerhalb der Poren sein. So könnte die Bildung von Metallkolloiden anstelle von Metalldrähten innerhalb der Poren den geringer ausgeprägten Diamagnetismus der Proben mit größeren Porendurchmessern erklären. Dieser Erklärungsansatz konnte anhand von TEM-Aufnahmen bisher jedoch nicht bestätigt werden (s. Abb. 4-39 und 4-40).

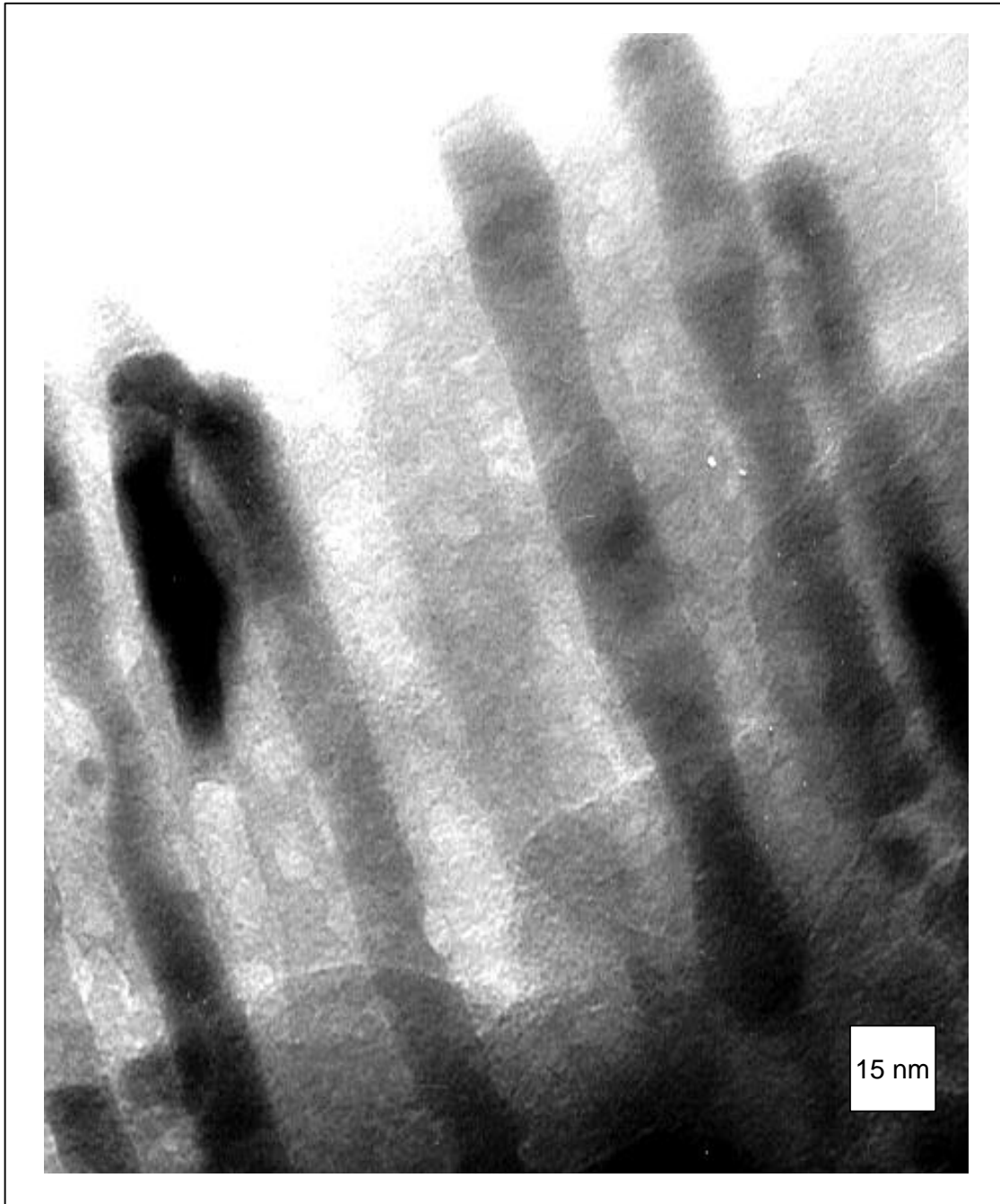


Abb. 4-39: TEM-Aufnahme einer zinngefüllten 20 V - Membran.

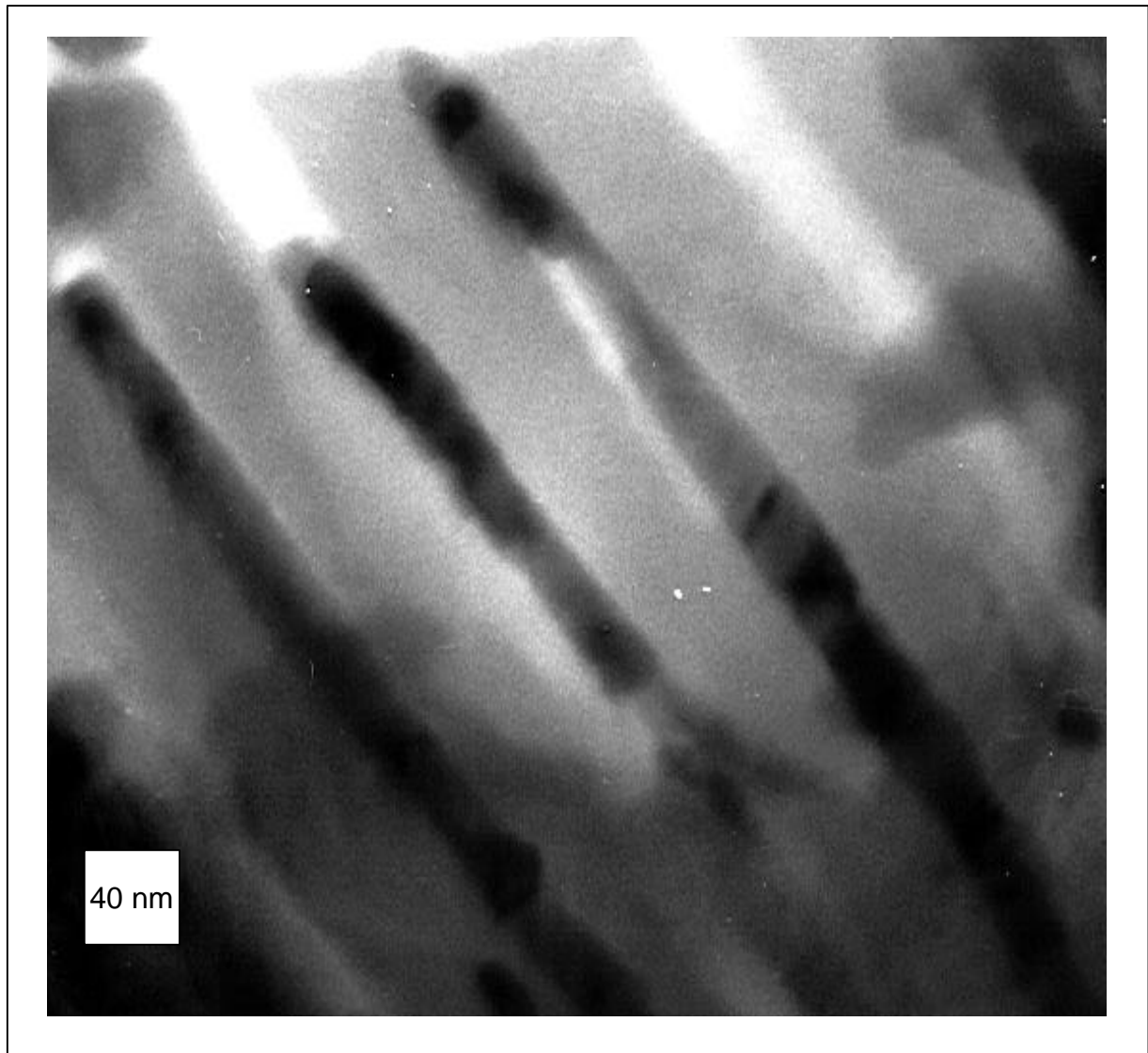


Abb. 4-40: TEM-Aufnahme einer zinngefüllten 40 V - Membran.

Ein weiterer Erklärungsansatz ist die Ausbildung unterschiedlicher kristallographischer Strukturen. So ist bekannt, daß Zinn als Bulkmetall bei Zimmertemperatur in einer tetragonalen, metallischen Modifikation vorliegt. Unterhalb von 13.2 °C wandelt es sich in eine kubische, halbmetallische Form um. Diese beiden Modifikationen unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften. Sie weisen beispielsweise unterschiedliche Dichten, modifizierte Atom-Atom-Abstände und unterschiedliche elektrische Leitfähigkeiten auf [137]. Denkbar ist hier, daß sich analog zu den in Kapitel 4.2.3 untersuchten cobaltgefüllten Membranen in Poren unterschiedlichen Durchmessers verschiedene Kristallstrukturen ausbilden können. So ist es beispielsweise denkbar, daß in Poren mit geringen Durchmessern lediglich

metallisches β -Zinn gebildet wird, da dieses mit 7.285 g/cm^3 über die im Vergleich zum halbmetalischen α -Zinn (5.769 g/cm^3) deutlich höhere Dichte verfügt, ähnliche Zinnmengen also deutlich weniger Volumen in Anspruch nehmen als dies für α -Zinn der Fall wäre. Lediglich das metallische β -Zinn zeigt jedoch unterhalb von 3.7 K Supraleitfähigkeit, was die Ergebnisse der Messungen an Membranen mit geringen Porendurchmessern erklären könnte. Die im Bulkmetall zu beobachtende Umwandlung von β -Zinn in α -Zinn unterhalb von 13.2 °C könnte aufgrund des großen Dichteunterschiedes und des geringen zur Verfügung stehenden Volumens gehemmt sein. In großen Poren könnte sich hingegen leichter halbmetalisches α -Zinn bilden. α -Zinn weist jedoch keine Supraleitfähigkeit auf, was die Ergebnisse der Messungen an Membranen mit großen Porendurchmessern erklären könnte. Zu klären bleibt bei diesem Ansatz jedoch die Frage, warum sich in kleinen Poren β -Zinn und in großen Poren α -Zinn bildet, beziehungsweise, bei welchem Porendurchmesser die Grenze für die Bildung der einen oder der anderen Modifikation liegt. Ferner ist bislang nicht zu erklären, warum sich das in Poren mit großen Durchmessern gebildete α -Zinn bei Raumtemperatur nicht in β -Zinn umwandelt. Aufschluß über die kristallographische Struktur sowie die Umwandlung der Modifikationen können (temperaturabhängige) Röntgenabsorptions- und -streuungsexperimente sowie MÖßBAUER-spektroskopische Untersuchungen geben, so daß an dieser Stelle noch keine abschließende Bewertung möglich ist.

4.3.3 Zusammenfassung

Zinngefüllte Aluminiumoxidmembranen zeigen für Porendurchmesser < 40 nm unter der für das Bulkmetall bekannten Übergangstemperatur von 3.7 K diamagnetisches Verhalten. Bei Anlegen eines kritischen äußeren Magnetfeldes, das unterhalb des kritischen Feldes des Bulkmaterials liegt, steigt die Suszeptibilität an. Beide Tatsachen weisen auf supraleitende Eigenschaften der entsprechenden Zinn-Nanodrähte hin. Für Porendurchmesser > 40 nm kann kein signifikanter Diamagnetismus festgestellt werden. Entgegen den Erwartungen verhalten sich Zinn-Nanodrähte mit Durchmessern, die unterhalb der LONDONSchen Eindringtiefe für Zinn liegen, also wie typische Supraleiter (2. Art), während solche mit Porendurchmessern, die größer als λ sind, keinen deutlichen Hinweis auf supraleitende Eigenschaften zeigen. Sowohl die Tatsache, daß Nanodrähte mit geringen Porendurchmessern diamagnetisches Verhalten zeigen, als auch der Zusammenhang zwischen der magnetischen Suszeptibilität und dem Porendurchmesser sind derzeit nicht abschließend zu erklären. Als Erklärungsansatz dient die Bildung der dichteren, metallischen Zinn-Modifikation in Poren mit geringen Durchmessern. Diese Zinn-Modifikation wird unterhalb von 3.7 K supraleitend, während die eventuell in größeren Poren gebildete halbmetallische Zinn-Modifikation keine Supraleitfähigkeit aufweist. Zur genaueren Analyse sind temperaturabhängige Röntgenabsorptions- und Röntgenstreuungsexperimente oder MÖßBAUER-spektroskopische notwendig. Ferner könnten thermodynamische Messungen sowie Untersuchungen der optischen Eigenschaften unter Umständen weiteren Aufschluß über die Abhängigkeit der Supraleitfähigkeit vom Porendurchmesser geben. Insbesondere für die thermodynamischen Messungen ist der mit 2 - 3 % geringe Metallgehalt der Proben jedoch als kritisch anzusehen.

5 Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetallclustern

Zur Charakterisierung von Übergangsmetallclustern, aber auch zu deren Nutzung zum Beispiel in der künftigen Nanoelektronik ist es notwendig, sie möglichst geordnet zu strukturieren. Daher wurden zahlreiche Versuche unternommen, Cluster dreidimensional (z. B. als Einkristall), zweidimensional (z. B. als Monolage), eindimensional (z. B. als Kette oder Draht) und nulldimensional (als einzelnen Quantenpunkt) zu arrangieren [19, 22, 24, 57, 92, 138 - 152]. Die in dieser Arbeit erzeugten metallischen Nanodrähte können zur Kontaktierung einzelner Übergangsmetallcluster genutzt werden. Dazu werden sie in zwei Schritten zunächst mit bifunktionellen Molekülen und danach mit den entsprechenden Übergangsmetallclustern belegt. Gelingt es, jede Metallsäule mit einem einzelnen Cluster zu belegen, erhält man eine - im Idealfall hochgeordnete - Struktur von bis zu 10^{11} einzelnen Clustern pro Quadratzentimeter.

5.1 Theoretische Grundlagen [4, 5]

Zur Darstellung von Übergangsmetallclustern stehen grundsätzlich verschiedene Methoden zur Verfügung. So werden beispielsweise lithographische Verfahren, CVD-Methoden, Clusterstrahl-Techniken und chemische Fällungsreaktionen zur Erzeugung sowohl ungeschützter als auch ligandstabilisierter Cluster verwendet. Ligandstabilisierte Cluster zeichnen sich gegenüber den ungeschützten Clustern durch ihre hohe Stabilität, gute Reproduzierbarkeit und geringe Größenverteilung aus. Dem steht jedoch der Einfluß der Ligandhülle auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften gegenüber. Als Liganden können neben Carbonylgruppen zum Beispiel sterisch anspruchsvolle Moleküle wie Triphenylphosphan, Phenanthrolin oder Silsesquioxan verwendet werden.

Cluster mit 13, 55, 147, 309, 561, 1415 oder 2057 Atomen zeichnen sich häufig durch eine besondere Stabilität aus. In diesen Clustern wird ein zentrales Metallatom von 12 Atomen koordiniert. Diese maximale Koordination, die derjenigen im Bulkmetall entspricht, setzt sich in den weiteren Schalen fort, so daß solche sogenannten full-shell-Cluster gewissermaßen einen Ausschnitt aus dem Gitter des Bulkmetalls darstellen. Die Anzahl N der Atome in einem full-shell-Cluster läßt sich anhand folgender Reihenentwicklung beschreiben:

$$N = 1 + \sum_{i=1}^n (10i^2 + 2) \quad (5-1)$$

n stellt dabei die Anzahl der Schalen im Cluster dar. Neben dieser geometrischen Stabilisierung, die vor allem bei Gold-, Platin-, Palladium- oder Rhodiumclustern zu beobachten ist, sind Cluster bekannt, die sich durch eine besondere elektronische Stabilität auszeichnen (z. B. Na-Cluster). Beispiele für ligandstabilisierte full-shell-Cluster sind $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ [153], $\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\text{Cl}_6$ [154], $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ [155], $\text{Pt}_{309}\text{phen}_{36}\text{O}_{30}$ [156], $\text{Pd}_{561}\text{phen}_{36}\text{O}_{200}$ [157], $\text{Pd}_{1415}\text{phen}_{54}\text{O}_{1100}$ [157] und $\text{Pd}_{2057}\text{phen}_{84}\text{O}_{1600}$ [157]. Neben diesen Clustern existiert eine Reihe von Übergangsmetallkolloiden, die zumeist einen Durchmesser > 10 nm aufweisen und über eine uneinheitliche Größenverteilung verfügen.

Die oben genannten Cluster weisen physikalische Eigenschaften auf, die sich zum Teil signifikant von denen des Bulkmetalls unterscheiden. Dies ist neben dem geänderten Verhältnis von Oberflächenatomen im Vergleich zur Gesamtzahl der Atome auf den Verlust der kontinuierlichen elektronischen Bandstruktur des Bulkmetalls zurückzuführen. Abbildung 5-1 zeigt schematisch die elektronische Zustandsdichte von molekularen Verbindungen (a) im Vergleich zu Clustern (b) und zum Bulkmetall (c). Der Übergang von kontinuierlichen Bändern zu diskreten Energieniveaus verläuft demnach graduell und ist abhängig von der Anzahl der Atome im Cluster.

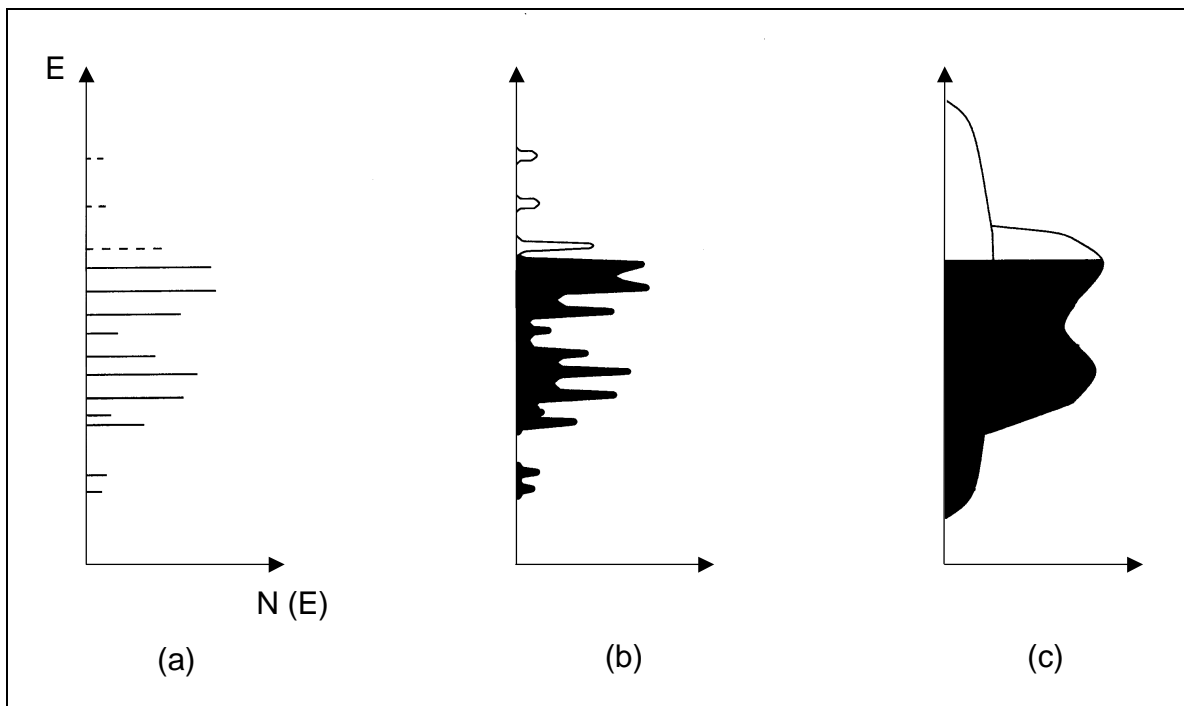


Abb. 5-1: Schematische Darstellung der elektronischen Zustandsdichte von molekularen Verbindungen (a), von Metallclustern (b) und vom Bulkmetall (c) [22].

Die im Vergleich zum Bulkmetall veränderte elektronische Zustandsdichte äußert sich zum Beispiel bei Messungen des elektrischen Widerstandes. So wird je nach Größe des Clusters und der Temperatur, bei der die Messung durchgeführt wird, OHMSches Verhalten für große Cluster bei Zimmertemperatur, das Auftreten einer sogenannten COULOMB-Blockade bei niedrigen Spannungen für große Cluster bei niedrigen Temperaturen und für kleine Cluster bei Zimmertemperatur oder ein treppenstufenartiger Verlauf (COULOMB-Treppenstufen) für kleine Cluster bei niedrigen Temperaturen festgestellt [14, 19, 22, 149, 150]. Der in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ weist bei Zimmertemperatur eine COULOMB-Blockade auf und zeigt bereits bei 90 K COULOMB-Treppenstufen (s. Abb. 5-2).

