

Programm Nanotechnologie (NANO)

	Ist 2003	Soll 2004	Soll 2005
Vollkosten (Mio. €)	17,3	17,0	20,6

Mittelfristige Ziele

Das Programm Nanotechnologie blickt auf eine abgeschlossene Evaluation im Rahmen der Programmorientierten Förderung in 2004 zurück. Dabei wurde das Programm insgesamt hervorragend bewertet. Insbesondere dem Programmthema "Elektronentransport in nanoskaligen Systemen" wurde eine weltweite Spitzenstellung bescheinigt. Es stellt in seiner fokussierten Ausrichtung ein Flaggschiff innerhalb der Helmholtzgemeinschaft dar. Mit der Ansammlung an Expertise und Equipment hat das Programm Nanotechnologie die Chance eine vergleichbare Stellung wie beispielsweise das Sandia/Los Alamos Nanocenter einzunehmen. Das Gutachtergremium gab in seiner Stellungnahme eine Reihe von Hinweisen, wie die erreichte führende Position international ausgebaut werden könnte. In seinem darauf aufbauenden Vorschlag hat sich der HGF-Senat diese Hinweise für die weitere Förderung der Nanotechnologie in der Helmholtz-Gemeinschaft im Wesentlichen zu Eigen gemacht.

Entsprechend leiten sich aus der POF-Evaluation für das Programm mittelfristige Ziele ab, deren Schwerpunkte insbesondere in einer Intensivierung zentrenübergreifender sowie internationaler Kooperationen liegen. Hier wurde insbesondere gefordert, im Bereich der molekularen Elektronik enger mit dem Programm Informationstechnik mit nanoelektronischen Systemen des Forschungszentrums Jülich zusammenzuarbeiten. Außerdem wurde ein Ansatz zur Intensivierung von Kooperationen mit der Industrie gefordert, um das Programm von seiner nanowissenschaftlichen Ausrichtung in Richtung Nanotechnologie weiterzuentwickeln.

Das Gutachtergremium empfahl eine „schnellstmögliche“ Zusammenführung der beiden am Forschungszentrum Karlsruhe angesiedelten Programme Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie zu dem Programm Nano- und Mikrosysteme. Die Zusammenführung beider Programme ist von besonderer strategischer Bedeutung, weil daraus für beide Programme erhebliche Synergien erwartet werden. Zunächst ist vorgesehen die Programmthemen beider Programme unter Berücksichtigung der POF-Evaluierungsergebnisse unverändert in das neue Programm zu überführen. Der erwartete Nutzen wird sich aber erst einstellen, wenn es gelingt, die Programmanteile Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie zu vernetzen und in das neue Programm zu integrieren. In diesem Zusammenhang ist auch die Empfehlung der Gutachter zu sehen, eine "state of the art"-Nanofertigung aufzubauen. Das Konzept dazu soll bis zum Ende des dritten Quartals 2005 entwickelt und mittelfristig umgesetzt werden. Außerdem werden kurz- bis mittelfristig Projekte neu formuliert und in Angriff genommen, die auf der Grenzfläche beider Programmanteile liegen. Dabei werden vom Programmanteil Mikrosystemtechnik wichtige Impulse erwartet, Forschungsergebnisse der grundlagenorientierten Nanowissenschaften in die Anwendung zu überführen. Die Nanotechnologie soll im Gegenzug der Mikrosystemtechnik helfen, durch neueste Ergebnisse der Nanoforschung neue Konzepte mit Zukunftspotential zu erschließen. Neben neuen wissenschaftlich attraktiven und tragfähigen Zielen, die in diesem Zuge im dann vereinten Programm installiert werden, sollen somit die für eine fruchtbare Zusammenarbeit beider Disziplinen notwendigen Randbedingungen geschaffen und zielführend genutzt werden. Um eine klare programmatische Ausrichtung zu gewährleisten, werden für die Programmthemen künftig *Roadmaps* erstellt und ein entsprechendes Projektmanagement installiert.

Ziel des Programmanteils Nanotechnologie ist es, weltweit anerkannte interdisziplinäre naturwissenschaftliche Grundlagenforschung mit Blick auf mögliche Anwendungen in der Nanotechnologie zu leisten und dabei insbesondere exzellenten wissenschaftlichen Führungsnachwuchs zu fördern. Im Rahmen der Gestaltung des HGF-Forschungsbereichs Schlüsseltechnologien wird die Auswahl der konkreten Forschungsvorhaben in enger Abstimmung mit den beteiligten HGF-Zentren und einem neu zu berufenden Beirat für Nano- und Mikrosysteme getroffen, dem maßgebliche Vertreter aus Wirtschaft und Wissenschaft angehören. Auf diese Weise ist gewährleistet, dass sich die im Programmanteil Nanotechnologie verfolgten Arbeiten sowohl durch wissenschaftliche Originalität als auch durch hohe Anwendungsrelevanz auszeichnen.