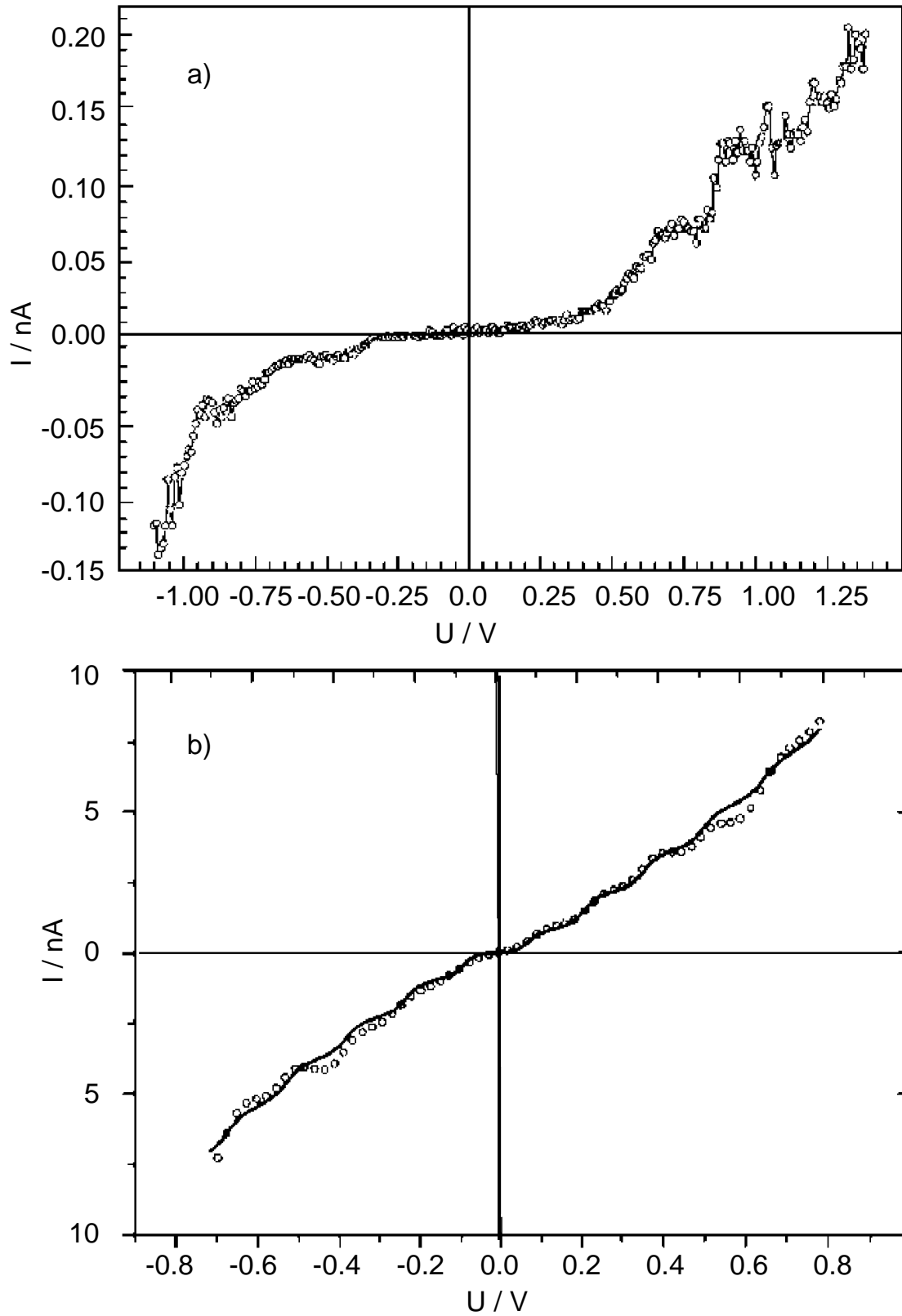


Abb. 5-2: Strom-Spannungs-Kennlinien von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ a) bei 298 K und b) bei 90 K [22].

Das in Abbildung 5-2 dargestellte elektrische Verhalten ermöglicht die Nutzung von Übergangsmetallclustern in Transistoren der künftigen Nanoelektronik. Werden für die Speicherung eines Bits an Information in herkömmlichen Halbleiterbausteinen heute noch 10^4 bis 10^5 Elektronen benötigt, ermöglicht die Nutzung von Übergangsmetallclustern die Speicherung eines Bits mit nur einem einzigen Elektron [158]. Dazu kann ein solcher Quantenpunkt elektrisch kontaktiert und dann über eine Gate-Elektrode kapazitiv angesteuert werden [15, 159]. Dabei kann es bei ausreichenden Gate-Spannungen zum Tunneln einzelner Elektronen kommen. Die Ladung auf dem Cluster wird demnach um e erhöht beziehungsweise vermindert. Dieser SET-Effekt (Single Electron Tunneling) führt zur Erhöhung (Verminderung) der elektrostatischen Energie des Clusters E_C um den Betrag

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \quad (5-2).$$

C stellt dabei die Kapazität der Kontaktelektroden dar. Um die Ladung auf dem Cluster lokalisieren zu können, muß diese elektrostatische Energie größer sein als die thermische Energie der Atomschwingungen E_T , die zu Schwankungen der Kondensatorladung führen kann. Für E_T gilt:

$$E_T = k_B T \quad (5-3).$$

Demnach muß folgende Ungleichung zur Beobachtung von SET-Effekten erfüllt sein:

$$\frac{e^2}{2C} \gg k_B T \quad (5-4).$$

Entweder muß also die Temperatur klein sein (große Cluster) oder die Kapazität der Meßanordnung muß klein gewählt werden. Die Kapazität ist gemäß nachfolgender Gleichung definiert:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 A}{d} \quad (5-5).$$

Bei gegebener Dielektrizitätskonstanten ϵ und gegebenem Elektrodenabstand d muß also die Fläche des Clusters möglichst gering sein. Für den Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ ergibt sich gemäß dieser Gleichung eine Kapazität von ca. $4 \cdot 10^{-19}$ F, so daß bereits bei Zimmertemperatur SET-Effekte beobachtet werden können.

Der Ladungsüber- oder -unterschluß auf dem Cluster verursacht eine Spannung, die sich gemäß

$$U = e / C \quad (5-6)$$

berechnen läßt. Diese Spannung ruft einen Tunnelstrom I hervor:

$$I = U / R_T \quad (5-7).$$

R_T ist der Tunnelwiderstand. Die Lebensdauer τ der Ladung berechnet sich demnach zu:

$$\tau = R_T C \quad (5-8).$$

Diese Lebensdauer führt zu einer Energieunschärfe der elektronischen Zustände δE .

$$\delta E = \frac{h}{\tau} = \frac{h}{R_T C} \quad (5-9)$$

Um quantenmechanische Ladungsfluktuationen, also spontane Tunnelprozesse möglichst auszuschließen, muß die elektrostatische Energie deutlich größer sein als die Energieunschärfe. Es gilt also:

$$E_C = e^2 / 2 C \gg \delta E \quad (5-10).$$

Führt man den Quanten-HALL- oder VON-KLITZING-Widerstand R_{QH} ein ($R_{QH} = h / e^2$), ergibt sich aus Gleichung 5-10:

$$\frac{h}{2CR_{QH}} \gg \frac{h}{CR_T} \quad (5-11).$$

Damit erhält man letztlich

$$R_T \gg R_{QH} \quad (5-12).$$

Dies ist die zweite Bedingung zur Beobachtung von SET-Effekten.

Betrachtet man die Strom-Spannungs-Kennlinie genau, stellt man fest, daß bis zu einer Spannung von $U = \pm e / 2 C$ kein Strom zu beobachten ist (COULOMB-Blockade). Danach kommt es zur Übertragung eines einzelnen Elektrons. Weitere Tunnelprozesse beobachtet man jeweils bei Spannungen von

$$U = \pm n \frac{e}{2C}; n \in \{1, 2, 3, \dots\} \quad (5-13).$$

Dies entspricht dem in Abbildung 5-3 skizzierten Verlauf. Übergangsmetallcluster wie $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ stellen somit eine Möglichkeit zur Verwirklichung einer mehrwertigen Logik mit jeweils einem Elektron dar.

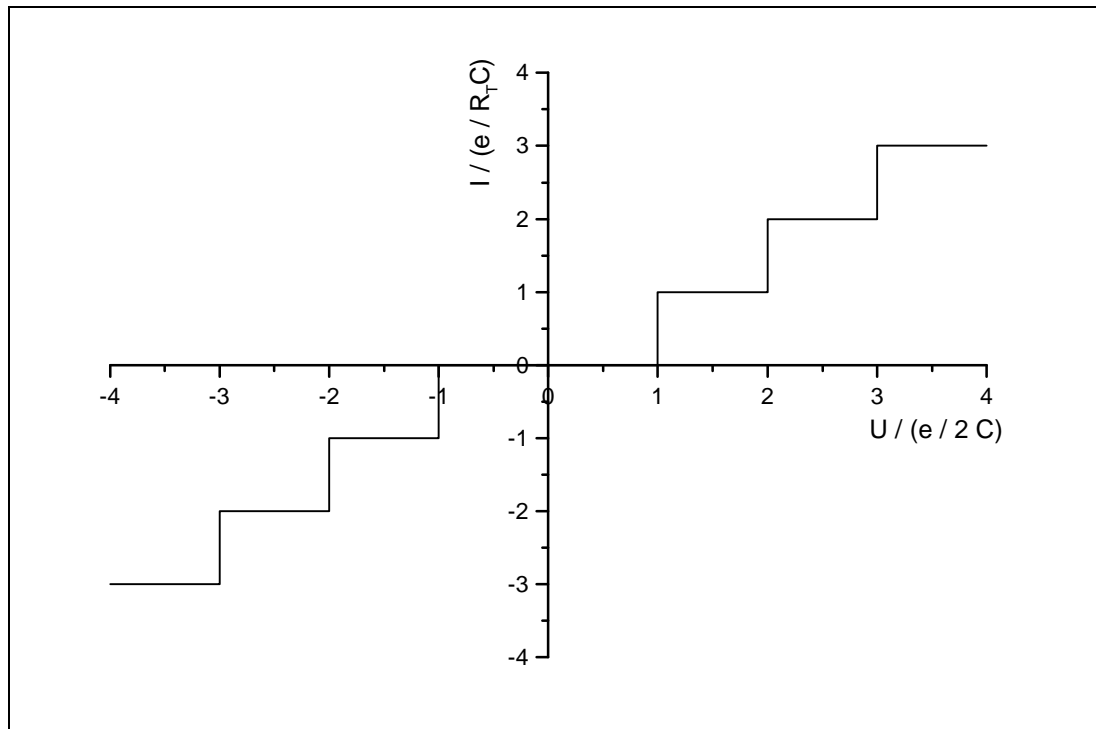


Abb. 5-3: Schematischer Verlauf der Strom-Spannungs-Kennlinie für Quantenpunkte.

5.2 Vorgehensweise und Ergebnisse

Die Belegung der Metallsäulen (bevorzugt Gold- und Silbersäulen) gliedert sich in mehrere Schritte, die größtenteils mittels AFM kontrolliert werden können.

5.2.1 Auflösen der Barrierschicht

Die Belegung der Säulen mit Clustern wird von der Barrierschicht-Seite der Membran vorgenommen, da diese Seite über eine geringere Rauigkeit verfügt als die dem Elektrolyten zugewandte Seite. Ferner beginnt das Metallwachstum in der Pore an der Porenbasis, also oberhalb der Barrierschicht. Da nicht garantiert werden kann, daß alle Säulen die Poren komplett füllen, stehen demnach auf der Barrierschicht-Seite mehr Metallsäulen zur Kontaktierung zur Verfügung als auf der dem Elektrolyten zugewandten Seite.

Im ersten Schritt wird die Barrierschicht mit Phosphorsäure aufgelöst. Zur Kontrolle wird dieser Schritt zunächst an ungefüllten Membranen untersucht. Abbildung 5-4 zeigt die AFM-Aufnahme der Barrierschicht einer ungefüllten 20 V -Membran, Abbildung 5-5 zeigt dieselbe Membran nach 15 minütiger

Behandlung mit Phosphorsäure. Die Dauer der Behandlung hängt von der Barrierschichtdicke und der Konzentration der Phosphorsäure ab.

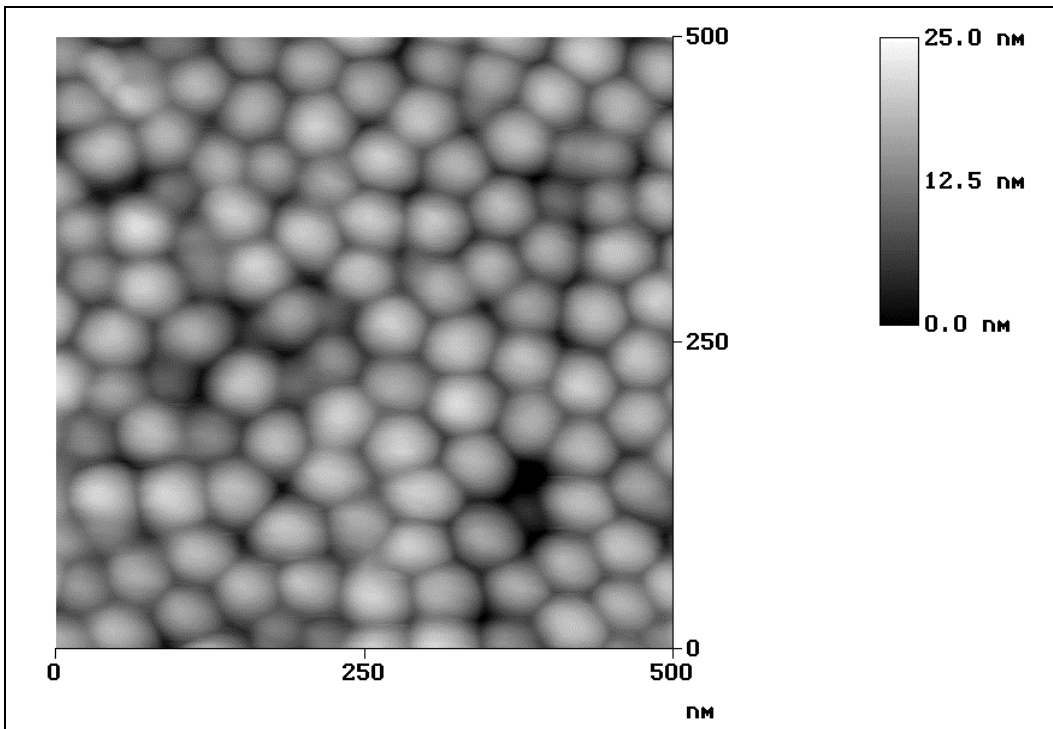


Abb. 5-4: AFM-Aufnahme der Barrierschicht einer ungefüllten 20 V - Membran.

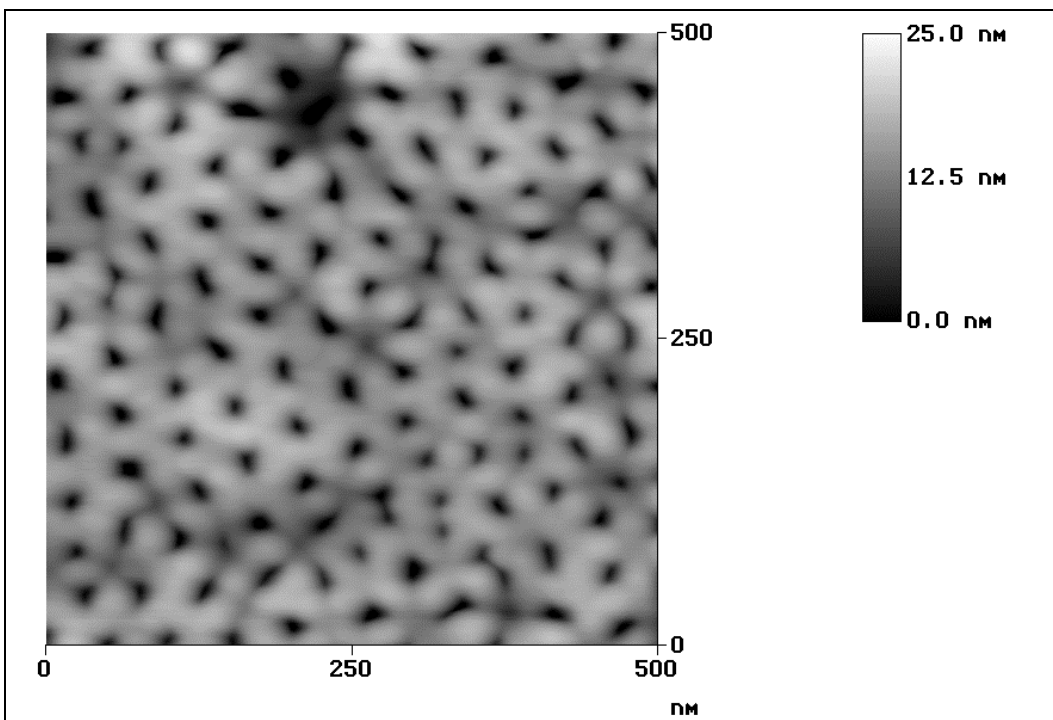


Abb. 5-5: AFM-Aufnahme einer ungefüllten 20 V - Membran nach 15 minütiger Behandlung der Barrierschicht mit zwanzigprozentiger Phosphorsäure.

5.2 Vorgehensweise und Ergebnisse

Die Abbildungen 5-6 und 5-7 zeigen silbergefüllte 20 V - Membranen, die auf dieselbe Weise behandelt wurden. Dabei ist in Abbildung 5-6 zu erkennen, daß nahezu alle Poren mit Silber gefüllt sind, während in Abbildung 5-7 einige ungefüllte Poren zu erkennen sind. Ferner sieht man, daß die Säulen die Poren zum Teil nicht komplett ausfüllen. Dies ist vermutlich auf die Auflösung der Porenwände durch die Phosphorsäure zurückzuführen. Die Unterscheidung der Silbersäulen von der Struktur der Barrierschicht ist häufig nicht eindeutig, so daß in jedem Fall Kontrollexperimente mit ungefüllten Membranen notwendig sind.

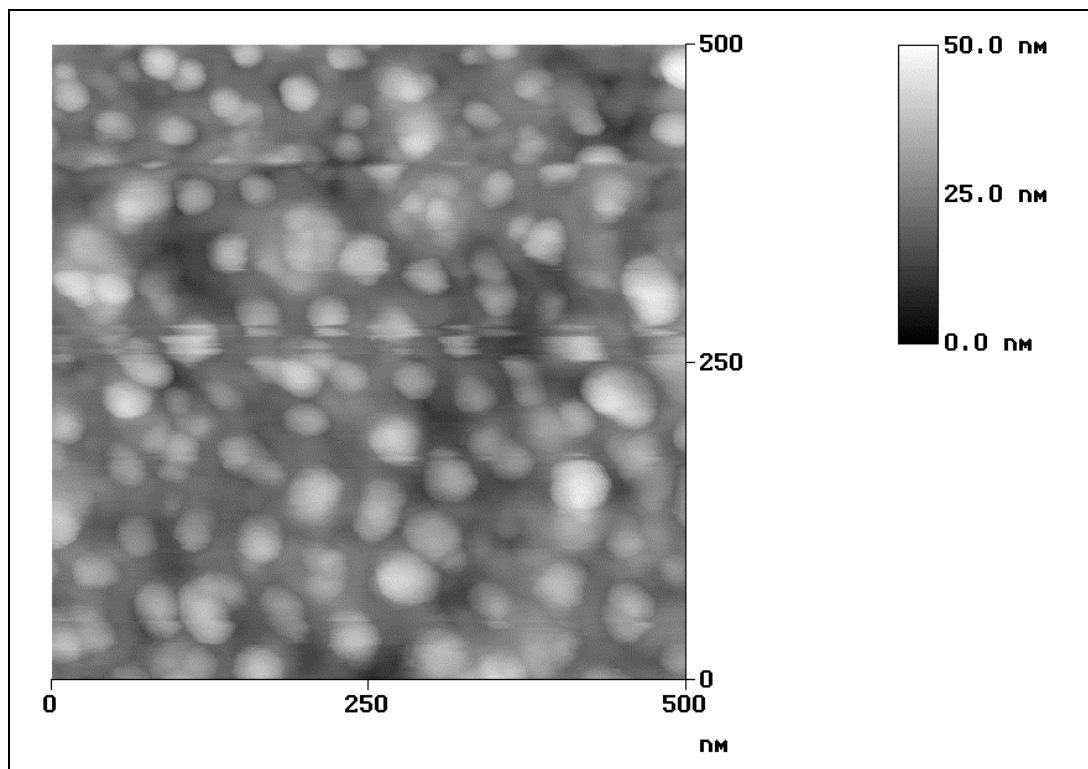


Abb. 5-6: AFM-Aufnahme einer silbergefüllten 20 V - Membran nach 15 minütiger Behandlung der Barrierschicht mit zwanzigprozentiger Phosphorsäure.

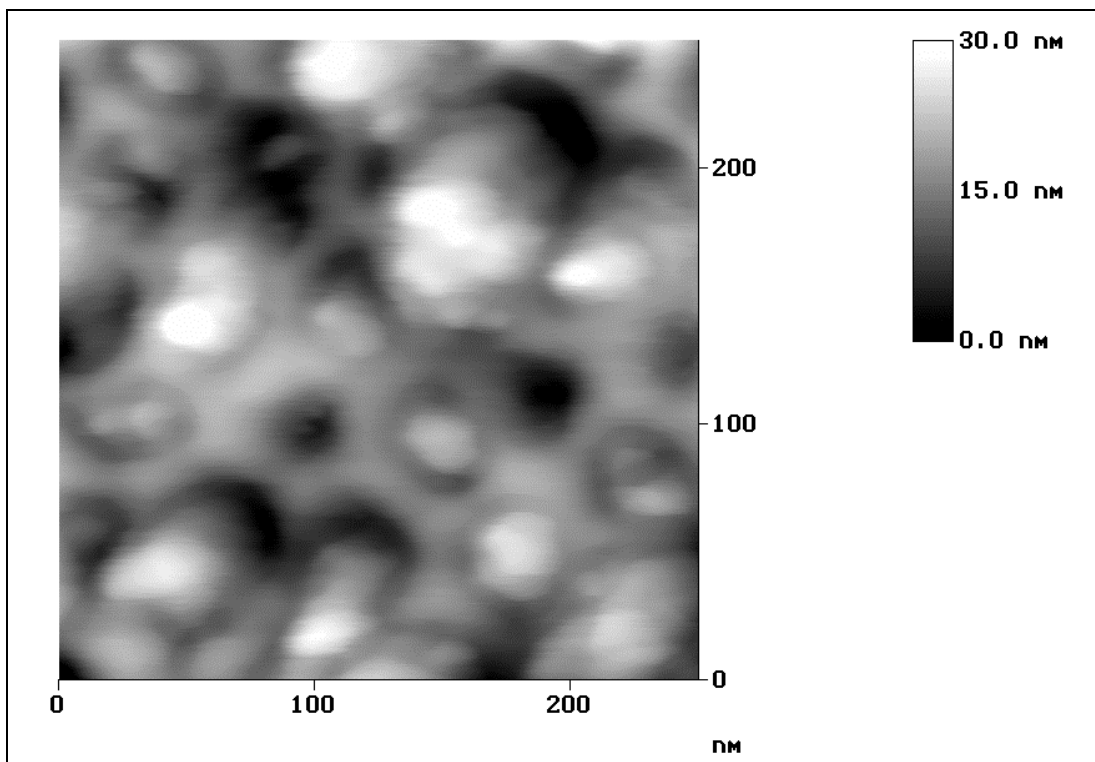


Abb. 5-7: AFM-Aufnahme einer silbergefüllten 20 V - Membran nach 15 minütiger Behandlung der Barrierschicht mit zwanzigprozentiger Phosphorsäure.

5.2.2 Belegung der Metallsäulen mit bifunktionellen Molekülen

Zur Fixierung der Cluster auf den Metallsäulen werden bifunktionelle organische Moleküle verwendet. Diese Moleküle müssen sich mit einer funktionellen Gruppe an die Metallsäule und mit der anderen funktionellen Gruppe entweder direkt an den Clusterkern oder an die Ligandhülle des Clusters binden. Für den hier verwendeten Cluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ können beispielsweise Thiofunktionen, die sich durch Austausch eines Triphenylphosphan-Liganden direkt an den Clusterkern binden, eingesetzt werden [152]. Auch zur Koordination an die Gold- beziehungsweise Silbersäulen kann eine Thiofunktion dienen [160 - 167]. Zur Verknüpfung der Gold- oder Silbersäulen mit Goldclustern werden die metallgefüllten Membranen daher zunächst mit Dithiolen versetzt. Dabei können sich die Dithiole auf unterschiedliche Arten auf den Metallsäulen arrangieren (s. Abb. 5-8).

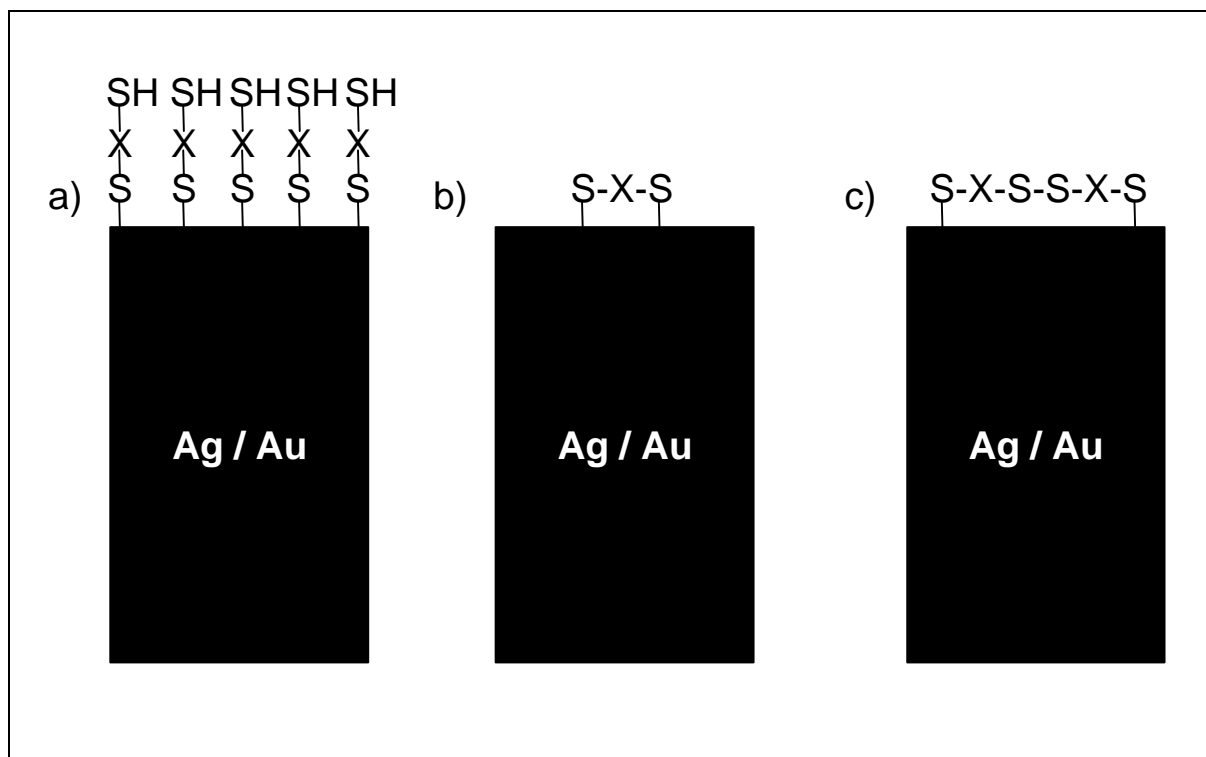


Abb. 5-8: Mögliche Arrangements von Dithiolen auf Gold- oder Silber-Nanodrähten: a) einzelne Moleküle mit einer Thiofunktion gebunden, b) Bindung über beide Thiofunktionen, c) Di- beziehungsweise Oligomerisierung der Dithiole.

Die Dithiole können sich einerseits mit nur einer Thiolfunktion an die Säule binden, so daß die zweite Thiolfunktion zur Bindung an den Cluster zur Verfügung steht (Abb. 5-8 a). Ferner können sich die Dithiole mit beiden Thiolfunktionen an die Säule binden (Abb. 5-8 b) oder di- beziehungsweise oligomerisieren und sich mit mindestens zwei Thiolfunktionen an die Säule binden (Abb. 5-8 c). Die beiden zuletzt genannten Fälle eignen sich nicht zur späteren Verknüpfung mit den Clustern. Ob sich die Thiole an die Metallsäule binden und in welcher Art dies geschieht, wird im Folgenden mittels RAMAN-Spektroskopie analysiert. Die RAMAN-Ergebnisse werden dabei durch massenspektroskopische Messungen unterstützt.

5.2.2.1 Theorie des SERS-Effektes [168 - 173]

Aufgrund ihrer geringen Konzentration⁴ können die auf den Metallsäulen fixierten Moleküle mit herkömmlichen spektroskopischen Methoden nicht nachgewiesen werden. Unter Ausnutzung des SERS (Surface-Enhanced RAMAN Scattering) Effektes können jedoch auch geringe Konzentrationen organischer Moleküle, die auf einer Gold- oder Silberoberfläche fixiert sind, nachgewiesen werden.

VAN DUYN [174] und CREIGHTON [175] konnten 1977 unabhängig voneinander zeigen, daß die Intensitäten der RAMAN-Signale von Pyridin, das auf einer elektrochemisch angerauten Silberelektrode adsorbiert wurde, um einen Faktor $> 10^5$ stiegen. Dieser Anstieg ist nicht nur auf die - aufgrund der höheren Rauigkeit - höhere Pyridinkonzentration zurückzuführen, sondern hängt direkt mit den optischen Eigenschaften der Substrate zusammen. Zur Erklärung dieses Anstieges wurden zwei Mechanismen vorgeschlagen: ein elektromagnetischer und ein chemischer Mechanismus. Der genaue Einfluß dieser beiden Mechanismen kann nur abgeschätzt werden, so daß quantitative Aussagen bei SERS-Messungen jeglicher Art in der Regel nicht getroffen werden können. Angenommen wird jedoch, daß der elektromagnetische Mechanismus allein eine Verstärkung um einen Faktor $> 10^4$ verursacht, während der chemische

⁴ Bezogen auf die gesamte Membranoberfläche handelt es sich - selbst bei quantitativer Belegung aller Säulen - um eine Sub-Monolage.

Mechanismus, wenn er überhaupt auftritt, lediglich für eine Verstärkung des RAMAN-Signals um einen Faktor 10 - 100 verantwortlich gemacht werden kann.

Zur Erklärung des elektromagnetischen Mechanismus muß zunächst auf die optischen Eigenschaften von Metallen im allgemeinen eingegangen werden [26, 115, 176]. Tritt elektromagnetische Strahlung in Wechselwirkung mit Metallen, so beeinflußt sie diese auf elektronischer Ebene. Nimmt man an, daß sich die Elektronen frei innerhalb des Kristallgitters bewegen können, so werden sie durch das elektrische Wechselfeld der Strahlung zu harmonischen Schwingungen angeregt. Die Lösung der zugehörigen Schwingungsgleichung führt unter Berücksichtigung der Polarisation zu einem Ausdruck für den komplexen Brechungsindex des Metalls [115]:

$$\hat{n}^2 = 1 - \frac{e^2 N_f}{\pi m v^2} \quad (5-14)$$

\hat{n} ist der komplexe Brechungsindex, N_f die Anzahl freier Elektronen pro Kubikzentimeter, m die Masse des Elektrons und v die Frequenz der elektromagnetischen Strahlung. Für den komplexen Brechungsindex gilt:

$$\hat{n} = n - i k \quad (5-15).$$

Unter Zuhilfenahme des Brechungsindex ergibt sich die Reflektivität R der Metalle, also der Teil der elektromagnetischen Strahlung, die durch das Metall reflektiert wird, nach BEERS Gesetz zu:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (5-16).$$

Der Rest der elektromagnetischen Strahlung passiert das Metall oder wird absorbiert und dabei hauptsächlich in thermische Energie konvertiert.

Betrachtet man nun die Grenzfälle hoher und niedriger Frequenzen, so gilt für hohe Frequenzen nach Gleichung (5-14) $\hat{n}^2 \gg 1$. Daraus ergibt sich für den Realteil des Brechungsindex $n = 1$ und für den Imaginärteil $k = 0$. Für die Reflektivität gilt demnach $R = 0$. Für niedrige Frequenzen gilt hingegen $\hat{n}^2 < 0$. Somit folgt $n = 0$ und $k = 1$ und deshalb $R = 1$. Für hohe Frequenzen (UV und Vis) sind Metalle also transparent, während das Licht im IR-Bereich der elektromagnetischen Strahlung vollständig reflektiert wird. Die Grenze zwischen diesen beiden Bereichen liegt an der Stelle, an der gilt:

$$\begin{aligned}\hat{n}^2 &= 0 \\ \Rightarrow \frac{e^2 N_f}{\pi m v^2} &= 1 \\ \Leftrightarrow v^2 &= \frac{e^2 N_f}{\pi m} = v_p^2 \quad (5-17)\end{aligned}$$

v_p wird dabei auch als Plasmafrequenz bezeichnet. Dieses einfache Modell der ungedämpften Schwingung von Elektronen muß in der Realität durch Einführung einer Dämpfungskonstanten modifiziert werden. Durch Kristallgitterdefekte oder thermische Schwingungen der Gitteratome wird die Schwingung der Elektronen im Kristallgitter gedämpft. Das Ausmaß der Dämpfung kann in der Regel mit der Leitfähigkeit des Materials korreliert werden. Für gute elektrische Leiter kann der Einfluß, der durch Kristallgitterdefekte ausgeübt wird, vernachlässigt werden. So wird für Silber beispielsweise unterhalb einer Energie von 3.8 eV ein Reflexionsspektrum gefunden, das dem eines Metalls entspricht, das über freie Elektronen verfügt [115]. Neben diesen Intraband-Übergängen, die bei niedrigen Energien gefunden werden, treten bei hohen Energien häufig Interband-Übergänge auf, die zu zusätzlichen Absorptionen im elektromagnetischen Spektrum führen. Interband-Übergänge sind elektronische Übergänge vom FERMI-Niveau in höhere Bänder. In diesem Fall können die Elektronen gewissermaßen als an ihren jeweiligen Kern gebunden angesehen werden. Optische Spektren von Metallen lassen sich also durch eine Überlagerung von Intra- und Interband-Übergängen beschreiben, die durch die Schwingungsanregung der freien Elektronen beziehungsweise den Übergang gebundener Elektronen vom FERMI-Niveau in höhere Bänder verursacht werden.

Die optischen Eigenschaften nanostrukturierter Metalle unterscheiden sich von denen des entsprechenden Bulkmetalls (s. Abb. 5-9).

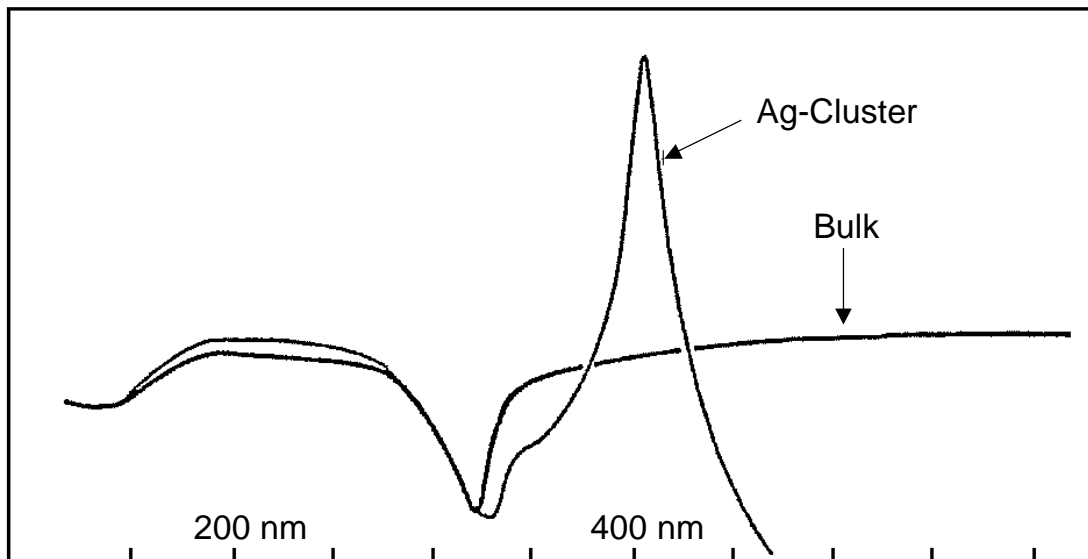


Abb. 5-9: Berechnete optische Spektren von Silberclustern und Silber als Bulkmetall [176].

In metallischen Nanopartikeln wird durch das Wechselfeld der elektromagnetischen Strahlung im sogenannten quasi-statischen Bereich ein Dipol induziert. Dieser Bereich ist dadurch charakterisiert, daß der Partikeldurchmesser wesentlich kleiner ist als die Anregungswellenlänge. In größeren Partikeln werden neben Dipolen auch Multipole angeregt, die eine Verschiebung der durch die sogenannte Plasmonresonanz⁵ hervorgerufenen Extinktion zu niedrigeren Energien zur Folge haben. In Nanopartikeln führt die Polarisierung der elektrischen Ladungen an der Partikeloberfläche aufgrund des elektrischen Wechselfeldes zur Ausbildung einer linearen Rückstellkraft. Diese Rückstellkraft begründet wiederum eine Oszillation der Elektronen bei einer materialspezifischen Resonanzfrequenz. Die Oszillation wird im optischen Spektrum als meist scharfe Bande beobachtet. Im Gegensatz zum Bulkmetall wird die Schwingungsanregnung der Elektronen hier auf diese - zumeist intensiven - Resonanzen beschränkt. Der wesentliche Unterschied zwischen den optischen Eigenschaften des Bulkmetalls und von metallischen Nanopartikeln liegt also in der Ausbildung einer linearen Rückstell-

⁵ Unter einem Plasmon versteht man das Quant einer Plasmaschwingung.

kraft im Nanoteilchen, die zur Oszillation des Dipols bei einer gegebenen Resonanzfrequenz führt, während der Dipol im Bulkmetall lediglich relaxiert. Schwingende Dipole können nun ihrerseits das sie anregende elektrische Feld verstärken (Resonanz). Wird also bei einer RAMAN-Messung eine Anregungsfrequenz benutzt, die nahe der Plasmonresonanz-Frequenz der Nanopartikel liegt, kann das elektrische Feld lokal verstärkt werden. Dies kann wiederum zu einer Verstärkung des RAMAN-Signals der auf den Nanopartikeln adsorbierten Moleküle führen. Ferner kann das durch den RAMAN-Effekt gestreute Licht ebenfalls zur Oberflächenplasmonresonanz beitragen und das lokale Feld somit weiter verstärken. Der elektromagnetische Mechanismus ist räumlich stark begrenzt, so daß mit zunehmendem Abstand von der Partikeloberfläche eine Abschwächung des SERS-Effektes zu beobachten ist [164, 166, 172, 173, 177]. Ferner ist eine ausgeprägte Plasmonresonanz im Bereich der Anregungswellenlänge notwendig, so daß in der Regel nanostrukturierte Silber-, Gold- oder Kupfersubstrate verwendet werden.

Der chemische Verstärkungsmechanismus setzt voraus, daß die zu untersuchenden Moleküle auf der Substratoberfläche chemisorbiert sind. Bei dieser Chemisorption kann es zu einem Charge-Transfer (CT) zwischen Adsorbat und Metalloberfläche kommen. Dabei werden in der Regel Elektronen des Metalls in unbesetzte Molekülorbitale des Adsorbats transferiert. Dies äußert sich im optischen Spektrum durch das Auftreten einer Charge-Transfer-Bande. Eine Verstärkung des RAMAN-Signals der adsorbierten Moleküle tritt nun genau dann ein, wenn die elektronische Anregung des Charge-Transfers in Resonanz mit der Anregungswellenlänge tritt. Im Gegensatz zum elektromagnetischen Mechanismus ist die Verstärkung des RAMAN-Signals durch den chemischen Mechanismus jedoch deutlich geringer und in der Regel zu vernachlässigen.

5.2.2.2 Ergebnisse der SERS-Messungen

Die (linearen) optischen Eigenschaften silber-, gold- und kupfergefüllter Aluminiumoxidmembranen sind bereits intensiv untersucht worden [178]. Alle untersuchten Komposite zeigen intensive Plasmonresonanzen im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums (s. a. Abb. 5-10). Dabei sind aufgrund der Anisotropie der Nanodrähte je nach Winkel der einfallenden Strahlung zwei Maxima entsprechend einer Anregung entlang der langen beziehungsweise kurzen Achse der Drähte zu beobachten. Silber-, gold- und kupfergefüllte Membranen sollten daher als Substrate für SERS-Messungen geeignet sein, sofern die Anregungswellenlänge im sichtbaren Bereich des Spektrums liegt.

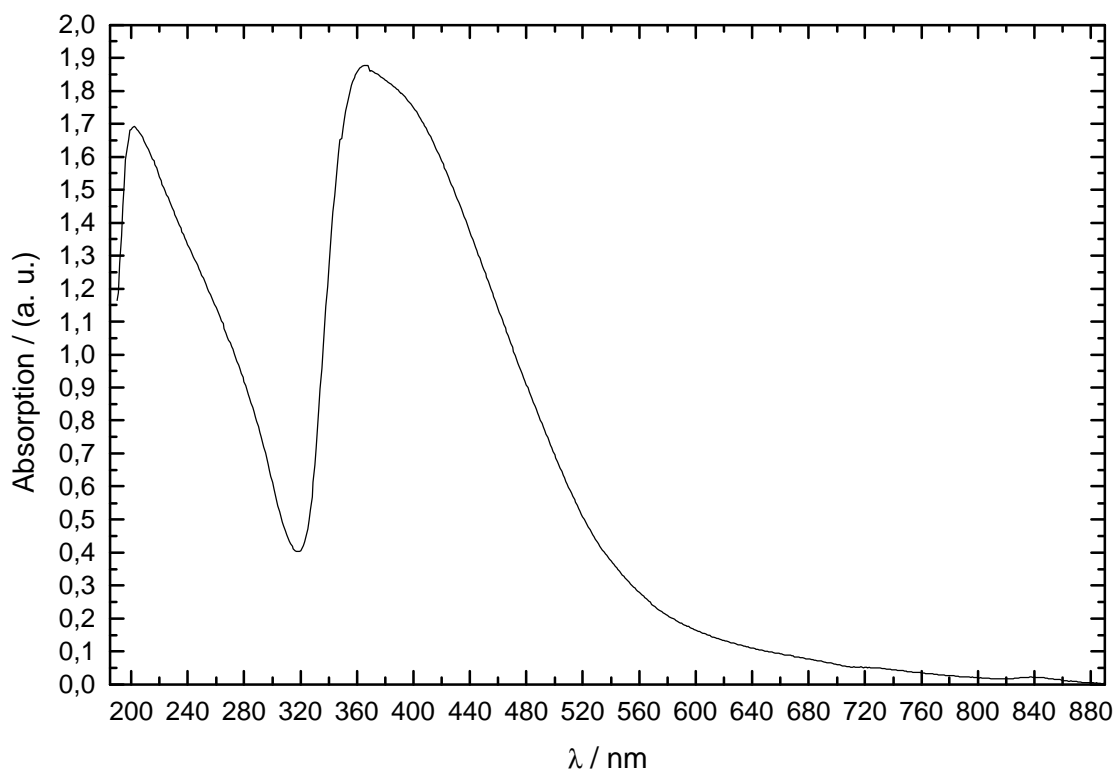


Abb. 5-10: UV-Vis-Spektrum einer silbergefüllten 20 V - Membran.

Abbildung 5-10 zeigt das UV-Vis-Spektrum einer silbergefüllten 20 V - Membran. Neben der Plasmonresonanz bei ungefähr 400 nm erkennt man einen Interband-Übergang bei 200 nm. Die Plasmonresonanz ist auf die Anregung der Elektronen entlang der kurzen Achse der Säule zurückzuführen. Die Resonanz der langen Achse ist nicht zu sehen, da der einfallende Lichtstrahl parallel zur langen Achse verläuft, der elektrische Feldvektor demnach immer senkrecht zur langen Achse (parallel zur kurzen Achse orientiert) ist. Durch Drehen der Proben um 90° ist es möglich, die Elektronen entlang der langen Achse anzuregen. Dies war hier aus apparativen Gründen nicht möglich.

Silbergefüllte Aluminiumoxidmembranen wurden mit unterschiedlichen Thiolderivaten und 1,4-Diisonitrilbenzol belegt und ihre RAMAN-Spektren mit denen der Reinsubstanzen verglichen. Abbildung 5-11 zeigt exemplarisch das SERS-Spektrum von 1,6-Hexandithiol auf einer silbergefüllten 20 V - Membran. Abbildung 5-12 zeigt im Vergleich das Spektrum der Reinsubstanz. Ungefüllte Aluminiumoxidmembranen, die analog der silbergefüllten Membran mit 1,6-Hexandithiol behandelt wurden, zeigen auch bei langen Meßzeiten kein Signal im RAMAN-Spektrum, so daß davon ausgegangen werden muß, daß sich das Dithiol auf den Silbersäulen und nicht auf der Aluminiumoxidmembran befindet.