Die FuE-Arbeiten des Programmanteils NANO werden sich auch mittelfristig auf die folgenden zwei Programmthemen konzentrieren:

- Elektronentransport in nanoskaligen Systemen

- Nanostrukturierte Materialien

Diese zwei Themenkomplexe werden von interdisziplinären Arbeitsgruppen aus theoretisch und experimentell arbeitenden Chemikern, Physikern und Werkstoffwissenschaftlern bearbeitet. Das Programm Nanotechnologie wird ergänzt durch die Untersuchungen zu den gesundheitlichen Aspekten der Nanotechnik und durch die Technikfolgenabschätzung. Die Erarbeitung der wissenschaftlichen Grundlagen zu diesen Teilgebieten der Nanotechnologie findet in enger nationaler und internationaler Kooperation mit führenden Universitäten und außeruniversitären Forschungseinrichtungen statt. Für die Entwicklung wirtschaftlich aussichtsreicher Basisinnovationen greift das Programm teilweise auf direkte Kooperationen mit der Wirtschaft, z.B. mit Partnern des vom BMBF geförderten Kompetenzzentrums „NanoMat“ zurück.

Zur Sicherung zukünftiger Innovationen werden daneben eher grundlagenorientierte Arbeiten durchgeführt, die mittel- bis langfristig in anwendungsrelevante Vorhaben münden.

Aktueller Stand

Mit Beginn des Jahres 2005 sind die Programme Mikrosystemtechnik und Nanotechnologie zu einem Programm Nano- und Mikrosysteme zusammengeführt worden. Es gibt nur noch eine Programmleitung und langfristig sollen auch die Programminhalte stärker vernetzt werden. Mit der Zusammenlegung hat sich auch ein Wechsel des Vorstandsbereiches ergeben: Das Programm NANOMIKRO gehört nun zum Vorstandsbereich 1 von Prof. Dr. Manfred Popp.

Die FuE-Arbeiten des Programms NANO werden sich im Jahr 2005 auf die folgenden zwei Programmthemen Elektronentransport in nanoskaligen Systemen und Nanostrukturierte Materialien konzentrieren:

- Das Programmthema „Elektronentransport in nanoskaligen Systemen“ wurde nicht nur bei der Programmbegutachtung exzellent eingeschätzt. Vier Mitarbeiter des Instituts für Nanotechnologie des Forschungszentrums Karlsruhe – die Chemiker Marcel Mayor und Frank Hennrich sowie die Physiker Ralph Krupke und Heiko Weber – haben den Erwin Schrödinger-Preis 2004 gewonnen. Anlässlich einer Feierstunde im Helmholtz-Büro Brüssel am 7. Dezember 2004 wurde der mit 50.000 Euro dotierte Preis der Helmholtz-Gemeinschaft Deutscher Forschungszentren überreicht.

Den Wissenschaftlern gelang es, einzelne Moleküle zwischen zwei Elektroden einzuspannen und so den Strom durch diese Moleküle zu messen. Mit diesem und weiteren Experimenten haben sie eine zentrale Frage der molekularen Elektronik beantwortet: Durch geeignete Wahl der molekularen Struktur können die elektronischen Eigenschaften der „Bauteile“ tatsächlich festgelegt werden.

Als „Drähte“ der Nanoelektronik, das heißt als Verbindungen zwischen funktionellen Molekülen, sind Kohlenstoff-Nanoröhrchen in der Diskussion. In diesen Röhrchen können Elektronen ohne Streuverluste transportiert werden. Bei der Herstellung der Nanoröhrchen taucht aber ein Problem auf: Immer entsteht ein Gemisch aus zwei Typen mit unterschiedlichen elektrischen Eigenschaften. Je nach Anordnung der Atome in den Wänden der Röhrchen verhalten sie sich entweder wie Metalle oder wie Halbleiter. Erst durch die Arbeiten des Karlsruher Forscherteams wurde es möglich, die halbleitenden und metallischen Röhrchen voneinander zu trennen und so zu sortieren.

Die Anerkennung der Arbeiten auf dem Gebiet der molekularen Elektronik spiegelt sich auch in der Berufung auf C4 Positionen von Heiko Weber an die Universität Erlangen und Marcel Mayor an die Universität Basel wider.

- Auf dem Gebiet der „nanostrukturierten Materialien“ spielen die nanoporösen Metalle mit elektronisch durchstimmbaren Eigenschaften eine wesentliche Rolle. Dabei werden als Funktion einer von außen angelegten elektrischen Spannung die Dehnung, die optischen Eigenschaften oder die Löslichkeit für Wasserstoff reversibel kontrolliert. Die Modellierung von Stabilität und Kinetik nanoskaliger Legierungen und Verbindungen ist Voraussetzung für die Entwicklung zukünftiger Funktionselemente der Mikroelektronik oder Mikromechanik mit Abmessungen im Bereich um 10 nm.

Ein weiterer wichtiger Aspekt in diesem Bereich ist die Analyse und Entwicklung von Oberflächen mit nanoskaligen Funktionselementen sowie das Verständnis von Ordnungsphänomenen, Struktur und lokalen Wechselwirkungen dieser Systeme unter umfassendem Einsatz verschiedener orts aufgelöster Methoden sowie einer Charakterisierung mit Profilometrie, Ellipsometrie, Lichtmikroskopie-, Konfokal-, Rasterelektronen-Techniken und insbesondere Rastersondenverfahren ist Gegenstand dieses Teilprojekts.

Basierend auf den Ergebnissen von grundsätzlichen Untersuchungen zum mechanischen Verhalten im Nanometerbereich hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen Molekülen und ihres dynamischen, adhäsiven und tribologischen Eigenschaften sollen nanomechanische und molekulare Komponenten entwickelt und in nanomechanische Systeme integriert werden.

Zu guter letzt gilt es, nanotechnologische Forschungen auch im Hinblick auf gesundheitliche Aspekte und eine Technikfolgenabschätzung zu begleiten.