5.2 Vorgehensweise und Ergebnisse

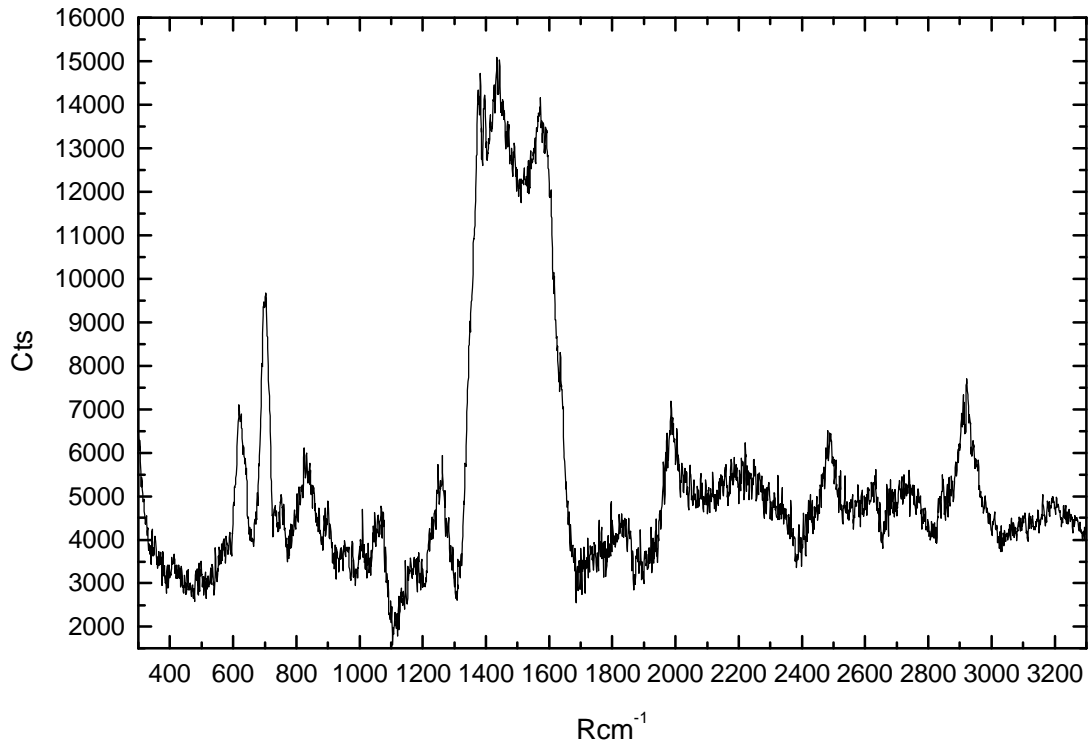


Abb. 5-11: SERS-Spektrum von 1,6-Hexandithiol auf einer silbergefüllten 20 V - Membran.

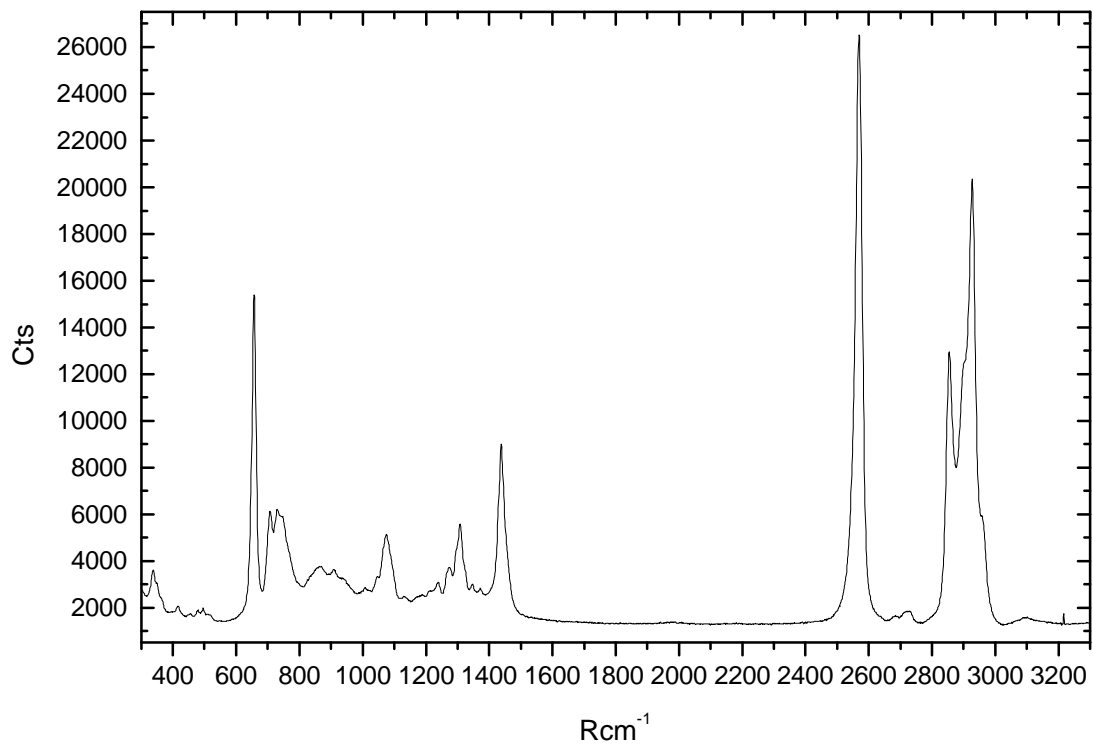


Abb. 5-12: RAMAN-Spektrum von 1,6-Hexandithiol.

Die Auswertung der beiden Spektren ist in Tabelle 5-1 vorgenommen. Es ist in vielen Bereichen eine gute Übereinstimmung der beiden Spektren zu erkennen. Eine Reihe von Schwingungen, wie beispielsweise die CS-Deformations-schwingung oder die SH-Valenzschwingung sind für die auf den Silber-Nanodrähten adsorbierten Dithiole zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Dies ist auf eine Schwächung der entsprechenden Bindungen zurückzuführen. Für 1-Propanthiol konnte eine geringfügige Verschiebung dieser Schwingungen zu geringeren Wellenzahlen bei Überführung des Thiols in das entsprechende Thiolat festgestellt werden [162], so daß davon ausgegangen werden muß, daß sich das Dithiol als Thiolat an die Silbersäulen bindet. Ferner kann geschlußfolgert werden, daß ein Großteil der Bindungen im Molekül durch die Bindung an die Silbersäulen geschwächt werden. Ähnliche Verschiebungen konnten festgestellt werden, wenn das Dithiol auf einen mit Silber bedampften Objektträger aufgebracht wird. Für die Bindung von Goldclustern ist die Existenz freier SH-Gruppen von besonderer Bedeutung. Auch nach Aufbringen der Dithiole auf die silbergefüllte Membran ist in den meisten Fällen eine schwache SH-Valenzschwingung im RAMAN-Spektrum zu erkennen. Im Vergleich zum reinen Dithiol ist diese Schwingung jedoch deutlich geringer ausgeprägt. Geht man davon aus, daß sich die freie SH-Gruppe in einiger Entfernung von der Silberoberfläche befindet (Abb. 5-8 a), so kann dieser Effekt teilweise durch die Schwächung des SERS-Effektes mit wachsender Distanz von der Metalloberfläche erklärt werden [164, 166, 172, 173, 177]. Dieser Erklärungsansatz vermag jedoch nicht, die deutliche Schwächung der SH-Valenzschwingung vollständig zu erklären. Aus diesem Grund wurden massenspektroskopische Untersuchungen der Dithiollösung beziehungsweise des reinen Dithiols vor und nach der Reaktion mit silbergefüllten Aluminiumoxidmembranen durchgeführt. Abbildung 5-13 zeigt das Massenspektrum von 1,4-Butandithiol nach der Reaktion mit einer silbergefüllten 20 V - Membran.

5.2 Vorgehensweise und Ergebnisse

Tab. 5-1: Auswertung der Spektren aus Abb. 5-11 und 5-12.

Schwingung ⁶	1,6-Hexandithiol		1,6-Hexandithiol auf Ag-gefüllter 20 V - Membran		Literatur
	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	Intensität ⁷	$\bar{\nu}$ / cm ⁻¹	Intensität ⁷	
δ CCC	339	sch			[162]
ν CS	657	st	623	m	[162]
ν CS	707	m	704	st	[162]
δ CH ₂	730	m	732	sch	[162], [165]
δ SH	866	sch	828	m	[179]
δ SH	909	sch			[179]
ν CC	1075	m	1068	sch	[165]
δ CH ₂			1385	st	[179]
δ CH ₂	1438	st	1438	st	[179]
ν SH	2570	sst	2486	m	[165]
ν CH	2854	st			[165]
ν CH	2926	sst	2916	m	[165]

⁶ ν : Valenzschwingung; δ : Deformationsschwingung

⁷ sch: schwach; m: mittel; st: stark; sst: sehr stark

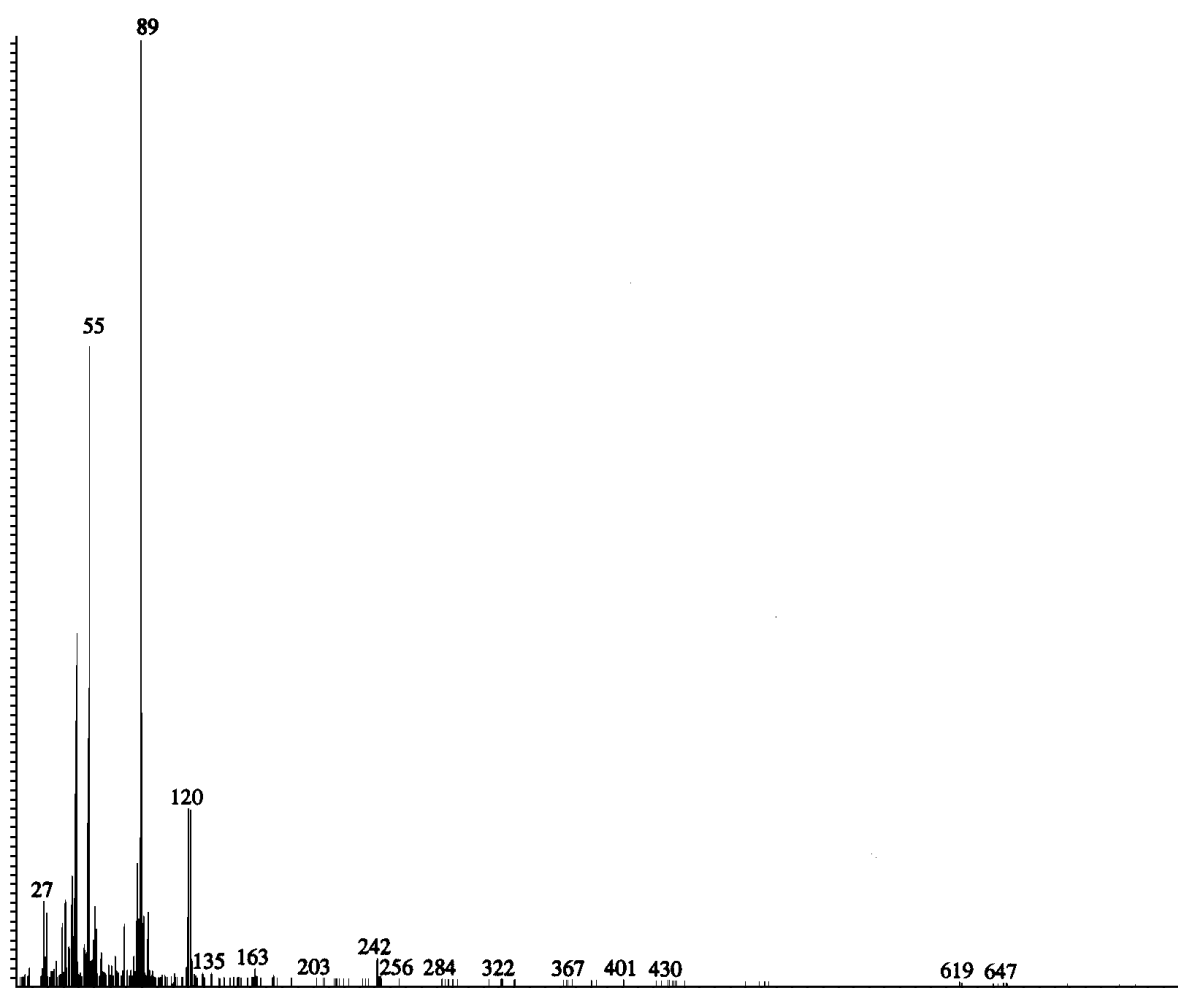


Abb. 5-13: Massenspektrum von 1,4-Butandithiol nach der Reaktion mit einer silbergefüllten 20 V - Membran.

Der Molekülionenpeak von 1,4-Butandithiol liegt bei $m/z = 122$. Neben diesem Peak sind vor allen Dingen Peaks für $\text{HS}-(\text{CH}_2)_4\text{-S}$ (121), $\text{S}-(\text{CH}_2)_4\text{-S}$ (120), $\text{HS}-(\text{CH}_2)_4$ (89), $\text{HS}-(\text{CH}_2)_2$ (61), $\text{HC}-(\text{CH}_2)_3$ (55), $\text{HS}-(\text{CH}_2)$ (47) und $\text{HC}-\text{CH}_2$ (27) zu erkennen. Ferner existieren oberhalb des Molekülionenpeaks einige Peaks, die vor der Reaktion nicht zu erkennen waren. So findet sich beispielsweise bei $m/z = 242$ der Peak für das Dimere $\text{HS}-(\text{CH}_2)_4\text{-S-S}-(\text{CH}_2)_4\text{-SH}$. Wahrscheinlich ist, daß es hier zur metallkatalysierten Di- und Oligomerisierung des Dithiols gekommen ist. Befinden sich Oligomere des Dithiols in der Lösung, so werden sie sich ebenfalls auf den Silbersäulen abscheiden. Die geringe Intensität der entsprechenden Peaks im Massenspektrum läßt jedoch darauf schließen, daß die Oligomerisierung allein für die Schwächung der SH-Valenzschwingung im

RAMAN-Spektrum nicht verantwortlich gemacht werden kann, so daß zusätzlich davon ausgegangen werden muß, daß sich ein Teil der Dithiolmoleküle mit beiden Thiolfunktionen an die Nanodrähte bindet.

Festzuhalten bleibt also, daß alle in Abbildung 5-8 skizzierten Fälle der Anordnung des Dithiols auf den Silber-Nanodrähten wahrscheinlich sind. Da im Idealfall jedoch eine einzelne freie SH-Gruppe pro Silbersäule zur Bindung eines Goldclusters ausreicht, sollte auch die verminderte Anzahl freier SH-Gruppen auf den Silbersäulen zur erfolgreichen Bindung der Cluster genügen.

Als Alternative zur Verwendung von Dithiolen zur Fixierung von Goldclustern auf Gold- oder Silbersäulen werden Diisonitrile genannt [180]. Aus diesem Grund wurden silbergefüllte Aluminiumoxidmembranen mit 1,4-Diisonitrilbenzol versetzt und die entsprechenden RAMAN-Spektren aufgenommen. Auch hier konnte eine Fixierung der Moleküle auf den Säulen nachgewiesen werden.

5.2.3 Fixierung von Goldclustern

Auf den nach 5.2.2 mit bifunktionellen Molekülen belegten Membranen können Goldcluster wie $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ durch Tauchen der Membran in eine Lösung des Clusters in Dichlormethan fixiert werden.

Abbildung 5-14 zeigt die AFM-Aufnahme einer silbergefüllten 20 V - Membran, die mit 1,6-Hexandithiol belegt wurde, nach Tauchen in eine entsprechende Clusterlösung. Man erkennt deutlich die aus den Poren ragenden Silbersäulen. Ferner sind auf und neben den Säulen Goldcluster zu erkennen. Dabei fällt auf, daß die Säulen in der Regel mehr als einen Goldcluster tragen. Die Verwendung kleinerer Poren könnte hier Abhilfe schaffen, ist jedoch hinsichtlich der rasterkraftmikroskopischen Charakterisierung der auf diese Weise gewonnenen Substrate problematisch. Experimente mit variierenden Clusterkonzentrationen, unterschiedlichen Dithiolen, verschiedenen Dithiolkonzentrationen und unterschiedlichen Reaktionsdauern zeigten ebenfalls keine signifikante Verbesserung.

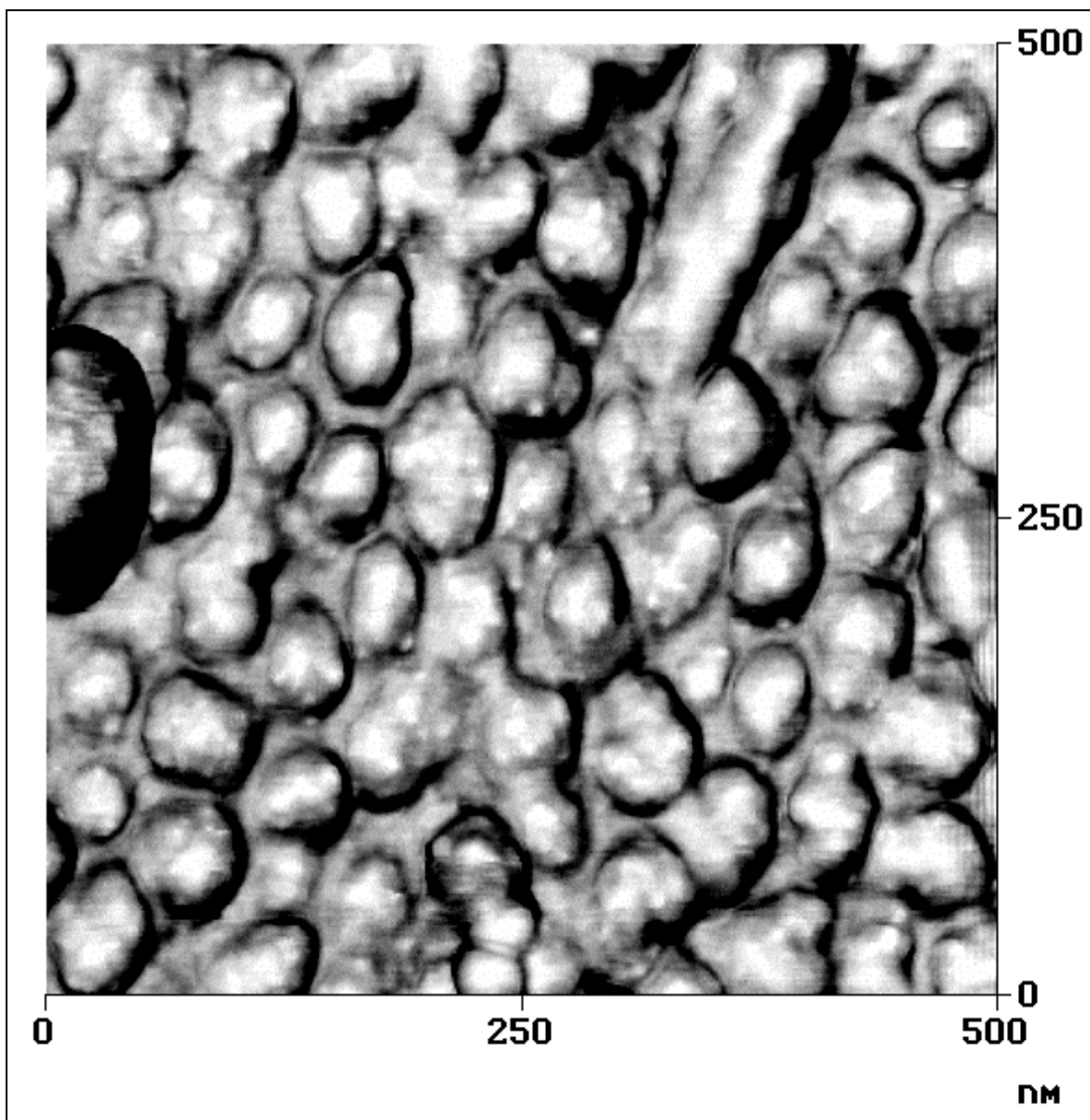


Abb. 5-14: AFM-Aufnahme einer silbergefüllten 20 V - Membran nach Belegung mit 1,6-Hexandithiol und Tauchen in eine Lösung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ in Dichlormethan.

5.3 Zusammenfassung

Die Fixierung ligandstabilisierter Goldcluster auf metallischen Nanodrähten mittels bifunktionaler Moleküle ist prinzipiell möglich. Problematisch ist neben der großen Rauigkeit der erzeugten Substrate, die eine Charakterisierung mittels AFM erschwert, die Tatsache, daß es nicht möglich war, einzelne Cluster auf den Drähten zu fixieren. Eine Verringerung des Porendurchmessers würde die rasterkraftmikroskopische Charakterisierung erschweren. Ferner weisen Aluminiumoxidmembranen mit geringen Porendurchmessern Poren auf, die sich teilweise verzweigen oder ineinander laufen.

Alternativ können andere Substrate wie zum Beispiel poröse Glimmerproben oder Zeolithe verwendet werden. Ferner könnten lithographische Verfahren verwendet werden, bei denen die Cluster zunächst auf einem Substrat aufgebracht werden, um danach als Maske in einem Plasmaätzverfahren zu dienen [148, 181]. Dabei werden selektiv die Stellen des Substrats geätzt, auf denen sich keine Cluster befinden, so daß Säulen mit einzelnen Clustern resultieren. Voraussetzung dafür ist die vorherige zweidimensionale Anordnung der Cluster auf dem Substrat.

Zur elektronischen Charakterisierung der in dieser Arbeit erzeugten Substrate ist eine genaue Kenntnis der elektronischen Eigenschaften der Metallsäulen notwendig. Dazu könnten rastertunnelspektroskopische Untersuchungen an einzelnen Säulen dienen. Diese Untersuchungen konnten aufgrund der großen Rauigkeit der Substrate bisher nicht durchgeführt werden. Makroskopische Messungen des OHMSchen Widerstandes an silbergefüllten 20 V - Membranen haben gezeigt, daß sich alle untersuchten Substrate hochohmig ($R > 10^6 \Omega$) verhalten. Dies ist nicht allein auf den geringen Durchmesser der Metallsäulen zurückzuführen. Wahrscheinlicher ist, daß der hohe Widerstand durch Unterbrechungen innerhalb der Drähte oder kristallographische Defekte wie Korngrenzen zustande kommt. Diese Vermutung könnte impedanzspektroskopisch durch Messungen des Wechselstromwiderstandes untersucht werden. Da der gemessene Gleichstromwiderstand jedoch bei verschiedenen Proben bereits makroskopisch zum Teil um Größenordnungen variiert, ist davon auszugehen, daß mikroskopische Messungen an einzelnen Säulen zu keinen aussagekräftigen Ergebnissen führen. Abhilfe könnte die Darstellung kürzerer Säulen in dünnen

Aluminiumoxidmembranen schaffen. Diese konnten aufgrund der schlechten Handhabbarkeit dünner Aluminiumoxidmembranen bisher jedoch nicht untersucht werden. Aufgrund der hier genannten Nachteile sind die in dieser Arbeit erzeugten Metallsäulen zur elektronischen Charakterisierung von Metallclustern voraussichtlich ungeeignet.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Durch anodische Oxidation hochreiner Aluminiumfolien oder -platten in polyprotischen Säuren können nanoporöse Aluminiumoxidmembranen mit Porendurchmessern zwischen 5 und 250 nm hergestellt werden. Diese Membranen können als Matrixmaterial zur Erzeugung nanostrukturierter Metalldrähte verwendet werden.

In dieser Arbeit wurden chemische und elektrochemische Metallabscheidungsverfahren hinsichtlich ihrer Tauglichkeit zur Erzeugung von metallischen Nanodrähten in Aluminiumoxidmembranen untersucht. Lediglich die Wechselstromabscheidung stellt dabei ein universelles Verfahren zur Abscheidung verschiedener Metalle in Poren unterschiedlichen Durchmessers dar. Die chemische Goldabscheidung kann zwar prinzipiell für sämtliche Porendurchmesser verwendet werden, führt jedoch hauptsächlich zur Bildung von Goldkolloiden. Die Gleichstromabscheidung ist nur für große Porendurchmesser verwendbar.

Gold-, Silber- und Eisensäulen wurden mit Hilfe der EXAFS-Spektroskopie hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften untersucht. Sämtliche Substrate wiesen dabei unabhängig vom Porendurchmesser ähnliche Atom-Atom-Abstände und Koordinationszahlen wie das entsprechende Bulkmetall auf. Durch Analysen der kantennahen Region des Röntgenabsorptionsspektrums konnten qualitative Aussagen über die Oxidationsstufen der Metalle in den Poren gewonnen werden. Alle untersuchten Metalle wiesen Oxidationsstufen nahe null auf.

Zusätzlich zu metallischen Nanodrähten wurden ligandstabilisierte Goldcluster untersucht. Unabhängig vom Liganden konnte dabei eine Kontraktion der Atom-Atom-Abstände verglichen zum Bulkmetall registriert werden. Die durchschnittliche Koordinationszahl der Atome lag erwartungsgemäß unterhalb der des Bulkmetalls.

Eisen-, nickel- und cobaltgefüllte Membranen wurden im Bezug auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Sämtliche Proben zeigten ferromagnetisches Verhalten. Für alle Eisen- und Nickelsubstrate konnte eine Dominanz der durch die Form der Pore hervorgerufenen geometrischen Anisotropie der Magneti-

sierung gegenüber einer nur schwach ausgeprägten magnetokristallinen Anisotropie beobachtet werden. Durch Analyse der für die Ummagnetisierung aufzubringenden Aktivierungsenergie konnten verschiedene Ummagnetisierungsmechanismen diskutiert werden. Für große Porendurchmesser konnte dabei eine Übereinstimmung der Meßergebnisse mit dem in der Literatur vorgeschlagenen Curlingprozeß festgestellt werden. Für Porendurchmesser, die unterhalb des kritischen Wertes der Domänenwanddicke liegen, können die erhaltenen Ergebnisse nur dann erklärt werden, wenn bestehende Theorien modifiziert werden. Ein Erklärungsansatz könnte in der Ummagnetisierung eines geringen effektiven Volumens an den Enden der Säulen und der folgenden Ummagnetisierung benachbarter Domänen liegen.

Cobaltsäulen zeigen für große Porendurchmesser bei Zimmertemperatur ein ähnliches Verhalten wie die entsprechenden Eisen- und Nickelsäulen. Bei Temperaturerniedrigung und für kleinere Porendurchmesser macht sich ein größer werdender Einfluß der magnetokristallinen Anisotropie bemerkbar. Dies äußert sich durch Ausprägung einer Hysterese in der Magnetisierungskurve bei Anlegen des Magnetfeldes senkrecht zu den Poren. Gleichzeitig weicht die Hysterese bei Messung parallel zu den Poren zunehmend vom idealen rechteckigen Verlauf ab. Erklärungen für dieses unerwartete Verhalten müssen in einer Änderung der Kristallstruktur gesucht werden. So ist denkbar, daß die Lage der c-Achse im hexagonalen Cobalt (Achse leichter Magnetisierung bei magnetokristalliner Anisotropie) vom Porendurchmesser und der Temperatur abhängt. Ferner ist ein variabler Anteil kubischen Cobalts in Poren mit unterschiedlichen Porendurchmessern wahrscheinlich. Eine Erklärung für dieses größeninduzierte Kristallwachstum kann bisher nicht gegeben werden. Genaueren Aufschluß über die kristallographischen Eigenschaften können temperaturabhängige Röntgenabsorptions- und -streuungsexperimente geben.

Eisen- und Nickel-Nanodrähte eignen sich gut für den Einsatz als Datenspeicher. Durch die geometrische Anisotropie der Magnetisierung ordnen sich die magnetischen Momente innerhalb der Säulen entweder parallel oder antiparallel zur langen Achse der Poren. Diese beiden Zustände („0“ und „1“) sind durch eine Energiebarriere voneinander getrennt. Zuvor magnetisierte Säulen verlieren ihre Magnetisierung auch über längere Zeiträume nicht, so daß eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Säulen unwahrscheinlich ist. Dies ist im Hinblick auf

potentielle Datenverluste von besonderer Bedeutung. Das chemische Verhalten der Nanosäulen ist hinsichtlich ihrer Anwendung ebenfalls von Interesse. Sowohl durch EXAFS-Spektroskopie als auch MÖßBAUER-spektroskopisch konnte gezeigt werden, daß sich das Metall in den Poren in einer niedrigen Oxidationsstufe befindet und auch über längere Zeiträume vor Oxidation geschützt ist. Mit Datenspeichern, die auf der Grundlage der hier erzeugten Substrate entwickelt werden, können Speicherdichten von bis zu 10^{11} Bits / cm^2 (derzeit $< 10^9$ Bits / cm^2) erzielt werden. Zur Nutzung der hier erzeugten Materialien als Datenspeicher ist die Entwicklung neuartiger Schreib- / Leseköpfe notwendig. Auf der Grundlage bereits existierender Rastersondenverfahren könnte dies durch eine Weiterentwicklung und Kommerzialisierung der magnetischen Kraftmikroskopie (MFM) erfolgen.

Zinngefüllte Aluminiumoxidmembranen wurden hinsichtlich ihrer Supraleitfähigkeit untersucht. Dabei wurde die Tatsache, daß sich Supraleiter wie ideale Diamagneten verhalten, ausgenutzt und die Substrate in Abhängigkeit vom Porendurchmesser und der Temperatur bezüglich ihrer magnetischen Eigenschaften analysiert. Dabei wurde für Porendurchmesser, die oberhalb der LONDONSchen Eindringtiefe des Bulkmetalls liegen, paramagnetisches oder nur leicht diamagnetisches Verhalten festgestellt. Je kleiner der Porendurchmesser wird, desto größer ist die unterhalb der Sprungtemperatur festzustellende diamagnetische Suszeptibilität. Dies widerspricht den Erwartungen insofern als gerade für große Porendurchmesser diamagnetisches Verhalten zu erwarten gewesen wäre, während kleine Porendurchmesser zu einem signifikanten Eindringen des magnetischen Feldes in die Metallsäule und einer daraus folgenden Abnahme der diamagnetischen Suszeptibilität hätten führen müssen. Mögliche geometrische Effekte (Bildung von Kolloiden anstelle von Säulen in großen Poren) konnten durch elektronenmikroskopische Aufnahmen ausgeschlossen werden. Als Erklärungsansatz könnte die Bildung kristallographisch unterschiedlicher Modifikationen in Poren unterschiedlichen Durchmessers ähnlich dem Verhalten der cobaltgefüllten Membranen dienen. Auch hier ist es notwendig, zur Klärung dieses Sachverhaltes Röntgenabsorptions- und -streuungsexperimente durchzuführen. Ferner kann der Vergleich zu anderen

supraleitenden Elementen oder Verbindungen (z. B. Pb) in den Poren Aufschluß über eventuelle auf die Größe zurückzuführende Effekte geben.

Metallgefüllte Aluminiumoxidmembranen konnten zur Kontaktierung von ligandstabilisierten Übergangsmetallclustern verwendet werden. Dazu wurden die Membranen von der Barrierschicht-Seite nach Entfernen der Barrierschicht mit bifunktionellen Molekülen wie beispielsweise Dithiolen belegt. Die Überprüfung dieser Belegung erfolgte RAMAN-spektroskopisch unter Ausnutzung des SERS-Effektes. Alle übrigen Schritte konnten durch rastersondenmikroskopische Messungen kontrolliert werden. Die Kontaktierung der Metallcluster erfolgte letztlich durch Tauchen der Membran in eine adäquate Clusterlösung. Auf diese Weise konnten Cluster gezielt auf den Säulen deponiert werden. Dabei ist es allerdings auch durch Variation der Clusterkonzentration, der Art und der Konzentration der bifunktionellen Moleküle und der Reaktionsdauern nicht gelungen, einzelne Cluster auf den Säulen zu deponieren. Auch der Ansatz, bifunktionelle Verbindungen mit monofunktionellen Verbindungen zu mischen und auf diese Weise einen Großteil der Säulen mit Molekülen zu belegen, die über nur eine (an die Säule gebundene) funktionelle Gruppe verfügen, konnte keine signifikante Verbesserung der Ergebnisse erzielen. Eine deutliche Verringerung des Porendurchmessers und somit des Säulendurchmessers bringt den Nachteil der schlechten rastersondenmikroskopischen Charakterisierbarkeit mit sich. Ferner zeichnen sich solche Membranen häufig durch Poren aus, die sich innerhalb der Membran verzweigen und wieder ineinander laufen. Dies ist im Hinblick auf eine Charakterisierung der so erzeugten Substrate jedoch von großem Nachteil. Allen Substraten ist eine im Vergleich zum Clusterdurchmesser große Rauigkeit gemein. Dies erschwert ihre Untersuchung mittels rastersondenmikroskopischer Verfahren. Zur Analyse der hier gewonnenen Cluster-Kontakte ist die vorherige genaue elektronische Untersuchung der Metallsäulen notwendig. Dies könnte beispielsweise durch eine Kombination von Rasterkraftmikroskopie und Rastertunnelspektroskopie erfolgen. Für Messungen dieser Art sind jedoch möglichst glatte Oberflächen Voraussetzung, so daß die in dieser Arbeit hergestellten Substrate bisher nicht untersucht werden konnten. Makroskopische Widerstandsmessungen zeigten bislang keine reproduzierbaren Ergebnisse. Alle Messungen zeigten jedoch, daß sich die Metalle vergleichsweise hochohmig

verhalten. Dies kann auf Brüche oder Korngrenzen innerhalb der Säulen zurückzuführen sein. Der Einfluß solcher Defekte kann durch die Verwendung möglichst kurzer Säulen minimiert werden. Solche Säulen konnten jedoch aufgrund der schlechten Handhabbarkeit extrem dünner Aluminiumoxidmembranen bislang nicht vermessen werden.

Die in dieser Arbeit hergestellten Substrate eignen sich also weder zur Charakterisierung noch zur potentiellen Anwendung von Übergangsmetallclustern. Gezeigt werden konnte lediglich, daß der hier beschrittene Weg prinzipiell zur Kontaktierung einzelner Cluster geeignet ist.

Ziel künftiger Arbeiten auf dem Gebiet der Cluster-Kontaktierung muß es demnach sein, Substrate mit möglichst glatten Oberflächen und idealen (möglichst kurzen) Metallsäulen zu erzeugen. Dazu könnten Substrate wie Glimmer oder Quarz verwendet werden. Außerdem wären andere Ansätze denkbar, die zunächst eine zweidimensionale Anordnung der Cluster und eine nachfolgende zum Beispiel lithographische Strukturierung der Oberflächen vorsehen könnten.

Anhand der in dieser Arbeit erzeugten metallischen Nanodrähte konnten Ähnlichkeiten und Unterschiede nanostrukturierter Metalle im Vergleich zum entsprechenden Bulkmetall gezeigt werden. In künftigen (zum Teil bereits begonnenen) Arbeiten können diese Substrate beispielsweise hinsichtlich ihrer nichtlinearen optischen Eigenschaften untersucht werden. Ferner kann ein Einfluß der Länge oder des Durchmessers der Metallsäulen auf die Verstärkung der RAMAN-Signale organischer Moleküle analysiert werden. Dies ist im Hinblick auf die Klärung des den SERS-Effektes erläuternden Mechanismus von Bedeutung. Temperaturabhängige Röntgenabsorptions- und -streuungsmessungen können Aufschluß über das Kristallwachstum in den Poren und eine eventuelle Steuerung dieses Prozesses durch den Porendurchmesser geben. Durch die Abscheidung weiterer Metalle und Legierungen können weiterreichende physikalische Charakterisierungen vorgenommen werden. So führt beispielsweise die Dotierung silbergefüllter Membranen mit unterschiedlichen Anteilen an Mangan unter Umständen zur Ausbildung sogenannter Spingläser. Letztlich ergibt sich durch die große Flexibilität der hier verwendeten Aluminiumoxidmembranen hinsichtlich des Porendurchmessers die Möglichkeit, verschiedenste Substrate hinsichtlich ihrer größenabhängigen physikalischen Eigenschaften zu untersuchen, diese mit dem

Bulkmaterial zu vergleichen und hinsichtlich potentieller Anwendungen zum Beispiel in der Nanoelektronik zu diskutieren.

7 Allgemeine Versuchsbeschreibung

7.1 Aluminiumoxidmembranen

Die Herstellung der verwendeten Aluminiumoxidmembranen erfolgt durch anodische Oxidation von hochreinen Aluminiumblechen (Reinheit: 99.999 %) oder -folien (Reinheit: 99.8 %) in Schwefel- oder Oxalsäure. Zuvor wird das Aluminium zum Entfetten und Beseitigen etwaiger Oxidreste für fünf bis zehn Minuten in einer 90 °C heißen Lösung aus 24 g Kaliumdichromat in 500 ml zehnpromzentiger Phosphorsäure gekocht. Zum anschließenden Elektropolieren wird ein auf 70 - 75 °C erhitztes Gemisch aus 1100 ml konzentrierter Phosphorsäure und 700 ml konzentrierter Schwefelsäure verwendet. Das Aluminium wird dabei anodisch gegen eine Bleikathode geschaltet. Die angelegte Elektropolierspannung richtet sich nach der später beim Anodisieren verwendeten Spannung (s. Tab. 7-1), die Stromdichte liegt zwischen 0.5 und 1.5 A cm⁻².

Tab. 7-1: Verwendete Elektropolierspannungen.

Anodisierspannung	Elektropolierspannung
< 10 V	10 V
10 - 15 V	= Anodisierspannung
> 15 V	15 V

Das so vorbehandelte Aluminium wird nun bei 0 °C in einer polyprotischen Säure potentiostatisch anodisiert. Als Gegenelektrode wird erneut Blei verwendet. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 7-1 dargestellt. Die Aluminiumbleche werden beidseitig anodisiert, die Folien einseitig auf einer Fläche von 7.7 cm². Zur Vermeidung von Temperatur- und Konzentrationsgradienten wird der Elektrolyt gerührt beziehungsweise mit Stickstoff gespült. Die Wahl des jeweiligen Elektrolyten richtet sich nach der angelegten Anodisierspannung (s. Tab. 7-2).

7.1 Aluminiumoxidmembranen

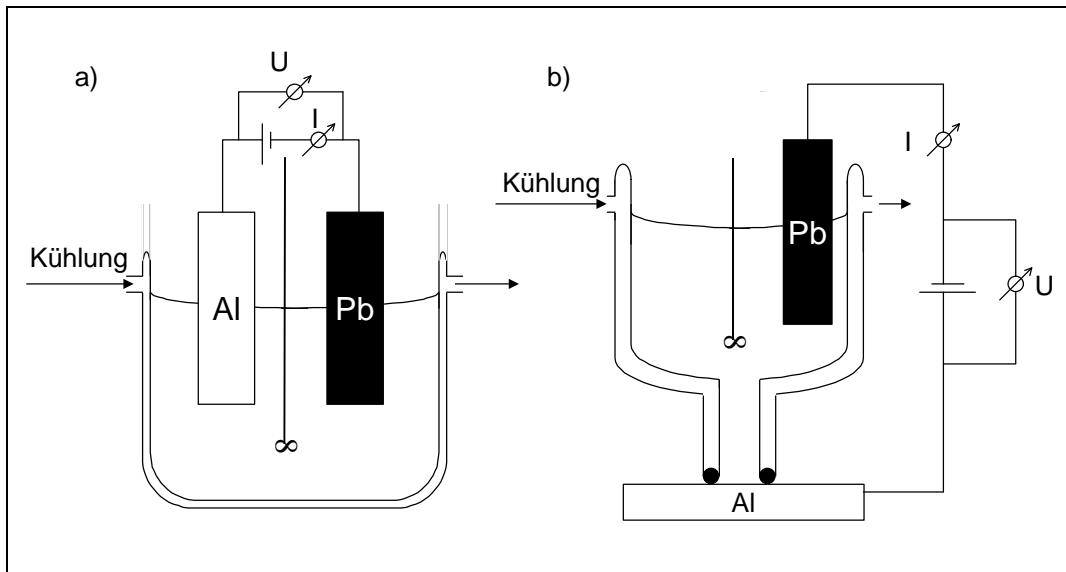


Abb. 7-1: Schematische Darstellung der zum Anodisieren der Aluminiumbleche (a) beziehungsweise Aluminiumfolien (b) verwendeten Apparaturen.

Tab. 7-2: Verwendete Anodisierspannungen.

Anodisierspannung / V	Elektrolyt	Stromdichte / mA cm ⁻²
5 - 20	10 % Schwefelsäure	0.2 - 8.7
20 - 40	4 % Oxalsäure	1.7 - 6.5
40 - 50	2.5 % Oxalsäure	3.1 - 5.2
50 - 60	1 % Oxalsäure	1.6 - 3.5
60 - 80	0.5 % Oxalsäure	1.4 - 9.9

7.2 Füllung der Membran mit Metallen

Zur Füllung der Membran mit Metallen stehen zwei grundsätzliche Methoden zur Verfügung:

- Chemische Abscheidung (Gold)
- Elektrochemische Abscheidung

7.2.1 Chemische Goldabscheidung

Zur chemischen Goldabscheidung wird ein von MENON und MARTIN [27] entwickeltes Verfahren verwendet. Dazu muß die Membran zunächst von der Aluminiumplatte gelöst werden. Dies kann durch gezielte schrittweise Reduktion der Spannung gegen Ende des Anodisierens erzielt werden [85]. Die Spannung wird dabei bis zu einem Wert von 6 V in 5 % - Schritten, danach bis ca. 1 V in 0.3 V -Schritten reduziert. Dabei fällt die Stromdichte zunächst, um anschließend wieder anzusteigen und einem Gleichgewichtswert entgegenzustreben. Die Anstiegsgeschwindigkeit der Stromdichte durchläuft dabei ein Maximum. Fällt diese Geschwindigkeit nach Durchlaufen des Maximums auf etwa 75 % ihres Maximalwertes, wird der nächste Spannungsreduktionsschritt durchgeführt, der stationäre Zustand wird also nicht erreicht. Da die Barrierschichtdicke und der Porendurchmesser spannungsabhängig sind, wird auf diese Weise die Barrierschicht dünner und poröser. Es verbleibt eine Restdicke der Barrierschicht von 1 - 2 nm. Durch Versetzen der Membran mit zwanzigprozentiger Schwefelsäure wird diese dünne, poröse Barrierschicht schnell aufgelöst. Die Säure gelangt an das Metall und entwickelt dort Wasserstoff. Dieser unter der Membran entstehende Wasserstoff löst die Membran schließlich vom Metall ab.

Die Goldabscheidung gliedert sich insgesamt in drei Schritte: die Sensibilisierung, die Aktivierung und schließlich die eigentliche Abscheidung. Im Sensibilisierungsschritt werden zunächst Zinn(II)-Ionen an die Porenwand koordiniert. Dazu wird die Membran nach vorherigem zehnminütigem Spülen in Methanol für drei Minuten in eine Zinn(II)-Lösung bestehend aus 0.1 g wasserfreiem Zinn(II)-chlorid und 0.25 ml Trifluoressigsäure in 50 ml eines 1:1 - Gemisches aus VE Wasser und Methanol gegeben. Danach wird die Membran

dreimal je eine Minute in Methanol gespült. Im folgenden Aktivierungsschritt wird zunächst ein Silberdiaminkomplex gebildet. Dazu werden 0.25 g Silbernitrat in 50 ml VE Wasser gelöst und tropfenweise mit konzentrierter Ammoniaklösung versetzt. Die Zugabe erfolgt so lange, bis sich das zwischenzeitlich ausfallende Silberoxid wieder gelöst hat. Die Membran wird nun für zwei Minuten in die Silberlösung getaucht und danach zweimal eine Minute mit Methanol und anschließend eine weitere Minute mit Wasser gespült. Die Goldabscheidung erfolgt aus einer Lösung, die einwertiges Gold in Form von $\text{Na}_3\text{Au}(\text{SO}_3)_2$ enthält. Wichtigste Komponente dieser Lösung sind 0.5 ml einer kommerziellen Goldlösung (Oromerse Part B). Diese werden mit einem Phosphatpuffer (pH 7) auf 20 ml aufgefüllt. In dieser Lösung werden unter Rühren 0.32 g wasserfreies Natriumsulfit gelöst. Mit 0.5 molarer Schwefelsäure wird der pH-Wert auf 7 eingestellt. Die Goldlösung wird auf 0 °C gekühlt und mit 1.1 ml einer 36 prozentigen Formaldehydlösung versetzt. Die Membran wird nun unter mehrfachem Wenden für 12 Stunden in die Goldlösung gegeben und dabei auf ca. 0 °C gekühlt. Danach werden weitere 25 Tropfen Formaldehydlösung hinzugegeben. Nach weiteren 12 Stunden wird die Membran fünf Minuten mit VE Wasser gespült. Optional kann verbliebenes Silber durch kurzzeitiges Tauchen der Membran in zehnprometige Salpetersäure aufgelöst werden.

7.2.2 Elektrochemische Metallabscheidung

Zur elektrochemischen Metallabscheidung kann die in Abbildung 7-2 skizzierte Apparatur verwendet werden. Dazu wird ein durch einen PTFE O-Ring abgedichtetes Glasrohr (Innendurchmesser 3.6 cm^2) auf die einseitig anodisierte Aluminiumfolie gesetzt. In das Glasrohr werden der jeweilige Elektrolyt und ein Graphitstab als Gegenelektrode gesetzt. Als Elektrode zur Metallabscheidung wird das unter der Barrierschicht befindliche Aluminium benutzt.

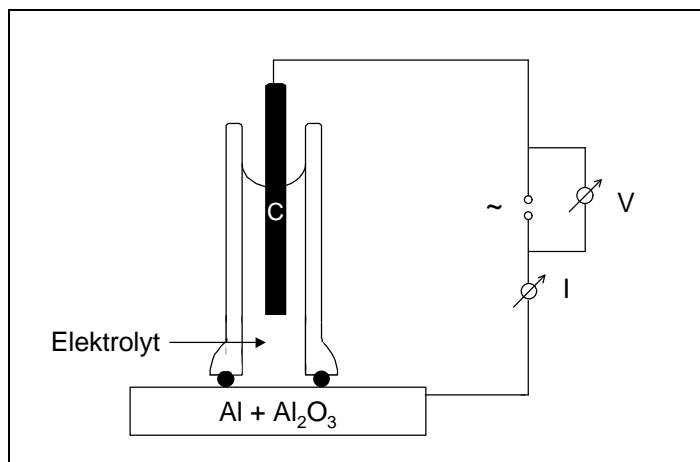


Abb. 7-2: Schematische Darstellung der zur elektrochemischen Metallabscheidung verwendeten Apparatur.