Beteiligte Institute und wiss.-techn. Hauptabteilungen

IFP, IHM, IMF-I, IMF-II, IMF-III, INT, IPE, ITAS, ITC-CPV, ITC-TAB, ITC-WGT, ITG

Das Programm enthält zur Zeit die Programmthemen

42.01 Elektronentransport in nanoskaligen Systemen

42.02 Nanostrukturierten Materialien

42.01 Elektronentransport in nanoskaligen Systemen

Mittelfristige Ziele

Der elektronische Transport durch nanoskalige Systeme führt zu neuen Effekten, die im wesentlichen auf drei bekannten Tatsachen beruhen: (i) die Ladung des Elektrons ist quantisiert, (ii) Elektronen können als Materiewellen miteinander interferieren und (iii) Elektronen wechselwirken aufgrund ihrer negativen Ladung miteinander. Infolge der in nanoskaligen Systemen meist vorhandenen Unordnung (die gezielt variiert werden kann) erfolgt die Bewegung der Elektronen diffusiv. In den letzten zehn Jahren haben internationale Forschungsaktivitäten gezeigt, dass elektronische Schaltkreise unter diesen Voraussetzungen neuartige Eigenschaften wie Coulomb-Blockade, Quanteninterferenzen und (in eindimensionalen Systemen) neuartige Anregungen aufweisen. Ziel der Arbeiten in diesem Programmthema ist die Erforschung dieser Vielfalt von Erscheinungen und ihres Wechselspiels, um auf der Grundlage eines besseren Verständnisses das Anwendungspotenzial für eine zukünftige Nanoelektronik frühzeitig erkennen und darstellen zu können. Experimentell werden lithographisch strukturierte metallische und halbleitende Nanostrukturen weltweit intensiv erforscht, jedoch steht die „ultimative“ Nanoelektronik, der Transport durch *einzelne* Atome und Moleküle, erst am Anfang. Mit der Kontaktierung nachweisbar einzelner Moleküle ist im Forschungszentrum Karlsruhe ein erster wichtiger Schritt gelungen. Hierzu sind neben Lithographieverfahren (Elektronen- und Ionenstrahl-lithographie) auch Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie sowie die dazugehörigen Strukturierungsmethoden essentielle Werkzeuge. Auf den Elektroden angebrachte selbstorganisierende Monoschichten (SAM's) sollen eine bessere laterale Isolierung einzelner leitender Moleküle ermöglichen. Von Molekülen mit konjugierten π -Systemen und von anorganischen Clustern werden anwendungsrelevante intrinsische elektronische Eigenschaften erwartet, z.B. Gleichrichtereffekte. Ein weiteres Teilziel ist die gezielte Beeinflussung des elektronischen Transports durch äußere Parameter, z.B. durch eine Gate-Elektrode oder elektromagnetische Einstrahlung. Ein weiteres Teilziel ist die gezielte und definierte **Realisierung komplexer nanoelektronischer und nanophotonischer Schaltkreise auf der Basis einwandiger Kohlenstoff-Nanoröhren** (single-walled carbon nanotube = SWNT).

Ziel der **integrierten theoretischen Forschungsaktivitäten** ist eine möglichst quantitative Beschreibung der Transportvorgänge. Die dafür existierenden Methoden müssen erweitert, teilweise durch neu zu entwickelnde Methoden ersetzt werden: angefangen von der Entwicklung quantenchemischer Algorithmen zur Erhöhung der Vorhersagegenauigkeit physikalischer Moleküleigenschaften bei gleichzeitiger Ausdehnung der Molekülgröße, der Einbindung metallischer Kontakte in diese Rechnungen, der Entwicklung eines Verfahrens zur Berechnung des elektrischen Stroms durch ein Molekül, durch Kohlenstoff-Nanoröhren oder durch einen Quantenpunkt bei endlicher Transportspannung bis zur Behandlung von Schaltvorgängen durch Gatterspannungen, bzw. optische Pulse sollen alle Aspekte dieses komplexen Problemkreises untersucht werden. Besondere Aufmerksamkeit wird dabei den quantenmechanischen Kohärenzeigenschaften des Transports gewidmet, um Voraussagen für neuartige Systeme zu machen, die dann gezielt synthetisiert und experimentell untersucht werden können.

Ziel der Forschungsaktivitäten der chemisch arbeitenden Gruppen ist die **Synthese und physikalisch-chemische Charakterisierung von Cluster-molekülen mit funktionalisierten Liganden, von π -konjugierten organischen Molekülen sowie von einwandigen Kohlenstoff-Nanoröhren**, die jeweils eine definierte Anbindung an vorstrukturierte metallische Elektroden ermöglichen, um so den Elektronentransport in diesen Systemen zu untersuchen. Des Weiteren sollen neue Ansätze zur ortsselektiven Deposition dieser molekularen Nanostrukturen (so z.B. durch dielektrophoretische Verfahren, Abscheidung aus dem Ionenstrahl oder selektive Adsorption aus Lösung) vorangetrieben werden. Ein Hauptaugenmerk gilt dabei der Verwendung funktionalisierter Liganden, die selbstorganisiert stabile Bindungen zu den vorstrukturierten elektrisch leitenden Oberflächen ausbilden.