Die Wechselstromabscheidung kann bei allen Porendurchmessern verwendet werden, die Gleichstromabscheidung mit mäßigem Erfolg nur bei Porendurchmessern $> 50 \text{ nm}$. In beiden Fällen muß die Barrierschichtdicke unter Umständen reduziert werden. Dazu kann das in 7.2.1 beschriebene Verfahren der Spannungsreduktion angewendet werden. Für die Wechselspannungsabscheidung wird die Spannungsreduktion bei Anodisierspannungen von $> 20 \text{ V}$ durchgeführt. Dazu wird nach dem Anodisieren die Spannung schrittweise bis auf einen Wert von 20 V reduziert. Für die Gleichstromabscheidung muß die Spannungsreduktion für sämtliche erzeugten Membranen durchgeführt werden. Dazu wird die Anodisierspannung bis auf einen Wert von 1 V gesenkt. Die Metallabscheidung erfolgt aus den in Tabelle 7-3 angegebenen Elektrolyten bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ und den ebenfalls in Tabelle 7-3 aufgeführten Spannungen.

7.2 Füllung der Membran mit Metallen

Tab. 7-3: Versuchsbedingungen zur elektrochemischen Metallabscheidung.

Metall	Elektrolyt		Gleichspannung / V	Wechselspannung / V
	Zusammensetzung	Literatur		
Gold	1 g / l HAuCl_4 , 20 g / l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	d. A. ⁸	4	9
Silber	1 g / l AgNO_3 , 41 g / l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, mit H_2SO_4 auf pH 2 einstellen	d. A. ⁸	4	9
Kupfer	35 g / l CuSO_4 , 20 g / l MgSO_4 , mit H_2SO_4 auf pH 1.3 einstellen	[38]	4	9
Eisen	120 g / l $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 45 g / l H_3BO_3 , 1 g / l Ascorbinsäure	[46]	7	16
Cobalt	50 g / l $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 25 g / l H_3BO_3 , 20 g / l Glycerin	[45]	7	16
Nickel	50 g / l $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, 25 g / l H_3BO_3 , 20 g / l Glycerin	[45]	7	16
Zinn	20 g / l SnSO_4 , Zugabe von H_2SO_4 bis zur Auflösung der Trübung	d. A. ⁸	6	13

⁸ d. A.: diese Arbeit

7.3 Auflösung überschüssigen Aluminiums und der Barriereoxidschicht

Vor allen Dingen bei den auf Aluminiumfolie hergestellten Membranen, die nicht durch die oben beschriebene Prozedur der Spannungsreduktion vom Aluminium abgelöst wurden, kann es notwendig sein, das Aluminium zum Beispiel für optische Untersuchungen oder für Messungen, bei denen es die Meßergebnisse beeinflussen könnte, aufzulösen. Dafür kann das in Abbildung 7-2 dargestellte Glasrohr verwendet werden. Die Aluminiumfolie wird dabei so unter dem Glasrohr befestigt, daß sich die nicht anodisierte Seite oben befindet. Etwaiges auf der nicht anodisierten Seite befindliches Aluminiumoxid wird zunächst mit zwanzigprozentiger Phosphorsäure im Ultraschallbad aufgelöst (Verweildauer 12 Minuten). Danach wird mit VE-Wasser gespült und eine zehnpromtente methanolische Bromlösung auf das Aluminium gegeben. Alternativ kann auch eine gesättigte wäßrige Quecksilber(II)-chlorid verwendet werden. Nach der vollständigen oxidativen Auflösung des Aluminiums wird mit Aceton bzw. VE-Wasser gespült.

Die Metallsäulen werden auf der nun freigelegten Oxidseite noch von einer Barriereoxidschicht bedeckt. Diese Schicht kann durch zwanzigprozentige Phosphorsäure aufgelöst werden. Die Dauer der Exposition hängt dabei von der Dicke der Barrierschicht ab. Da im Falle der Wechselstromabscheidung für große Porendurchmesser immer eine Spannungsreduktion durchgeführt werden muß, ist die Barrierschicht in keinem Fall dicker als 25 - 30 nm. In diesem Fall ist sie in 15 Minuten nahezu vollständig durch die Phosphorsäure gelöst. Bei Anodisierungsspannungen kleiner als 20 V vermindert sich die Dauer der Exposition entsprechend (15 V → 12 Minuten; 10 V → 10 Minuten; 5 V → 8 Minuten).

7.4 *Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetallclustern*

Zur Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetallclustern werden in der Regel elektrochemisch mit Silber gefüllte Aluminiumoxidmembranen, die auf Aluminiumfolie hergestellt wurden, verwendet. Die Belegung gliedert sich dabei in drei Schritte:

- Auflösung der Aluminiumfolie und der Barrierschicht (s. Abschnitt 7.3)
- Belegung der Säulen mit bifunktionellen Molekülen
- Belegung mit Übergangsmetallclustern

7.4.1 **Belegung der Metallsäulen mit bifunktionellen Molekülen**

Die Belegung der Säulen mit bifunktionellen Molekülen wird ebenfalls in dem in Abbildung 7-2 skizzierten Glasrohr durchgeführt. Zumeist wurden Dithiole, aber auch Aminothiole verwendet. Die Art des bifunktionellen Moleküls richtet sich dabei nach dem Übergangsmetallcluster. Da in dieser Arbeit ausschließlich Goldcluster und -kolloide verwendet wurden und Gold (ebenso wie Silber) ein vergleichsweise thiophiles Element ist, dienten hauptsächlich Thiolfunktionen für die Bindung direkt an das Gold. Für die Bindung an den Liganden (im Falle des wasserlöslichen Au₅₅-Clusters [Au₅₅{Ph₂P(m-C₆H₄SO₃H)}₁₂Cl₆]) wurden dagegen Aminofunktionen verwendet. Für die Bindung an das Silber wurde jeweils eine Thiolfunktion genutzt. Das reine Dithiol oder Aminothiol, eine Mischung der entsprechenden Substanz mit einem monofunktionellen Molekül oder eine Lösung der Substanz in einem adäquaten Lösungsmittel wird nun für 19 Stunden auf die zuvor mit dem Lösungsmittel oder der Reinsubstanz gespülte Membran gegeben. Anschließend wird die Membran mehrfach gut mit einem entsprechenden Lösungsmittel (Ethanol, Cyclohexan, Pyridin, Toluol) gespült. Die zur Belegung verwendeten Substanzen, Mischungen und Lösungen finden sich in Tabelle 7-4.

Tab. 7-4: Zur Belegung verwendete bifunktionelle Moleküle, Mischungen und Lösungen.

Verwendete Substanz	Verwendung für...
1,2-Ethandithiol	Au ₅₅ (PPh ₃) ₁₂ Cl ₆ , Au-Kolloide
1,2-Ethandithiol, Ethanthiol (unterschiedliche Mischungsverhältnisse)	
1,2-Ethandithiol, Ethanol (unterschiedliche Mischungsverhältnisse)	
1,3-Propandithiol	
1,3-Propandithiol, 1-Propanthiol	
1,4-Butandithiol	
1,5-Pentandithiol	
1,6-Hexandithiol	
1,6-Hexandithiol, 1-Hexanthiol (unterschiedliche Mischungsverhältnisse)	
1,6-Hexandithiol, Cyclohexan (unterschiedliche Mischungsverhältnisse)	
1,6-Hexandithiol, Ethanol (unterschiedliche Mischungsverhältnisse)	
1,3-Dimercaptobenzol	
3-Mercaptopyridin, Pyridin (unterschiedliche Mischungsverhältnisse)	
1,4-Diisonitrilbenzol	
Cysteamin in Ethanol ($2 \cdot 10^{-2}$ mol / l)	Au ₅₅ {Ph ₂ P(m-C ₆ H ₄ SO ₃ H)} ₁₂ Cl ₆

7.4.2 Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetallclustern

Zur Belegung der Metallsäulen mit Übergangsmetallclustern oder -kolloiden wurden die entsprechend Abschnitt 7.4.1 hergestellten Membranen für zwei Stunden mit einer Lösung des Clusters in Dichlormethan ($\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$) oder Wasser ($\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{P}(\text{m-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}))_{12}\text{Cl}_6$) beziehungsweise einer Lösung des Kolloids in Wasser versetzt. Im Anschluß daran werden sie gründlich mit dem Lösungsmittel gespült. Abbildung 7-3 stellt den Gesamtprozeß der Cluster- / Kolloid-Belegung schematisch dar.

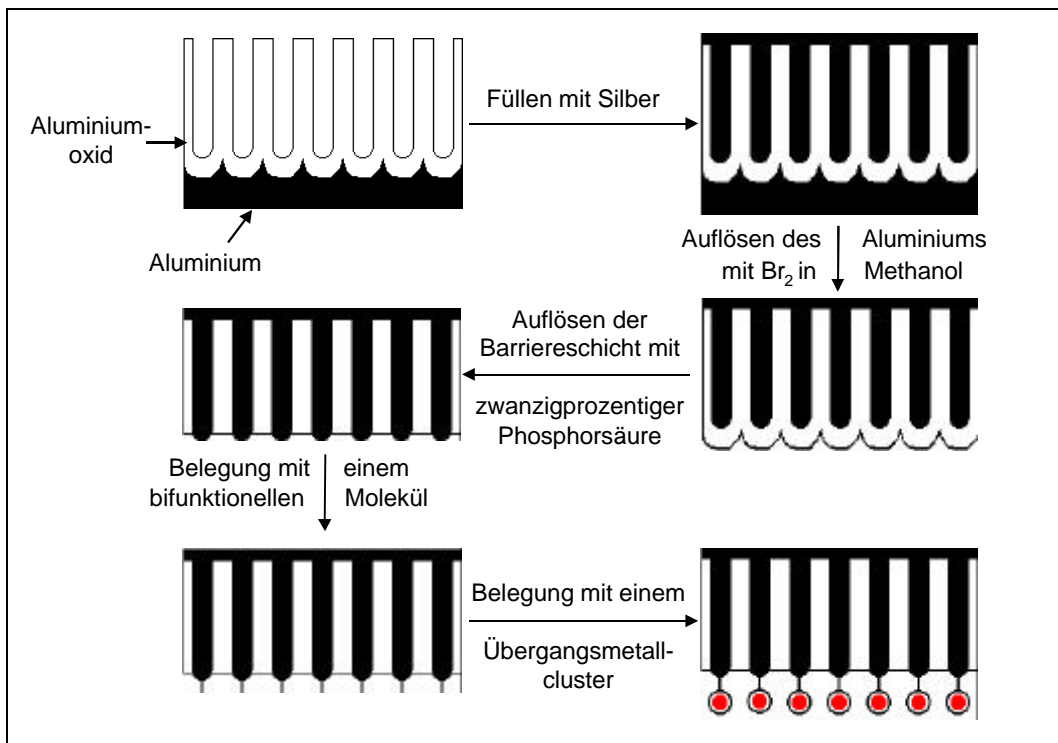


Abb. 7-3: Schematische Darstellung der Cluster-Belegung.

7.5 EXAFS-Messungen

Die EXAFS-Messungen wurden am Synchrotronstrahler in Daresbury / England an den Meßstationen 7.1 und 9.2 durchgeführt. Die Energie des Synchrotronstrahls betrug 2 GeV bei einem Strom von 80 mA bis 220 mA. Die genauen Charakteristika der verschiedenen Meßstationen sind Tabelle 7-5 zu entnehmen.

Tab. 7-5: Technische Daten der Meßstationen 7.1 und 9.2 des Synchrotronstrahlers in Daresbury / England.

	Station 7.1	Station 9.2
Energiebereich	4 keV - 10 keV	7 keV - 33 keV
Monochromator	Si (111)	Si (220)
Meßmethoden	Absorption / Fluoreszenz	Absorption / Fluoreszenz
Temperaturbereich	77 K - 298 K	77 K - 298 K

An den oben genannten Stationen wurden Messungen an Gold-, Silber- und Eisenproben durchgeführt. Neben den nach der in 7.2.2 beschriebenen Methode hergestellten, metallgefüllten Membranen wurden verschiedene Vergleichsstandards, sowie im Falle des Goldes unterschiedliche Cluster untersucht (siehe auch Tabelle 7-6). Die Proben wurden entweder als Reinsubstanz oder als Bornitrid-Preßling (ca. 20 mg Probe und 150 mg Bornitrid) vermessen.

7.5 EXAFS-Messungen

Tab. 7-6: Untersuchte Proben.

Untersuchte Probe	Station	Untersuchungsmethode	Temperatur / K	Untersuchte Absorptionskanten	Preßling (P) oder Reinsubstanz (R)
Au-Folie	9.2	Absorption	77 / 298	L _{III} / L _{II}	R
Au ₅₅ (PPh ₃) ₁₂ Cl ₆	9.2	Absorption	77 / 298	L _{III} / L _{II}	P
Au ₅₅ (T ₈ -OSS-SH) ₁₂ Cl ₆	9.2	Absorption	77 / 298	L _{III} / L _{II}	P
20 V Aluminiumoxidmembran mit Au gefüllt	9.2	Fluoreszenz	77 / 298	L _{III} / L _{II}	P
KAuCl ₄	9.2	Absorption	77 / 298	L _{III} / L _{II}	P
Ag-Folie	9.2	Absorption	77 / 298	K	R
20 V Aluminiumoxidmembran mit Ag gefüllt	9.2	Fluoreszenz	77 / 298	K	P / R
Ag ₂ O	9.2	Absorption	77 / 298	K	P
Fe-Folie	7.1	Absorption	77 / 298	K	R
20 V Aluminiumoxidmembran mit Fe gefüllt	7.1	Fluoreszenz	77 / 298	K	P / R
10 V Aluminiumoxidmembran mit Fe gefüllt	7.1	Fluoreszenz	77	K	R
Fe ₂ O ₃	7.1	Absorption	77	K	P
K ₄ [Fe(CN) ₆] * 3 H ₂ O	7.1	Absorption	77	K	P
K ₃ [Fe(CN) ₆]	7.1	Absorption	77	K	P

Die verwendete Meßapparatur ist schematisch in Abbildung 7-4 dargestellt. Zur Messung der Strahlintensität vor und hinter der Probe werden Ionisationskammern, die unterschiedliche Edelgasgemische (s. Tab. 7-7) enthalten, benutzt. Die Edelgase werden in den Kammern in Abhängigkeit von der Strahlintensität ionisiert und das Ausmaß der Ionisation als Strom gemessen. Zum Abgleich der Lage der Absorptionskante wird bei jeder Probe simultan eine entsprechende Metallfolie vermessen. Die Probenkammer ist temperierbar und kann evakuiert werden. Ein Fluoreszenzdetektor kann optional senkrecht zur Probenkammer angebracht werden. Dazu muß die Probe in der Probenkammer um einen Winkel von 45° relativ zum einfallenden Strahl orientiert werden. Zur korrekten Justage der Probe hinsichtlich der Strahlhöhe wird ein spezielles Fotopapier 15 Sekunden durch die Röntgenstrahlung belichtet und bei Tageslicht entwickelt. Anhand des abgebildeten Strahls wird ein Helium-Neon-Laser auf dieselbe Strahlhöhe justiert. Mit Hilfe dieses Lasers kann fortan die Probe justiert werden. Die Steuerung sowie Auswertung der Messungen erfolgt per Computer.

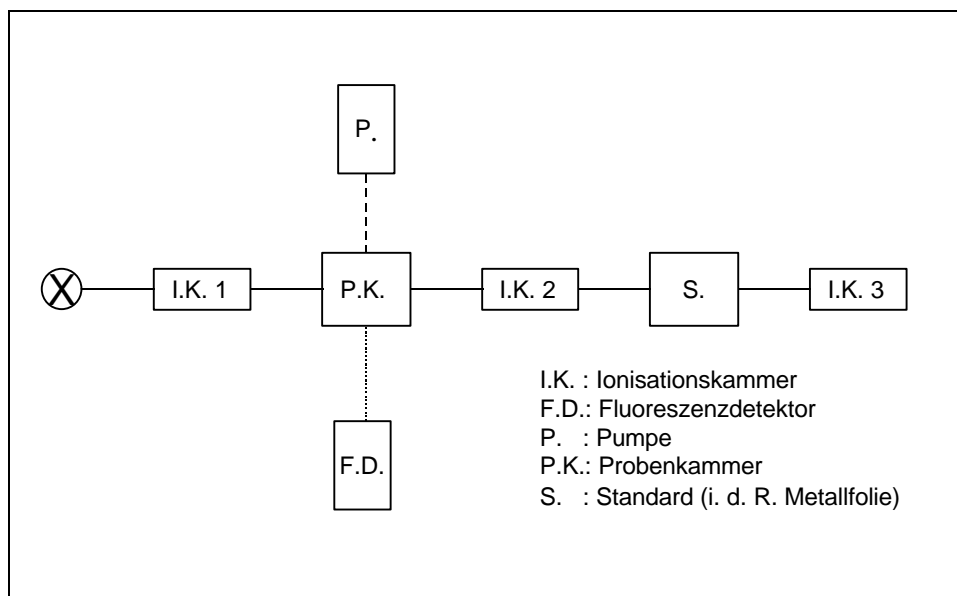


Abb. 7-4: Schematische Darstellung der EXAFS-Apparatur.

7.5 EXAFS-Messungen

Tab. 7-7: Edelgasgemische zur Bestimmung der Strahlintensität

Metall	Ionisationskammer 1	Ionisationskammern 2 und 3
Gold	136 mbar Ar + 864 mbar He	981 mbar Ar + 19 mbar He
Silber	94 mbar Kr + 906 mbar He	671 mbar Kr + 329 mbar He
Eisen	32 mbar Ar + 968 mbar He	232 mbar Ar + 768 mbar He

7.6 SERS- und UV-Vis-Messungen

Die SERS-Messungen wurden am Institute for Physical Sciences an der University of Kent in Canterbury / England durchgeführt. Als Proben dienten die nach 7.4.1 (s. dort insbesondere Tab. 7-4) hergestellten, derivatisierten, silbergefüllten Aluminiumoxidmembranen. Ferner wurden zum Vergleich jeweils die zur Derivatisierung der Silbersäulen verwendeten Reinsubstanzen, sowie ungefüllte Aluminiumoxidmembranen vermessen.

Kernstück der verwendeten Apparatur ist ein Helium-Neon-Laser (Leistung ca. 21 mW). Der Laserstrahl wird über ein System von Linsen und Blenden in einen Lichtwellenleiter gekoppelt, von dort in ein Mikroskop eingespeist und auf die Probe fokussiert. Der reflektierte Strahl wird über einen halbdurchlässigen Filter wieder in einen Lichtwellenleiter gekoppelt und zur Auswertung an eine CCD-Kamera weitergeleitet. Die Kalibrierung der CCD-Kamera erfolgt mit Titandioxid als Vergleichsstandard. Verarbeitung und Auswertung der Ergebnisse erfolgen per Computer. Mit Hilfe dieses Systems können Messungen ab 100 cm^{-1} relativ zur Anregungswellenzahl durchgeführt werden.

Die UV-Vis-Messungen wurden an einem UV-Vis-Spektrometer der Firma Varian (Cary 1 Bio) bei einem maximalen Wellenlängenbereich von 190 bis 900 nm ausgeführt.

7.7 TEM-Untersuchungen

Für TEM-Untersuchungen wurden die zu untersuchenden Proben entweder mit einem Ionenstrahlätzgerät (Gatan PIPS - Model 691) soweit gedünnt, daß sie für den Elektronenstrahl transparent wurden oder in polymerisierbare Substanzen (z. B. Spurs oder Araldite) eingebettet und nach der Aushärtung im Ofen mit einem Ultramikrotom (Leica Ultracut UCT) geschnitten. Die Untersuchungen erfolgten an einem Transmissionselektronenmikroskop (Philips CM 200 FEG mit Super Twin Linse) bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV und einer Extraktionsspannung von ca. 3 kV.

7.8 Rastersondenmikroskopische Untersuchungen

Die rastersondenmikroskopischen Untersuchungen wurden einerseits an einem Nanoscope 3 der Firma Digital Instruments und andererseits an einem Gerät der Universität Münster (Dimension 3000; Digital Instruments) durchgeführt. Die zu untersuchenden Proben wurden teilweise mit Hilfe eines Ionenstrahlätzgerätes (Gatan PIPS - Model 691) geglättet und bedurften ansonsten keiner weiteren Behandlung.

7.9 Magnetische und Supraleitfähigkeitsuntersuchungen

Alle Messungen, die im Zusammenhang mit magnetischen oder supraleitenden Eigenschaften stehen, wurden im KAMERLINGH ONNES Laboratory an der Universität Leiden / Niederlande durchgeführt. Verwendet wurden eisen-, cobalt- und nickelgefüllte Membranen unterschiedlichen Porendurchmessers für die magnetischen Messungen sowie zinngefüllte Membranen mit verschiedenen Porendurchmessern für die Supraleitfähigkeitsuntersuchungen. Die Proben wurden nach dem in 7.2.2 beschriebenen elektrochemischen Verfahren hergestellt. Teilweise war es erforderlich, das verbleibende Aluminium gemäß dem Verfahren in 7.3 aufzulösen.

8 Liste der verwendeten Abkürzungen

α	Transferkoeffizient im Hochfeldgesetz
δ	Deformationsschwingung
ε	Maß für die lokale magnetische Feldstärke; Dielektrizitätskonstante
ε_0	Dielektrizitätskonstante im Vakuum ($8.85418782 \cdot 10^{-12} \text{ A}^2 \text{ s}^4 \text{ m}^{-3} \text{ kg}^{-1}$)
θ	Winkel zwischen dem Magnetfeld und der langen Achse der Metallsäulen
2ϑ	Streuwinkel
λ	Wellenlänge
λ_j	mittlere freie Weglänge
λ_W	Domänenwanddicke
μ_0	magnetische Feldkonstante (Induktionskonstante) ($1.2566 \cdot 10^{-6} \text{ H m}^{-1}$)
μ_r	Permeabilitätszahl
$\mu(E), \mu_0(E)$	Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie
ν	Frequenz; Valenzschwingung
ν_P	Plasma-Frequenz
$\bar{\nu}$	Wellenzahl
ξ	Kohärenzlänge von Cooper-Paaren
σ_j^2	Debye-Waller-Faktor
τ	Lebensdauer
χ	Suszeptibilität
$\chi(E), \chi(k)$	auf die Untergrundabsorption bezogener und normierter Absorptionskoeffizient als Funktion der Energie bzw. der Wellenzahl
φ_{ij}	Phasenverschiebung
ψ	Winkel zwischen der langen Achse der in Aluminiumoxidmembranen erzeugten Cobaltsäulen und der kristallographischen c-Achse
a	Sprungweite im Hochfeldgesetz
A	Elektrodenfläche
A_J	Dichte der Austauschenergie
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
a. u.	arbitrary units (willkürliche Einheiten)

7 Allgemeine Versuchsbeschreibung

B	magnetische Flußdichte
B _C	Koerzivität
B _{C0}	Koerzivität bei T = 0 K
bcc	body-centered cubic (kubisch raumzentriert)
C	elektrische Kapazität
C _p	volumenbezogene Wärmekapazität
CT	Charge Transfer
D, d	Durchmesser; Schichtdicke; Netzebenenabstand
e	Elementarladung (1.6021892 * 10 ⁻¹⁹ C)
E	elektrische Feldstärke
δE	Energieunschärfe
E, E ₀	Energie
E _C	elektrostatische Energie (E _C = e ² / (2 C))
E _F	Fermi-Energie
E _{Ex}	Austauschenergie
E _T	thermische Energie (E _T = k _B T)
ELOXAL	Elektrolytische Oxidation von Aluminium
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
F	Faradaysche Konstante (96485 C mol ⁻¹)
fcc	face-centered cubic (kubisch flächenzentriert)
F _j	Rückstreuamplitude
F(r)	radiale Verteilungsfunktion
h	Plancksches Wirkungsquantum (6.626176 * 10 ⁻³⁴ J s)
H	magnetische Feldstärke
H _C	Koerzitivfeldstärke bei Ferromagneten; kritische Feldstärke für Supraleiter
i	$\sqrt{-1}$
I	Stromstärke
I ₀ , β	Materialkonstanten im Hochfeldgesetz
I ₀ (E), I(E)	Intensität elektromagnetischer Strahlung als Funktion der Energie
IR	Infrarot

8 Liste der verwendeten Abkürzungen

k	Betrag des Wellenvektors / Wellenzahl; Imaginärteil des Brechungsindex
k_B	Boltzmann-Konstante ($1.3807 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
K_S	Anisotropiekonstante
KZ	Koordinationszahl
l	Londonsche Eindringtiefe
m	Masse
M	Magnetisierung
M_S	Sättigungsmagnetisierung
M_{SB}	Sättigungsmagnetisierung im Bulk
M_r	Remanenzmagnetisierung
MFM	Magnetic Force Microscopy
N	Anzahl der Atome in einem full-shell-Cluster
\hat{n}	komplexer Brechungsindex
n	Anzahl der Schalen in einem full-shell-Cluster; Realteil des Brechungsindex
$N(E)$	elektronische Zustandsdichte als Funktion der Energie
N_f	Zahl der Elektronen pro Kubikzentimeter
N_j	Koordinationszahl
n_∞, n_s	Dichte der Cooper-Paare
phen	Phenanthrolin
PPh_3	Triphenylphosphan
PRDF	Pseudo Radial Distribution Function
QSE	Quantum Size Effects (Größenquantisierungseffekte)
r_j	Atom-Atom-Abstand
r_{Schale}	Radius der unabgeschlossenen Schale
R	elektrischer Widerstand, Reflektivität
R_{QH}	Quanten-Hall-Widerstand (25.8 k Ω)
R_T	Tunnelwiderstand
REM	Rasterelektronenmikroskopie
S	Entropie
S_r	magnetische Viskosität

7 Allgemeine Versuchsbeschreibung

SAXS	Small Angle X-Ray Scattering
SERC	Science and Engineering Research Council
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering (oberflächenverstärkte Raman-Streuung)
SET	Single Electron Tunneling
SIMIT	Size Induced Metal–Insulator Transition (größeninduzierter Metall–Isolator Übergang)
SQUID	Supraleitende Quanteninterferenz-Detektoren
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
t	Zeit
T	Temperatur
T_C	Curie-Temperatur für ferromagnetische Materialien; Übergangstemperatur für supraleitende Materialien
T_{max}	Temperatur, bei der die magnetische Viskosität maximal wird
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
T_8 -OSS-SH	(cyclopentyl) ₇ Si ₈ O ₁₂ (CH ₂) ₃ SH
U	Spannung
UV	Ultraviolett
VE	vollentsalzt
Vis	sichtbar
W	Aktivierungsenergie
$W_{\rightarrow}, W_{\leftarrow}$	effektive Aktivierungsenergie
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering
XANES	X-Ray Absorption Near Edge Structure
z	Ladungszahl

9 Literatur

- [1] Wissenschaftszentrum Nordrhein-Westfalen; *Technikvorausschau in der Praxis – Technische Revolution im Mikrokosmos*; Düsseldorf **1998**
- [2] Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie; *Nanotechnologie – Innovationsschub aus dem Nanokosmos*; Bonn **1998**
- [3] COST 523 - Workshop *Nanostructured Materials versus Industrial Applications*, Frascati **1999**
- [4] L. J. DE JONGH (Hrsg.), *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds*, Luwer Academic Publishers, Dordrecht **1994**
- [5] G. SCHMID (Hrsg.), *Clusters and Colloids – From Theory to Applications*, VCH, Weinheim **1994**
- [6] R. E. BENFIELD, D. GRANDJEAN, M. KRÖLL, R. PUGIN, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, in Vorbereitung
- [7] D. A. VAN LEEUWEN, J. M. VAN RUITENBEEK, G. SCHMID, L. J. DE JONGH, *Size-dependent magnetisation of Pd clusters and colloids*, *Physics Letters* **1992**, A170, 325
- [8] R. C. THIEL, R. E. BENFIELD, R. ZANONI, H. H. A. SMIT, M. W. DIRKEN, *The Physical Properties of the Metal Cluster Compound $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$* , *Structure and Bonding* **1993**, 81, 1
- [9] J. HARUYAMA, D. N. DAVYDOV, D. ROUTKEVITCH, D. ELLIS, B. W. STATT, M. MOSKOVITS, J. M. XU, *Coulomb Blockade in Nano-Junction array fabricated by nonlithographic method*, *Solid-State Electronics* **1998**, 42 (7 - 8), 1257
- [10] I. M. L. BILLAS, A. CHÂTELAIN, W. A. DE HEER, *Magnetism from the Atom to the Bulk in Iron, Cobalt, and Nickel Clusters*, *Science* **1994**, 265, 1682
- [11] F. M. MULDER, T. A. STEGNIK, R. C. THIEL, L. J. DE LONGH, G. SCHMID, *Metallic behaviour in a Pt_{309} cluster revealed by ^{197}Au Mössbauer spectroscopy*, *Nature* **1994**, 367, 7
- [12] Y. VOLOTKIN, J. SINZIG, L. J. DE JONGH, G. SCHMID, M. N. VARGAFTIK, I. I. MOISEEV, *Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles*, *Nature* **1996**, 384, 621
- [13] G. NIMTZ, P. MARQUARDT, H. GLEITER, *Size-induced Metal-Insulator Transition in Metals and Semiconductors*, *Journal of Crystal Growth* **1988**, 86, 66
- [14] G. SCHMID, M. BÄUMLE, I. HEIM, M. KRÖLL, F. MÜLLER, T. SAWITOWSKI, *Physical and Chemical Properties of Large Metal and Semiconductor Clusters in View of Future Applications*, *Journal of Cluster Science* **1999**, 10 (2), 223
- [15] H. GRABERT, M. H. DEVORET, *Einzelladungsphänomene in metallischen Nanostrukturen*, *Physikalische Blätter* **1994**, 50 (3), 229
- [16] O. D. HÄBERLEN, S.-C. CHUNG, M. STENER, N. RÖSCH, *From clusters to bulk: A relativistic density functional investigation on a series of gold clusters Au_n , $n = 6, \dots, 147$* , *Journal of Chemical Physics* **1997**, 106 (12), 5189

- [17] D. ROUTKEVITCH, A. A. TAGER, J. HARUYAMA, D. ALMAWLAWI, M. MOSKOVITS, J. M. XU, *Nonlithographic Nano-Wire Arrays: Fabrication, Physics, and Device Application*, IEEE Transactions on Electron Devices **1996**, 43 (10), 1646
- [18] T. G. SCHAAFF, M. N. SHAFIGULLIN, J. T. KHOURY, I. VEZMAR, R. L. WHETTEN, W. G. CULLEN, P. N. FIRST, C. GUTIÉRREZ-WING, J. ASCENSIO, M. J. JOSE-YACAMÁN, *Isolation of Smaller Nanocrystal Au Molecules: Robust Quantum Effects in Optical Spectra*, Journal of Physical Chemistry B **1997**, 101, 7885
- [19] G. SCHMID, G. L. HORNYAK, *Metal clusters – new perspectives in future nanoelectronics*, Current Opinion in Solid State & Materials Science **1997**, 2, 204
- [20] A. P. ALLIVISATOS, *Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots*, Science **1996**, 271, 933
- [21] A. HENGLEIN, *Electronics of Colloidal Nanometer Particles*, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie **1995**, 99 (7), 903
- [22] G. SCHMID, *The role of big metal clusters in nanoscience*, Dalton Transactions **1998**, 7, 1077
- [23] J. H. FENDLER (Hrsg.), *Nanoparticles and Nanostructured Films*, Wiley-VCH, Weinheim **1998**
- [24] G. HORNYAK, M. KRÖLL, R. PUGIN, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, J.-O. BOVIN, G. KARSSON, H. HOFMEISTER, S. HOPFE, *Gold Clusters and Colloids in Alumina Nanotubes*, Chemistry - A European Journal **1997**, 3 (12), 1951
- [25] G. A. OZIN, *Nanochemistry: Synthesis in Diminishing Dimensions*, Advanced Materials **1992**, 4 (10), 612
- [26] U. KREIBIG, M. VOLLMER, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag, Berlin **1995**
- [27] V. P. MENON, C. R. MARTIN, *Fabrication and Evaluation of Nanoelectrode Ensembles*, Analytical Chemistry **1995**, 67, 1920
- [28] L. PIRAUX, J. M. GEORGE, J. F. DESPRES, C. LEROY, E. FERAIN, R. LEGRAS, K. OUNADJELA, A. FERT, *Giant magnetoresistance in magnetic multilayered nanowires*, Applied Physics Letters **1994**, 65 (19), 2484
- [29] B. VOEGELI, A. BLONDEL, B. DOUDIN, J.-PH. ANSERMET, *Electron transport in multilayered Co / Cu nanowires*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **1995**, 151, 388
- [30] R. FERRÉ, K. OUNADJELA, J. M. GOERGE, L. PIRAUX, S. DUBOIS, *Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires*, Physical Review B **1997**, 56 (21), 14066
- [31] J. C. HULTEEN, C. R. MARTIN, *A general template-based method for the preparation of nanomaterials*, Journal of Material Chemistry **1997**, 7 (7), 1075
- [32] C. SCHÖNENBERGER, B. M. I. VAN DER ZANDE, L. G. J. FOKKINK, M. HENNY, C. SCHMID, M. KRÜGER, A. BACHTOLD, R. HUBER, H. BIRK, U. STAUFER, *Template Synthesis of Nanowires in Porous Polycarbonate Membranes: Electrochemistry and Morphology*, Journal of Physical Chemistry B **1997**, 101, 5497
- [33] T. M. WHITNEY, J. S. JIANG, P. C. SEARSON, C. L. CHIEN, *Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires*, Science **1993**, 261, 1316

- [34] M. ANTONIETTI, B. BERTON, C. GÖLTNER, H.-P. HENTZE, *Synthesis of Mesoporous Silica with Large Pores and Bimodal Pore Size Distribution by Templating of Polymer Latices*, *Advanced Materials* **1998**, 10 (2), 154
- [35] M. BREULMANN, H. CÖLFEN, H.-P. HENTZE, M. ANTONIETTI, D. WALSH, S. MANN, *Elastic Magnets: Template-Controlled Mineralization of Iron Oxide Colloids in a Sponge-like Gel Matrix*, *Advanced Materials* **1998**, 10 (3), 237
- [36] K. SCHWARZ, M. EPPLE, *Biomimetic Crystallization of Apatite in a Porous Polymer Matrix*, *Chemistry – A European Journal* **1998**, 4 (10), 1898
- [37] T.-A. HANAOKA, A. HEILMANN, M. KRÖLL, H.-P. KORMANN, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, P. JUTZI, A. KLIPP, U. KREIBIG, R. NEUENDORF, *Alumina Membranes – Templates for Novel Nanocomposites*, *Applied Organometallic Chemistry* **1998**, 12, 367
- [38] D. G. W. GOAD, M. MOSKOVITS, *Colloidal metal in aluminum-oxide*, *Journal of Applied Physics* **1978**, 49 (5), 2929
- [39] B. M. I. VAN DER ZANDE, M. R. BÖHMER, L. G. J. FOKKINK, C. SCHÖNENBERGER, *Aqueous Gold Sols of Rod-Shaped Particles*, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 852
- [40] H. MASUDA, K. NISHIO, N. BABA, *Preparation of microporous metal membranes by two-step replication of the microstructure of anodic alumina*, *Thin Solid Films* **1993**, 223, 1
- [41] P. HOYER, *Semiconductor Nanotube Formation by a Two-Step Template Process*, *Advanced Materials* **1996**, 8 (10), 857
- [42] H. MASUDA, K. FUKUDA, *Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina*, *Science* **1995**, 268, 1468
- [43] C. A. HUBER, T. E. HUBER, M. SADOQI, J. A. LUBIN, S. MANALIS, C. B. PRATER, *Nanowire Array Composites*, *Science* **1994**, 263, 800
- [44] J. D. KLEIN, R. D. HERRICK, D. PALMER, M. J. SAILOR, C. J. BRUMLIK, C. R. MARTIN, *Electrochemical Fabrication of Cadmium Chalcogenide Microdiode Arrays*, *Chemistry of Materials* **1993**, 5, 902
- [45] S. KAWAI, I. ISHIGURO, *Recording Characteristics of Anodic Oxide Films on Aluminum Containing Electrodeposited Ferromagnetic Metals and Alloys*, *Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology* **1976**, 123 (7), 1047
- [46] D. ALMAWLAWI, N. COOMBS, M. MOSKOVITS, *Magnetic properties of Fe deposited into anodic aluminum oxide pores as a function of particle size*, *Journal of Applied Physics* **1991**, 70 (8), 4421
- [47] N. TSUYA, Y. SAITO, H. NAKAMURA, S. HAYANO, A. FURUGOHRU, K. OHTA, Y. WAKUI, T. TOKUSHIMA, *A perpendicular magnetic recording medium by alumite*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **1986**, 54 – 57, 1681
- [48] W. SCHWARZACHER, D. S. LASHMORE, *Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Films*, *IEEE Transactions on Magnetism* **1996**, 32 (4), 3133
- [49] J. C. LODDER, L. CHENG-ZHANG, *Reversal Behaviour in Perpendicular Iron Particle Arrays (Alumite Media)*, *IEEE Transactions on Magnetism* **1989**, 25 (5), 4171

- [50] K. I. ARAI, Y. WAKUI, K. OHMORI, T. TOKUSHIMA, *Magnetic Properties of Iron Electro-Deposited Alumite Films*, IEEE Transactions on Magnetism **1987**, 23 (5), 2245
- [51] S. KAWAI, *Retentivities of Anodic Oxide Coatings on Aluminum Containing Electrodeposited Cobalt, Nickel, and Cobalt-Nickel*, Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology **1975**, 122 (8), 1026
- [52] S. KAWAI, R. UEDA, *Magnetic Properties of Anodic Oxide Coatings on Aluminum Containing Electrodeposited Co and Co-Ni*, Journal of the Electrochemical Society: Electrochemical Science and Technology **1975**, 122 (1), 32
- [53] T.-J. CHENG, J. JORNÉ, J.-S. GAU, *Magnetic Anisotropy of Electrodeposited Cobalt on Alumite Substrate*, Journal of the Electrochemical Society **1990**, 137 (1), 93
- [54] C. G. GRANQVIST, A. ANDERSSON, O. HUNDERI, *Spectrally selective surfaces of Ni-pigmented anodic Al₂O₃*, Applied Physics Letters **1979**, 35 (3), 268
- [55] D. ALMAWLAWI, C. DOUKETIS, T. BIGIONI, M. MOSKOVITS, D. ROUTKEVITCH, L. RYAN, T. HASLETT, A. WILLIAMS, J. M. XU, *Electrochemical Fabrication of Metal and Semiconductor Nano-Wire Arrays*, Proceedings of the Symposium on Nanostructured Materials in Electrochemistry, 95 (8), 262
- [56] A. HEILMANN, P. JUTZI, A. KLIPP, U. KREIBIG, R. NEUENDORF, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, *Photoluminescent Siloxenes in Nanoporous Aluminum Oxide*, Advanced Materials **1998**, 10 (5), 398
- [57] G. SCHMID, L. CHI, *Metal Clusters and Colloids*, Advanced Materials **1998**, 10 (7), 515
- [58] S. A. SAPP, B. B. LAKSHMI, C. R. MARTIN, *Template Synthesis of Bismuth Telluride Nanowires*, Advanced Materials **1999**, 11 (5), 402
- [59] C. L. BOWLES, G. A. OZIN, *Self-Assembling Frameworks: Beyond Microporous Oxides*, Advanced Materials **1996**, 8 (1), 13
- [60] Ö. DAG, A. KUPERMAN, G. A. OZIN, *Nanostructures: New forms of luminescent silicon*, Advanced Materials **1995**, 7 (1), 72
- [61] C. L. BOWLES, A. MALEK, G. A. OZIN, *Chemical vapor deposition topotaxy in porous hosts*, Chemical Vapor Deposition **1996**, 2 (3), 97
- [62] E. S. SHAPIRO, N. I. JAEGER, G. SCHULZ-EKLOFF, *Structure and reactivity of small metallic and bimetallic clusters hosted in molecular sieves*, Berichte der Bunsengesellschaft **1995**, 99, 1321
- [63] U. SIMON, *Charge Transport in Nanoparticle Arrangements*, Advanced Materials **1998**, 10 (17), 1487
- [64] U. SIMON, V. GASPARIAN, *A Theoretical Consideration of Disorder in a Finite 1D Metal Cluster Chain in a Nanoporous Solid*, Physica Stati Solidi **1998**, 205, 223
- [65] V. GASPARIAN, U. SIMON, *Potential Distribution in a Finite 1-D Array of Arbitrary Mesoscopic Tunnel Junctions*, Physica B **1997**, 240, 289
- [66] A. ZIEHFREUND, U. SIMON, W. F. MEIER, *Oxygen ion conductivity of platinum impregnated stabilized zirconia in bulk microporous materials*, Advanced Materials **1996**, 8 (5), 424

- [67] H.-P. LIN, C.-Y. MOU, S.-B. LIU, *Formation of Mesoporous Silica Nanotubes*, *Advanced Materials* **2000**, 12 (2), 103
- [68] S. LETANT, J. C. VIAL, *Energy transfer in dye impregnated porous silicon*, *Journal of Applied Physics* **1997**, 82 (1), 397
- [69] Q. CHEN, X.-J. LI, G. E. ZHOU, J. ZHU, S. ZHANG, Y. B. JIA, Y. ZHANG, *High-density crystalline quantum dots in blue emitting porous silicon*, *Journal of Applied Physics* **1997**, 81 (12), 7970
- [70] R. J. TONUCCI, B.L. JUSTUS, A. J. CAMPILLO, C. E. FORD, *Nanochannel Array Glass*, *Science* **1992**, 258, 783
- [71] T. KYOTANI, L. TSAI, A. TOMITA, *Formation of platinum nanorods and nanoparticles in uniform carbon nanotubes prepared by a template carbonization method*, *Chemical Communications* **1997**, 701
- [72] C.-G. WU, T. BEIN, *Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host*, *Science* **1994**, 264, 1757
- [73] S. J. TANS, M. H. DEVORET, H. DAI, A. THESS, R. E. SMALLEY, L. J. GEERLIGS, C. DEKKER, *Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires*, *Nature* **1997**, 386, 474
- [74] B. M. WECKHUYSEN, A. A. VERBERCKMOES, I. P. VANNIJVEL, J. A. PELGRIMS, P. L. BUSKENS, P. A. JACOBS, R. A. SCHOONHEYDT, *In Zeolithe eingeschlossene Kupfer-Histidin-Komplexe als Mimetica natürlicher Kupferenzyme*, *Angewandte Chemie* **1995**, 107 (23 / 24), 2868
- [75] J. WÖLTINGER, J.-E. BÄCKVALL, A. ZSIGMOND, *Zeolite-Encapsulated Cobalt Salophen Complexes as Efficient Oxygen-Activating Catalysts in Palladium-Catalyzed Aerobic 1,4-Oxidation of 1,3-Dienes*, *Chemistry – A European Journal* **1999**, 5 (5), 1468
- [76] H. WINKLER, A. BIRKNER, V. HAGEN, I. WOLF, R. SCHMECHEL, H. VON SEGGERN, R. A. FISCHER, *Quantum-Confined Gallium Nitride in MCM-41*, *Advanced Materials* **1999**, 11 (17), 1444
- [77] J. P. O'SULLIVAN, G. C. WOOD, *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*, *Proceedings of the Royal Society of London* **1970**, 317, 511
- [78] J. W. DIGGLE, T. C. DOWNIE, C. W. GOULDING, *Anodic Oxide Films on Aluminum*, *Chemical Review* **1969**, 69, 365
- [79] M. M. LOHRENGEL, *Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high-field regime*, *Materials Science and Engineering* **1993**, R11 (6), 243
- [80] A. HEILMANN, F. ALTMANN, D. KATZER, F. MÜLLER, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, *Determination of the pore size and the vertical structure of nanoporous aluminum oxide membranes*, *Applied Surface Science* **1999**, 144 – 145, 682
- [81] O. JESSENSKY, F. MÜLLER, U. GÖSELE, *Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina*, *Journal of the Electrochemical Society* **1998**, 145 (11), 3735
- [82] A. P. LI, F. MÜLLER, A. BIRNER, K. NIELSCH, U. GÖSELE, *Hexagonal pore arrays with a 50 - 420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina*, *Journal of Applied Physics* **1998**, 84 (11), 6023
- [83] O. JESSENSKY, F. MÜLLER, U. GÖSELE, *Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina*, *Applied Physics Letters* **1998**, 72 (10), 1173