Die systematische **Synthese organischer Moleküle mit Thiolendgruppen** liefert Modellsysteme für den elektronischen Transport durch einzelne Moleküle. Im Mittelpunkt dieser grundlegenden Untersuchungen steht die Korrelation der Transporteigenschaften mit den strukturellen (z.B. Konformations-, Stereo- oder elektronischen) Merkmalen der Moleküle. Die hierbei gewonnenen Erkenntnisse stellen nachfolgend die Basis für das Design neuartiger funktionaler Bausteine wie molekularer Dioden, Schalter oder Speicherelemente dar. In absehbarer Zukunft sollen die gewonnenen Forschungsergebnisse beispielsweise in die Entwicklung von elektronischen Schaltungen basierend auf neuartigen Architekturen und Vernetzungen von molekularen Bausteinen im nm-Regime einfließen.

Aktueller Stand

Die **Theoretische Chemie für die Molekulare Elektronik** trägt im wesentlichen zum Verständnis der experimentell zu beobachtenden Phänomene in zwei Bereichen bei: dem elektronischen Transport durch einzelne Metall- und Halbleitercluster und dem Transport durch kovalent gebundene einwandige Kohlenstoff-Nanoröhren.

Um **Molekulare Halbleitercluster in nanoelektronischen Funktionseinheiten** einsetzen zu können, ist es nötig, diese gezielt an vorstrukturierte Substrate (wie z. B. Metallelektroden aus Gold) anzubinden. Besonders fest haftende Bindungen zu Goldoberflächen werden von Schwefelverbindungen ausgebildet, daher wurden zunächst verschiedene bifunktionale Phosphane synthetisiert. Mit diesen Liganden konnten bereits eine Reihe verschiedener Kupfer-Selen-Cluster synthetisiert und charakterisiert werden. Gegenwärtige Untersuchungen zielen auf eine Optimierung der Synthesen, damit die Cluster sowohl in entsprechender Ausbeute als auch Reinheit erhalten werden können. Neben diesen Clustern werden zur Zeit auch noch andere Elementsysteme wie IIb-VI und III-V Verbindungen auf ihre potentielle Verwendbarkeit für Experimente zur molekularen Elektronik untersucht.

Da bei der Herstellung der **SWNTs** immer Mischungen verschiedenster Durchmesser und Helizitäten erhalten werden, ist zur Lösung des Schlüsselproblems die Separation einzelner Röhren mit definiertem Durchmesser und definierter Helizität notwendig. Ein erster Schritt hin zu sortenreinen SWNT-Proben gelang durch die Entdeckung eines Verfahrens zur Trennung metallischer von halbleitenden Röhren durch Dielektrophorese. Darauf wird diese Methode zu einer semipräparative Trennung mit Hilfe von mikrofluidischen Zellen ausgebaut.

Bei der SWNT Synthese werden immer sogenannte Bündel mit ~10-100 Röhren erzeugt. Durch Verwendung verschiedener Tenside und auch durch die Verwendung von einzelsträngiger DNA und anschließender Ultrazentrifugation gelang es Suspensionen mit hohem Einzelrohranteil herzustellen.

Die eigens für Nanoröhren-spektroskopie konzipierten und aufgebauten Fluoreszenzspektrometer erlauben mit geringem Zeitaufwand die Zuordnung individueller, halbleitender SWNTs bezüglich ihrer geometrischen und elektronischen Struktur sowie ihrer Durchmesser- und Helizitätsverteilung. Physikalische Einflüsse auf Einzelrohrsuspensionen können somit schnell und effektiv untersucht werden.

Auch chemisch bzw. physikalisch veränderte Nanoröhren (wie beispielsweise mit C60 dotiert) sollen hergestellt und analysiert werden.

Supramolekulare nanoelektronische Funktionseinheiten

Zyklische Moleküle mit einem Durchmesser von über 10 nm und einer gänzlich konjugierten Peripherie sind das Synthesziel. Sie sollen erstmals in einem starken Magnetfeld Messungen von persistenten Strömen in organischen Molekülen zugänglich machen und dabei grundlegende Fragen bezüglich der Kohärenz der Elektronen in großen konjugierten Systemen klären (Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Löhneysen).

Die angegangene Synthese ist bereits bis zur Darstellung von Ketten mit 4 und 8 Grundbausteinen vorangehtrieben. Systematische Zyklisierungsversuche bedürfen hingegen größere Mengen dieser Bausteine, welche zurzeit gefertigt werden.

Elektronentransport durch einzelne Moleküle

Mit Hilfe einer neu entwickelten Methode ist es gelungen, Stromtransport durch einzelne Moleküle zu beobachten. Die Moleküle in Lösung wurden über ein geöffnetes Elektrodenpaar (Elektrodenabstand wesentlich größer als Moleküllänge) geträufelt. Die Moleküle haften dann mit einem Ende (Thiol-Endgruppe) an der Goldoberfläche. Beim Schließen des Elektrodenpaars kann man ein diskretes Einrasten des Widerstandes der Anordnung beobachten, der für einige Zeit stabil ist. Wir identifizieren diesen Zustand mit einem Einzelmolekülkontakt zwischen den beiden Elektroden. Wir konnten durch den Vergleich symmetrischer und asymmetrischer Moleküle zweifelsfrei nachweisen, dass es sich um Transport durch das Testmolekül handelt (und nicht durch Adsorbate o.ä.). Unsere Ergebnisse beschreiben erstmalig die Probe-zu-Probefluktuationen und den drastischen Einfluss der Molekül-Metall-Kontaktanordnung auf die Transporteigenschaften. Diese qualitativen Ergebnisse eröffnen nun die Möglichkeit, auch quantitative Vergleiche mit theoretischen Vorstellungen zu ziehen. Quantenchemische Berechnungen sowohl des isolierten Moleküls als auch des Molekül-Elektrodensystems werden im INT von der Gruppe Ahlrichs durchgeführt, Transportmodelle dazu werden von den Theoriegruppen Schön und Wölfle entwickelt. Die quantenchemischen Ergebnisse zeigen in manchen Punkten Übereinstimmungen (Lage des ersten Leitwertmaximums, Streubreite dieser Peaks bei unterschiedlichen Kontaktanordnungen), in anderen Punkten auch unverstandene Diskrepanzen (Vergleich der Lage des HOMO für beide Moleküle).

Neben diesen Messungen bei Raumtemperatur ist es auch gelungen, Messungen bei tiefen Temperaturen ($T \sim 160\text{K}$) durchzuführen. Diese Experimente und ihre Deutung sind noch nicht abgeschlossen.

Rastersondentechniken für die molekulare Elektronik

Für die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften einzelner Moleküle und Cluster ist es nötig, die Moleküle über geeignete metallische Nanokontakte zu kontaktieren. Während dies bei sehr langen Molekülen wie Kohlenstoff-Nanoröhren oder DNA noch vergleichsweise einfach erreichbar ist, indem man etwa nachträglich Kontakte über auf dem Substrat bereits befindliche Moleküle legt, stellt die Herstellung geeigneter Kontakte für die weitaus meisten molekularen Strukturen und Cluster ein gravierendes Problem dar.

Vor diesem Hintergrund wurden in der Arbeitsgruppe Schimmel in enger Zusammenarbeit zwischen Universität und Forschungszentrum neuartige Methoden (AFM-Lithographieverfahren) entwickelt, die es erlauben, metallische Stege und Dünnschichten mit Vorschub auf atomarer Skala zu strukturieren. Im Vergleich zu dem sonst üblichen Nano-Pflügen lassen sich so die erforderlichen Kräfte, mit der die Elektrode und Metallfilme während der Strukturierung belastet werden, um einen Faktor 1 000 - 10 000 reduzieren.

Der wichtigste Vorteil des neuen Verfahrens ist die Möglichkeit der Strukturierung Atomdurchmesser für Atomdurchmesser. Elektrodenabstände können erstmals jeweils exakt dem Durchmesser eines bestimmten Moleküls angepasst werden.

Dieses AFM-Lithographieverfahren wurde um zwei neue in der Arbeitsgruppe entwickelte Verfahren, nämlich die AFM-induzierte elektrochemische Strukturierung und die Strukturierung von Molekülschichten mit dem AFM („Molecular Editing“) erweitert.

Für die zukünftigen Arbeiten ergeben sich vier Schwerpunkte. 1. Die Analyse von Bausteinen der molekularen Elektronik mit STM- und AFM-Methoden. 2. Die gezielte AFM-induzierte Herstellung metallischer Nanoelektroden für die molekulare Kontaktierung und Transportmessungen an Einzelmolekülen und Clustern. 3. Elektrochemische (Prof. Mu Wang, Nanjing), insbesondere AFM-induzierte Herstellung und Analyse substrat gebundener und freistehender metallischer Nanostrukturen und gezielte Experimente zu deren Passivierung, Isolierung und Funktionalisierung mittels molekularer Schichten. 4. Nanoskalige Muster aus selbstorganisierten organischen Molekülschichten mittels AFM-Lithographie und deren Anwendung als nanoskalige, Isolatorschichten und Dielektrika (Prof. Gao, Beijing).

Elektronentransport durch Quantenpunkte und molekulare Strukturen

Der elektrische Transport durch ein Metall-Molekül-Metall-System wird durch die elektronische Struktur von Molekül und Metall-Elektroden, aber auch wesentlich durch Details der Kopplung des Moleküls an die Elektroden bestimmt. Abhängig von deren Stärke ergeben sich qualitativ verschiedene Szenarien. Um dem Rechnung zu tragen, haben wir zwei komplementäre Strategien für die beiden extremen Situationen verfolgt.

Bei *schwacher Metall-Molekül-Kopplung* ist die elektronische Struktur des Moleküls von den Elektroden nicht gestört, und der Strom kann mit Hilfe von Störungstheorie in der (schwachen) Metall-Molekül-Kopplung bestimmt werden. Jedoch dominieren Wechselwirkungseffekte der Elektronen auf dem Molekül. Ein technologisch wichtiger und experimentell gemessener Effekt ist der Kollaps des Stromes, sobald eine bestimmte Spannung überschritten ist ("negative differential conductance"). Neben Modelluntersuchungen konnte erstmals die Strom-Spannungskennlinie in einem realistischen System berechnet werden. Überraschend wurde hierbei gefunden, dass der Strom in einem endlichen Spannungsintervall vollständig kollabiert, ein Effekt dessen Steuerung die Konstruktion neuartiger elektronischer Bauelemente begünstigen würde.

Bei *starker Molekül-Elektroden-Kopplung* ändert sich die elektronische Struktur des Moleküls im Vergleich zum isolierten Fall stark, und auf Grund der kurzen Aufenthaltsdauer der Elektronen auf dem Molekül kommt es zu einer Verschmierung der scharfen Quantenzustände. Andererseits sind dynamische Wechselwirkungseffekte von geringer Bedeutung. Zur Berechnung des Transports in diesem Grenzfall empfiehlt sich die Tight-Binding-Methode (TB). Die deutlich komplexere elektronische Struktur des Moleküls, die molekularen Orbitale und deren Energien, werden durch quantenchemische Methoden ausgerechnet. Es kann eine grundsätzliche Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, insbesondere für den elektronischen Transport durch das Wasserstoffmolekül, festgestellt werden.