- [84] D. D. MACDONALD, *On the Formation of Voids in Anodic Oxide Films on Aluminum*, Journal of the Electrochemical Society **1993**, 140 (3), L27
- [85] R. C. FURNEAUX, W. R. RIGBY, A. P. DAVIDSON, *The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium*, Nature **1989**, 337, 147
- [86] V. P. PARKHUTIK, V. I. SHERSHULSKY, *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*, Journal of Physics D: Applied Physics **1992**, 25, 1258
- [87] G. E. THOMPSON, R. C. FURNEAUX, G. C. WOOD, J. A. RICHARDSON, J. S. GOODE, *Nucleation and growth of porous anodic films on aluminium*, Nature **1978**, 272, 433
- [88] H. MASUDA, F. HASEGAWA, S. ONO, *Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution*, Journal of the Electrochemical Society **1997**, 144 (5), L127
- [89] H. MASUDA, H. YAMADA, M. SATOH, H. ASOH, M. NAKAO, T. TAMAMURA, *Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina*, Applied Physics Letters **1997**, 71 (19), 2770
- [90] G. E. THOMPSON, G. C. WOOD, *Anodic Films on Aluminium*, Treatise on Materials Science and Technology **1983**, 23, 205
- [91] T. SAWITOWSKI, *Synthese und Charakterisierung poröser Aluminiumoxid-Filme*, Diplomarbeit, Essen **1996**
- [92] T. SAWITOWSKI, *Neue Nanokomposite – Goldcluster, Goldkolloide und Silizium in Aluminiumoxidmembranen – Struktur und Eigenschaften*, Dissertation, Essen **1999**
- [93] V. P. PARKHUTIK, V. I. SHERSHULSKII, *The modelling of DC conductivity of thin disordered dielectrics*, Journal of Physics D: Applied Physics **1986**, 19, 623
- [94] T. VÅLAND, K. E. HEUSLER, *Reactions at the oxide-electrolyte interface of anodic films on aluminum*, Journal of Electroanalytical Chemistry **1983**, 149, 71
- [95] T. HURLEN, H. LIAN, O. S. ØDEGARD, T. VÅLAND, *Corrosion and Passive Behaviour of Aluminium in Weakly Acid Solution*, Electrochimica Acta **1984**, 29, 579
- [96] V. P. PARKHUTIK, persönliche Mitteilung, **2000**
- [97] F. W. KÜSTER, A. THIEL, *Rechentafeln für die chemische Analytik*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1985**
- [98] P. MOBERG, R. L. MCCARLEY, *Electroless Deposition of Metals onto Organosilane Monolayers*, Journal of the Electrochemical Society **1997**, 144 (6), L151
- [99] Y. G. LI, A. LASIA, *Electrodeposition of Hard Gold from Acidic Solution*, Journal of the Electrochemical Society **1997**, 144 (6), 1979
- [100] T. OSAKA, A. KODERA, T. MISATO, T. HOMMA, Y. OKINAKA, O. YOSHIOKA, *Electrodeposition of Soft Gold from a Thiosulfate-Sulfite Bath for Electronics Applications*, Journal of the Electrochemical Society **1997**, 144 (10), 3462
- [101] S. VILLAIN, P. KNAUTH, G. SCHWITZGEBEL, *Electrodeposition of Nanocrystalline Silver: Study of Grain Growth by Measurement of Reversible Electromotive Force*, Journal of Physical Chemistry B **1997**, 101, 7452

- [102] J. GRUBERGER, E. GILEADI, *Plating on Anodized Aluminum – I. The Mechanism of Charge Transfer across the Barrier-Layer Oxide Film on 1100 Aluminum*, *Electrochimica Acta* **1986**, 31 (12), 1531
- [103] C. H. HAMANN, W. VIELSTICH, *Elektrochemie II – Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim **1981**
- [104] M. M. LOHRENGEL, persönliche Mitteilung, **2000**
- [105] D. EBLING, J. W. SCHULTZE, *Galvanische Behandlung von Aluminiumoberflächen für photoelektrische Anwendungen*, *Metalloberfläche* **1990**, 44 (10), 491
- [106] A. W. HASSEL, M. M. LOHRENGEL, *Initial Stages of Cathodic Breakdown of Thin Anodic Aluminium Oxide Films*, *Electrochimica Acta* **1995**, 40 (4), 433
- [107] H. TAKAHASHI, K. KASAHARA, K. FUJIWARA, M. SEO, *The Cathodic Polarization of Aluminum Covered with Anodic Oxide Films in a Neutral Borate Solution – I. The Mechanism of Rectification*, *Corrosion Science* **1994**, 36 (4), 677
- [108] H. TAKAHASHI, K. FUJIWARA, M. SEO, *The Cathodic Polarization of Aluminum Covered with Anodic Oxide Films in a Neutral Borate Solution – II. Film Breakdown and Pit Formation*, *Corrosion Science* **1994**, 36 (4), 689
- [109] H. BERTAGNOLLI, T. S. ERTEL, *Röntgenabsorptionsspektroskopie an amorphen Festkörpern, Flüssigkeiten, katalytischen und biochemischen Systemen – Möglichkeiten und Grenzen*, *Angewandte Chemie* **1994**, 106 (1), 15
- [110] M. J. FAY, A. PROCTOR, D. P. HOFFMANN, D. M. HERCULES, *Unraveling EXAFS Spectroscopy*, *Analytical Chemistry* **1988**, 60 (21), 1225A
- [111] D. C. KONINGSBERGER, R. PRINS (Hrsg.), *X-Ray Absorption – Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*, John Wiley & Sons, New York
- [112] H. BAUMGÄRTEL, *Synchrotronstrahlung in der Chemie*, *Chemie in unserer Zeit* **1994**, 1, 6
- [113] R. E. BENFIELD, J. A. CREIGHTON, D. G. EADON, G. SCHMID, *The relationship of $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ to colloidal gold*, *Zeitschrift für Physik D* **1989**, 12, 533
- [114] R. E. BENFIELD, A. FILIPPONI, N. MORGANTE, G. SCHMID, *Structural characterisation of the giant organometallic platinum cluster $Pt_{309}(phen^*)_{36}O_{30}$ using EXAFS*, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, 573, 299
- [115] R. E. HUMMEL, *Electronic Properties of Materials*, Springer Verlag, Berlin **1993**
- [116] W. RAITH (Hrsg.), *Bergmann - Schaefer, Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 6, Festkörper*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1992**
- [117] C. KITTEL, *Einführung in die Festkörperphysik*, R. Oldenbourg Verlag, München **1999**
- [118] C. KITTEL, *Physical Theory of Ferromagnetic Domains*, *Reviews of Modern Physics* **1949**, 21 (4), 541
- [119] P. PAULUS, F. LUIS, M. KRÖLL, G. SCHMID, L. J. DE JONGH, *Low temperature study of the reversal mode and the magnetic anisotropy of Fe, Ni and Co wires in alumite*, in Vorbereitung
- [120] E. H. FREI, S. SHTRIKMAN, D. TREVES, *Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles*, *Physical Review* **1957**, 106 (3), 446

- [121] A. AHARONI, S. SHTRIKMAN, *Magnetization Curve of the Infinite Cylinder*, Physical Review **1958**, 109 (5), 1522
- [122] W. WERNSDORFER, B. DOUDIN, D. MAILLY, K. HASSELBACH, A. BENOIT, J. MEIER, J.-P. ANSERMET, B. BARBARA, *Nucleation of Magnetization Reversal in Individual Nanosized Nickel Wires*, Physical Review Letters **1996**, 77 (9), 1873
- [123] G. T. A. HUYSMANS, J. C. LODDER, J. WAKUI, *Magnetization curling in perpendicular iron particle arrays (alumite media)*, Journal of Applied Physics **1988**, 64, 2016
- [124] A. LYBERATOS, R. W. CHANTRELL, E. R. STERRINGA, J. C. LODDER, *Magnetic viscosity in perpendicular media*, Journal of Applied Physics **1991**, 70 (8), 4431
- [125] G. J. STRIJKERS, J. H. J. DALDEROP, M. A. A. BROEKSTEEG, H. J. M. SWAGTEN, W. J. M. DE JONGE, *Structure and magnetization of arrays of electrodeposited Co wires in anodic alumina*, Journal of Applied Physics **1999**, 86 (9), 5141
- [126] A. FERT, L. PIRAUX, *Magnetic nanowires*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **1999**, 200, 338
- [127] W. WERNSDORFER, K. HASSELBACH, A. BENOIT, B. BARBARA, B. DOUDIN, J. MEIER, J.-P. ANSERMET, D. MAILLY, *Measurements of magnetization switching in individual nickel nanowires*, Physical Review B **1997**, 55 (17), 11552
- [128] H. PFEIFFER, *Determination of Anisotropy Field Distribution in Particle Assemblies Taking into Account Thermal Fluctuations*, Phys. Stat. Sol. (a) **1990**, 118, 295
- [129] H.-B. BRAUN, *Thermally Activated Magnetization Reversal in Elongated Ferromagnetic Particles*, Physical Review Letters **1993**, 71 (21), 3557
- [130] R. ALLENSPACH, *Magnetismus in ultradünnen Schichten: Auf dem Weg zum Datenspeicher der Zukunft*, Physik in unserer Zeit **1996**, 27 (3), 118
- [131] S.-I. IWASAKI, K. TAKEMURA, *An analysis for the circular mode of magnetization in short wavelength recording*, IEEE Transactions on Magnetics **1975**, MAG-11 (5), 1173
- [132] S.-I. IWASAKI, Y. NAKAMURA, *An analysis for the magnetization mode for high density recording*, IEEE Transactions on Magnetics **1977**, MAG-13 (5), 1272
- [133] H. KAMERLINGH ONNES, Comm. Leiden **1911**, 120b
- [134] W. MEISSNER, R. OCHSENFELD, Naturwissenschaften **1933**, 21, 787
- [135] J. BARDEEN, L. N. COOPER, J. R. SCHRIEFFER, Physical Review **1957**, 108, 1175
- [136] J. ORENSTEIN, *Electrons pair themselves*, Nature **1999**, 401, 333
- [137] A. F. HOLLEMANN, E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. - 100. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **1985**
- [138] G. SCHMID, M. BÄUMLE, N. BEYER, *Geordnete zweidimensionale Monolagen von Au₅₅-Clustern*, Angewandte Chemie **2000**, 112, 187
- [139] T. YONEZAWA, S.-Y. ONOUE, T. KUNITAKE, *Growth of Closely Packed Layers of Gold Nanoparticles on an Aligned Ammonium Surface*, Advanced Materials **1998**, 10 (5), 414
- [140] M. Burghard, G. Philipp, S. Roth, K. von Klitzing, R. Pugin, G. Schmid, *Multilayered Langmuir-Blodgett Films of Thiol-Substituted Ultrasmall Gold Clusters*, Advanced Materials **1998**, 10 (11), 842

- [141] G. DECHER, J. D. HONG, *Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process: II. Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on Charged Surfaces*, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie **1991**, 95, 1430
- [142] G. DECHER, *Supramolekulare Chemie: Ultradünne Schichten aus Polyelektrolyten*, Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium **1993**, 41, 793
- [143] R. P. ANDRES, J. D. BIELEFELD, J. I. HENDERSON, D. B. JANES, V. R. KOLAGUNTA, C. P. KUBIAK, W. J. MAHONEY, R. G. OSIFCHIN, *Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters*, Science **1996**, 273, 1690
- [144] S. J. CARROLL, P. WEIBEL, B. VON ISSENDORFF, L. KUIPERS, R. E. PALMER, *The impact of size-selected Ag clusters on graphite: an STM study*, Journal of Physics: Condensed Matter **1996**, 8, L617
- [145] P. J. DURSTON, R. E. PALMER, J. P. WILCOXON, *Manipulation of passivated gold clusters on graphite with the scanning tunneling microscope*, Applied Physics Letters **1998**, 72 (2), 176
- [146] P. J. DURSTON, J. SCHMIDT, R. E. PALMER, J. P. WILCOXON, *Scanning tunneling microscopy of ordered coated cluster layers on graphite*, Applied Physics Letters **1997**, 71 (20), 2940
- [147] J. LIU, J. C. BARNARD, K. SEEGER, R. E. PALMER, *Microfabrication of nanoscale cluster chains on a patterned Si surface*, Applied Physics Letters **1998**, 73 (14), 2030
- [148] K. SEEGER, R. E. PALMER, *Fabrication of silicon cones and pillars using rough metal films as plasma etching masks*, Applied Physics Letters **1999**, 74 (11), 1627
- [149] C. N. R. RAO, G. U. KULKARNI, P. J. THOMAS, P. P. EDWARDS, *Metal nanoparticles and their assemblies*, Chem. Soc. Rev. **2000**, 29, 27
- [150] A. BEZRYADIN, C. DEKKER, G. SCHMID, *Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes*, Applied Physics Letters **1997**, 71 (9), 1273
- [151] A. BEZRYADIN, C. DEKKER, *Nanofabrication of electrodes with sub - 5 nm spacing for transport experiments on single molecules and metal clusters*, Journal of Vacuum Science and Technology B **1997**, 15 (4), 793
- [152] S. PESCHEL, *Herstellung und rastersondenmikroskopische Untersuchung von Monolagen ligandstabilisierter Übergangsmetalcluster und -kolloide*, Dissertation, Essen **1997**
- [153] G. SCHMID, R. PFEIL, R. BOESE, F. BANDERMANN, S. MEYER, G. H. M. CALIS, J. W. A. VAN DER VELDEN, *Au₅₅[P(C₆H₅)₃]₁₂Cl₆ - ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe*, Chemische Berichte **1981**, 114, 3634
- [154] G. SCHMID, N. KLEIN, L. KORSTE, U. KREIBIG, D. SCHÖNAUER, *Large Transition Metal Clusters - VI. Ligand Exchange Reactions on Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ - The Formation of a Water Soluble Au₅₅ Cluster*, Polyhedron **1988**, 7, 605
- [155] G. SCHMID, R. PUGIN, J.-O. MALM, J.-O. BOVIN, *Silsesquioxanes as Ligands for Gold Clusters*, European Journal of Inorganic Chemistry **1998**, 813
- [156] G. SCHMID, B. MORUN, J.-O. MALM, *Pt₃₀₉Phen*₃₆O₃₀₊₁₀, ein vierschaliger Platincluster*, Angewandte Chemie **1989**, 101 (6), 772

- [157] G. SCHMID, M. HARMS, J.-O. MALM, J.-O. BOVIN, J. VAN RUITENBECK, H. W. ZANDBERGEN, W. T. FU, *Ligand-Stabilized Giant Palladium Clusters: Promising Candidates in Heterogeneous Catalysis*, Journal of the American Chemical Society **1993**, 115, 2046
- [158] A. FÖRSTER, H. LÜTH, T. SCHÄPERS, *Quantenelektronik - Die neue Welt*, Spektrum der Wissenschaft Juni **1999**, 90
- [159] A. GLADUN, A. B. ZORIN, *Elektronik mit einzelnen Elektronen*, Physik in unserer Zeit **1992**, 159
- [160] J. VOETS, J. W. GERRITSEN, R. F. P. GRIMBERGEN, H. VAN KEMPEN, *Chain-length-dependent structure of alkanethiols forming dimers on Au(111)*, Surface Science **1998**, 399, 316
- [161] K. V. G. K. MURTY, M. VENKATARAMANAN, T. PRADEEP, *Self-assembled Monolayers of 1,4-Benzenedimethanethiol on Polycrystalline Silver and Gold Films: An Investigation of Structure, Stability, Dynamics, and Reactivity*, Langmuir **1998**, 14, 5446
- [162] T. H. JOO, K. KIM, M. S. KIM, *Surface-Enhanced Scattering (SERS) of 1-Propanethiol in Silver Sol*, Journal of Physical Chemistry **1986**, 90, 5816
- [163] A. KUDELSKI, W. HILL, *Raman Study on the Structure of Cysteamine Monolayers on Silver*, Langmuir **1999**, 15, 3162
- [164] Q. YE, J. FANG, L. SUN, *Surface-Enhanced Raman Scattering from Functionalized Self-Assembled Monolayers. 2. Distance Dependence of Enhanced Raman Scattering from an Azobenzene Terminal Group*, Journal of Physical Chemistry B **1997**, 101, 8221
- [165] C. J. SANDROFF, S. GAROFF, K. P. LEUNG, *Surface-Enhanced Raman Study of the Solid/Liquid Interface: Conformational Changes in Adsorbed Molecules*, Chemical Physics Letters **1983**, 96 (5), 547
- [166] B. J. KENNEDY, S. SPAETH, M. DICKEY, K. T. CARRON, *Determination of the Distance Dependence and Experimental Effects for Modified SERS Substrates Based on Self-Assembled Monolayers Formed Using Alkanethiols*, Journal of Physical Chemistry B **1999**, 103, 3640
- [167] A. ULMAN, *Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers*, Chemical Review **1996**, 96, 1533
- [168] W. SUĘTKA, *Surface Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*, Plenum Press, New York **1995**
- [169] E. J. ZEMAN, G. C. SCHATZ, *An Accurate Electromagnetic Theory Study of Surface Enhancement Factors for Ag, Au, Cu, Li, Na, Al, Ga, In, Zn, and Cd*, Journal of Physical Chemistry **1987**, 91, 634
- [170] D. J. WALLS, P. W. BOHN, *Enhanced Raman Spectroscopy at Dielectric Surfaces*, Journal of Physical Chemistry **1989**, 93, 2976
- [171] J. GERSTEN, A. NITZAN, *Electromagnetic theory of enhanced Raman scattering by molecules adsorbed on rough surfaces*, Journal of Chemical Physics **1980**, 73 (7), 3023
- [172] A. OTTO, I. MROZEK, H. GRABHORN, W. AKEMANN, *Surface-enhanced Raman scattering*, Journal of Physics: Condensed Matter **1992**, 4, 1143

- [173] M. MOSKOVITS, *Surface-enhanced spectroscopy*, Review of Modern Physics **1985**, 57 (3), 783
- [174] D. L. JEANMAIRE, R. P. VAN DUYNÉ, Journal of Electroanalytical Chemistry **1977**, 84, 1
- [175] M. G. ALBRECHT, J. A. CREIGHTON, *Anomalously Intense Raman Spectra of Pyridine at a Silver Electrode*, Journal of the American Chemical Society **1977**, 99, 5215
- [176] U. KREIBIG in R. E. HUMMEL, P. WILMANN (Hrsg.), *Handbook of Optical Properties, Volume II, Optics of Small Particles, Interfaces, and Surfaces, Chapter 7: Optics of Nanosized Metals*, CRC Press, Boca Raton **1997**
- [177] C. A. MURRAY, D. L. ALLARA, *Measurement of the molecule-silver separation dependence of surface enhanced Raman scattering in multilayered structures*, Journal of Chemical Physics **1982**, 76 (3), 1290
- [178] G. L. HORNYAK, *Characterization and Optical Theory of Nanometal/Porous Alumina Composite Membranes*, Dissertation, Fort Collins **1997**
- [179] E. PRETSCH, T. CLERC, J. SEIBL, W. SIMON, *Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen*, Springer Verlag, Berlin **1990**
- [180] H. S. HAN, S. W. HAN, S. W. JOO, K. KIM, *Adsorption of 1,4-Phenylene Diisocyanide on Silver Investigated by Infrared and Raman Spectroscopy*, Langmuir **1999**, 15, 6868
- [181] J. P. SPATZ, T. HERZOG, S. MÖBMER, P. ZIEMANN, M. MÖLLER, *Micellar Inorganic-Polymer Hybrid Systems-A Tool for Nanolithography*, Advanced Materials **1999**, 11 (2), 149

Liste der Publikationen

G. SCHMID, M. BÄUMLE, I. HEIM, M. KRÖLL, F. MÜLLER, T. SAWITOWSKI, *Physical and Chemical Properties of Large Metal and Semiconductor Clusters in View of Future Applications*, Journal of Cluster Science **1999**, 10 (2), 223

G. HORNYAK, M. KRÖLL, R. PUGIN, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, J.-O. BOVIN, G. KARSSON, H. HOFMEISTER, S. HOPFE, *Gold Clusters and Colloids in Alumina Nanotubes*, Chemistry - A European Journal **1997**, 3 (12), 1951

T.-A. HANAOKA, A. HEILMANN, M. KRÖLL, H.-P. KORMANN, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, P. JUTZI, A. KLIPP, U. KREIBIG, R. NEUENDORF, *Alumina Membranes - Templates for Novel Nanocomposites*, Applied Organometallic Chemistry **1998**, 12, 367

T.-A. HANAOKA, H.-P. KORMANN, M. KRÖLL, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, *Three-Dimensional Assemblies of Gold Colloids in Nanoporous Alumina Membranes*, European Journal of Inorganic Chemistry **1998**, 807

R. BENFIELD, D. GRANDJEAN, M. KRÖLL, R. PUGIN, T. SAWITOWSKI, G. SCHMID, *Structure and Bonding of Gold Metal Clusters and Nanowires Studied by EXAFS, XANES and WAXS*, Journal of Physical Chemistry, in Vorbereitung

R. BENFIELD, J. DORE, D. GRANDJEAN, M. KRÖLL, D. LE BOLLOC'H, G. SCHMID, *Structural Characterisation of Ordered Mesoporous Alumina Membranes Using Synchrotron Radiation X-Rays*, Microporous and Mesoporous Materials, in Vorbereitung

L. J. DE JONGH, M. KRÖLL, F. LUIS, P. PAULUS, G. SCHMID, *Low temperature study of magnetization reversal and magnetic anisotropy in Fe, Ni, and Co nanowires*, in Vorbereitung

Lebenslauf

29. September 1970

Als Sohn der kaufmännischen Angestellten Christa Kröll, geb. Bramkamp, und des Elektro-Technikers Hans-Peter Kröll in Essen-Rüttenscheid geboren

schulischer Werdegang

August 1977 bis August 1981

Besuch der Berliner Schule in Essen-Frohnhausen

August 1981 bis Mai 1990

Besuch der Alfred-Krupp-Schule in Essen-Frohnhausen

Mai 1990

Erwerb der Allgemeinen Hochschulreife (Note: 1.4)

akademische Laufbahn

Oktober 1990 bis August 1991 und
Oktober 1992 bis September 1993
September 1993

Grundstudium im Fach Chemie an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf
Erwerb des Vordiploms an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (Note: gut)

Oktober 1994 bis Juli 1996

Hauptstudium im Fach Chemie an der Universität GH Essen

Februar 1996 bis Juli 1996

Diplomarbeit im Bereich Physikalische Chemie (Thema: Entwicklung eines UV-Laserabsorptions-Detektors für ClO- und BrO-Radikale in Strömungsreaktoren)
Diplomprüfung (Note: sehr gut)

Juli 1996

Juli 1996 bis Dezember 1996

Arbeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie

Januar 1997 bis Juni 2000

Promotion im Bereich Anorganische Chemie

Sonstiges

August 1991 bis Oktober 1992

Ableistung des Zivildienstes bei der Familien- und Krankenpflege e. V. in Essen

(Michael Kröll)