Theorie des Elektronentransports durch Moleküle und Kohlenstoff-Nanoröhren

Ziel dieser theoretischen Arbeiten zum molekularen Transport ist es, die Transportcharakteristika neuer Moleküle quantitativ vorherzusagen. Dieses Ziel lässt sich mit ab-initio-Rechnungen wie der Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwirklichen, die das Molekül selbst und auch große Teile der Zuleitungen mit einschließen.

Gegenwärtig untersuchen wir, ob die geringere Koordinationszahl der Zuleitungsatome, die den Kontakt formen, Anlass zu Wechselwirkungseffekten geben könnte. Vorläufige Rechnungen an einem Aluminium-

Einatom-Kontakt deuten darauf hin, dass sich dort ein lokaler Spin ausbilden könnte, dessen Wechselwirkung mit den Leitungselektronen dann den Kondo-Effekt zur Folge hätte.

Motiviert durch experimentelle Resultate, haben wir weiterhin auch Transportrechnungen für organische Moleküle durchgeführt, die mittels eines Schwefelatomes an Zuleitungen aus Gold gekoppelt wurden. Diese schwach koppelnden Systeme weisen eine Resonanzstruktur in der I-V-Kennlinie auf, die wir mittels der theoretischen Rechnung als Transport durch das HOMO (highest occupied molecular orbital) identifizieren können. Derzeit untersuchen wir den Einfluss, den ein Gate auf den Strom durch diese Moleküle hat.

Metallische Kohlenstoff-Nanoröhren und lange, dünne Quantendrähte, die auf Heterostrukturen basieren, stellen ein bemerkenswertes quasi-eindimensionales Elektronensystem dar, das durch die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in einen stark korrelierten Zustand, die sogenannte Luttinger Phase, getrieben wird. Die Transporteigenschaften von mesoskopischen eindimensionalen Flüssigkeiten reagieren extrem sensitiv auf räumliche Inhomogenitäten und Details der elektronischen Wechselwirkung. Auch vom experimentellen Standpunkt aus betrachtet stellen die langen Nanodrähte eine einzigartige Klasse quasi-eindimensionaler Systeme dar, in denen die Systemparameter, wie die Elektronendichte, Systemabmessungen etc. in einem weiten Bereich frei einstellbar sind. Von besonderem Interesse sind die Transporteigenschaften der Systeme mit einer Abfolge von in Reihe angeordneter Barrieren im Regime der Coulomb-Blockade. Probleme wie die Lokalisierung und Phasendekohärenz können nun systematisch angegangen werden.

Arbeitsprogramm für 2005

- Theoretische Chemie für die Molekulare Elektronik
- Cluster als nanoelektronische Funktionseinheiten
- Kohlenstoff-Nanoröhren als nanoelektronische Funktionseinheiten
- Supramolekulare nanoelektronische Funktionseinheiten
- Elektronentransport durch einzelne Moleküle
- Rastersondentechniken für die molekulare Elektronik
- Elektronentransport durch Quantenpunkte und molekulare Strukturen
- Theorie des Elektronentransports durch Moleküle und Kohlenstoffnanoröhren
- Elektronentransport durch metallische Nanostrukturen und Quantenpunkte
- Elektronischer und atomarer Transport durch Nanopartikel

Beteiligte Institute und wiss.-techn. Hauptabteilungen

IFP, INT, IPE

Zusammenarbeit mit Hochschulen und wissenschaftlichen Institutionen

national

Universitäten RWTH Aachen, Augsburg, FU Berlin, Bonn, Dortmund, Göttingen, Hannover, Karlsruhe, Köln, Konstanz, Mainz, Münster, Regensburg, Saarbrücken, Ulm

Forschungszentrum Jülich, MPI Festkörperforschung, Stuttgart

international

Universitäten Basel, Beer Sheva, Cambridge (UK), TU Delft, Florida (Gainesville), Grenoble, Hebrew University of Jerusalem, Madrid, Oslo, Oxford, Rice University (Houston), Warwick

Delft Institute of Technology, Ioffe Institut, St. Petersburg, Weizmann Institute of Science, Rehovot), Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Nanoscale Physics & Devices Laboratory, Beijing Physics Department, Nanjing University, National Lab of Solid State Microstructure, Nanjing

Wichtige Kooperationsverträge/Forschungsförderung

Industrie

Infineon Technologies, München

Öffentliche Förderung (national)

BMBF-Verbundforschungsvorhaben MOLMEM,

DFG-Forschungszentrum "center for functional nanostructures (cfn)",

Kompetenznetz „Funktionelle Nanostrukturen“ Baden-Württemberg,

SFB 195 (Universität Karlsruhe),

Deutsch-Israelisches Projekt beim BMBF: "Quantum-Electronics in Low-Dimensional Systems"

DFG-Projekt Entwicklung einer parallelen Implementierung approximierter Coupled-Cluster-Methoden für angeregte Zustände großer Moleküle (HA 2588/2-1)

HGF Virtuelles Institut „Molekulare Elektronik“ mit der Universität Karlsruhe

HGF Hochschul-Helmholtz-Nachwuchsgruppe „Theoretische Aspekte der molekularen Elektronik“

EU-Projekte

STREP BIOMACH, STREP ULTRA 1D, NoE Frontiers, SSA NanoRoadSME

Sonstige

INTAS Projekt: "Electron Transport in Low-Dimensional Mesoscopic Structures"

42.02 Nanostrukturierte Materialien

Mittelfristige Ziele

Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften haben in den letzten Jahrzehnten die Entwicklung neuer Technologien und Produkte ermöglicht oder maßgeblich gefördert. Dabei hat sich gezeigt, dass die benötigten chemischen, biologischen, magnetischen, optischen, elektronischen und mechanischen Eigenschaften in vielen Fällen ganz empfindlich von der Fähigkeit abhängen, die Materialien auf der Nanometerskala gezielt zu strukturieren und ihre Eigenschaften in Abhängigkeit von der Struktur vorhersagen zu können. Die jeweils geeigneten Strukturen und ihre Eigenschaften zu entdecken, zu beschreiben und damit für eine Anwendung nutzbar zu machen, ist bei nanostrukturierten Materialien eine wissenschaftliche Herausforderung, die nur von einer interdisziplinären Forschergruppe bewältigt werden kann.

Für die Erzielung neuartiger Effekte sind Strukturen von besonderer Bedeutung, deren Abmessungen zumindest in einer Dimension vergleichbar sind mit einer charakteristischen mikroskopischen Längenskala. Über diese Größeneffekte hinaus können bei Systemgrößen im Nanometerbereich die Oberflächen bzw. inneren Grenzflächen eigenschaftsbestimmend werden. Im allgemeinen wirken diese beiden Effekte simultan. Ihre komplexen Wirkungen können nur mit einer Kombination unterschiedlicher Messverfahren, mit einem breiten Spektrum theoretischer Ansätze und mit einer engen Zusammenarbeit zwischen Theorie und Experiment aufgeklärt werden. Die Systeme, in denen die genannten Effekte gefunden werden bzw. zu erwarten sind, schließen neben nanostrukturierten Materialien niedrigdimensionale Objekte wie Nanocluster, Makromoleküle, Nanoröhren, sowie lateral strukturierte Anordnungen dieser Objekte auf Oberflächen ein. Von besonderem Interesse ist dabei die Erzeugung und Untersuchung hochgeordneter - z.B. periodischer - Strukturen durch thermodynamisch kontrollierte und teilweise nach dem Prinzip der Selbstorganisation verlaufende Prozesse.

Durch die Verschmelzung des Programmes Nanotechnologie mit dem Programm Mikrosystemtechnik sollen Synergieeffekte durch gezielte Anwendung von nanotechnologischen Effekten in Mikrosystemtechnikbauteilen genutzt werden. Projekte zur Zusammenführung von Forschungsarbeiten aus den beiden Fachrichtungen werden daher gezielt initiiert und gefördert, so dass sich mittelfristig die gemeinsamen Aktivitäten in einer kompakten Vorhabensstruktur bündeln lassen. Mit dem Aufbau einer Einrichtung zur Nanofabrikation soll nicht nur für den Bereich Molekulare Elektronik eine zukunftsweisende Anlage zur Nutzung von Systemen mit nanostrukturierten Materialien geschaffen werden, sondern auch im Bereich Nanostrukturierte Materialien.

Ein Beispiel für das Erzielen neuartiger funktioneller Eigenschaften durch Strukturierung auf der Nanometerskala sind nanoporöse Metalle mit elektronisch durchstimmbaren Eigenschaften. Dabei werden als Funktion einer von außen angelegten elektrischen Spannung die Dehnung, die optischen Eigenschaften oder die Löslichkeit für Wasserstoff reversibel kontrolliert. Auch die Entwicklung nanokristalliner Metallhydride mit korngrößenabhängigen Phasendiagrammen und verbesserter Lösungskinetik beruht auf dem entscheidenden Einfluss der Grenzflächen auf die Phasenstabilität und auf die Diffusionskinetik in nanoskaligen Legierungen und Verbindungen. Die Modellierung von Stabilität und Kinetik solcher Materialien sind Voraussetzung für die Entwicklung zukünftiger Funktionselemente der Mikroelektronik oder Mikromechanik mit Abmessungen im Bereich um 10 nm. Aktuelle Untersuchungen belegen darüber hinaus die Eignung nanokristalliner Metalle für Anwendungen als hochfeste oder verschleißarme bzw. reibungsarme Strukturwerkstoffe für Anwendungen in makroskopischen Bauteilen.

Funktionelle Nanokomposite auf der Basis von Aluminiumhydriden mit Übergangsmetall-Nanoclustern zeigen überragende Eigenschaften, was das Austauschverhalten von Wasserstoff angeht. Be- und Entladungszeiten, die bei konventionellen Wasserstoffspeicher-Systemen dieser Art im Stundenbereich liegen, können mit den von uns untersuchten Systemen auf einige Minuten reduziert werden. Zur Erzielung weiterer Fortschritte ist jedoch zunächst die Aufklärung der Ursachen für dieses überraschende Verhalten erforderlich.

Ein weiterer wichtiger Aspekt in diesem Bereich ist die Analyse und Entwicklung von Oberflächen mit nanoskaligen Funktionselementen sowie das Verständnis von Ordnungsphänomenen, Struktur und lokalen Wechselwirkungen dieser Systeme. Das zielgerichtete Design solcher Oberflächen unter umfassendem Einsatz verschiedener orts aufgelöster Methoden sowie einer Charakterisierung mit Profilometrie, Ellipsometrie, Lichtmikroskopie-, Konfokal-, Rasterelektronen-Techniken und insbesondere Rastersondenverfahren auch im UHV und unter Schutzgasatmosphäre ist Gegenstand des Teilprojekts Nanostrukturierte und nanofunktionalisierte Oberflächen mit maßgeschneiderten Eigenschaften.

Maßgeschneiderte Synthesen von Partikeln umschriebener Größe und Struktur sowie die Stabilisierung und Funktionalisierung sollen für die Anwendung von nanostrukturierten Funktionswerkstoffen auf den Gebieten Katalyse (z.B. für Brennstoffzellen) und Materialwissenschaft (z.B. im Bereich Sensorik) entwickelt werden.

Die chemische, elektrostatische und topographische Beschaffenheit sowie die spezifischen Erkennungseigenschaften biologischer Makromoleküle und der aus ihnen aufgebauten Suprastrukturen lassen sich zur Herstellung und zur Organisation anorganischer Komponenten in komplexe ein-, zwei- oder dreidimensionaler Architekturen nutzen. Geometrisch regelmäßige Muster von Funktionalitäten wie Aminosäureresten an der Oberfläche von bioorganischer Strukturen, können Metallionen komplexiv binden und somit als Nukleationszentren zur kontrollierten Bildung und über ihre spezifischen Erkennungseigenschaften zur Organisation von Metallpartikeln dienen. Hochgeordnete Proteinassamblete können mit ihrer Oberfläche aus geometrisch regelmäßigen Aminosäureresten sowohl direkt *in situ* zur Nukleation von Metallen eingesetzt, aber auch zur Anordnung präformierter, funktionalisierter Nanopartikel in komplexe ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen dienen.

Einen vollständig anderen Ansatz verfolgt die Aufbereitung nanoskaliger Roh- und Werkstoffe aus labor-technischer und industrieller Produktion sowie aus natürlich vorkommenden Massenrohstoffen (Nanomineralogie). Dazu sollen grundlegende Fragen zum besseren Verständnis dieser nanoskaligen Materialien geklärt werden und die Einsatzgebiete (Trägermaterial für Proteinchips, Nanokompositen, Gasbarrieren, Lichtfilter, Festigkeit) erweitert werden.

Die Mikrowellentechnik zur Erzeugung nanokristalliner Werkstoffe soll ihre Einsatzmöglichkeiten zur Modifizierung der physikalisch-chemischen Eigenschaften nanoskaliger Schichtminerale unter Beweis stellen. Dazu soll das Potenzial der selektiven Absorption der Millimeterwellenleistung bei Schichtsilikaten untersucht werden, um Materialien mit verbesserten Eigenschaften für die Papier-, Keramik- oder chemische Industrie zu erhalten. Die Millimeterwellentechnik wird auch eingesetzt, um das Kornwachstum während des Sinterprozesses von diversen Funktions- und Strukturkeramiken positiv zu beeinflussen.

Aufbauend auf den Arbeiten zu ultradünnen Polymerschichten ist geplant, nanoporöse Dielektrika mit maßgeschneidertem Brechungsindex für optische Anwendungen, insbesondere im Bereich der Antireflexschichten, zu entwickeln und zu untersuchen.

Nanomechanische Systeme haben das Potential, zukünftig in so unterschiedlichen Gebieten wie hochsensitiven Sensorikanwendungen, nanoskaligen Oszillatoren und Motoren, der Nanofluidik oder Nanotribologie eine Schlüsselfunktion einzunehmen. Basierend auf den Ergebnissen von grundsätzlichen Untersuchungen zum mechanischen Verhalten im Nanometerbereich hinsichtlich der Wechselwirkungen zwischen Molekülen und ihres dynamischen, adhäsiven und tribologischen Eigenschaften sollen nanomechanische und molekulare Komponenten entwickelt und in nanomechanische Systeme integriert werden.

Neuartige Schutz- und Funktionsschichten sollen durch eine spezifische Materialauswahl aus den Gruppen der metallischen, kovalenten oder heteropolaren Hartstoffe, durch Abscheidung neuartiger, metastabiler Schichtmaterialien sowie durch die Konzeption eines nanoskaligen Schichtverbundes hergestellt werden. Bezüglich ihrer Eigenschaften sollen sie für den Bereich mechanischer, tribologischer, physikalischer oder chemischer Anwendungen optimiert werden. Die Herstellung erfolgt durch Gasphasenabscheidung mit PVD/PVD und PVD/CVD-Hybridprozessen. Angestrebt wird die Gewinnung nanoskalierter Viellagen- oder Kompositschichten mit Materialien unterschiedlicher Funktion und kohärenten, teilkohärenten oder inkohärenten Schicht- bzw. Phasenübergängen. Ferner soll eine Synthese neuer Materialien in Form von dünnen Schichten, stabilisiert durch Beiträge der Oberflächenenergie (Einlagenschichten) bzw. durch „Nanoepitaxie“ (Viellagenschichten) entwickelt werden.

Die zuverlässige Funktion nanoskaliger Werkstoffe und Bauteile mit Grenz- oder Oberflächenbestimmten Eigenschaften hängt maßgeblich von der Integrität der Mikrostruktur gegenüber mechanischer und thermischer Belastung ab. Unter solcher Belastungen wirken sich die geringen Abmessungen, die für neue und hochinteressante Anwendungspotentiale verantwortlich sind, erfahrungsgemäß nachteilig aus. Deshalb wird mit der zunehmenden Umsetzung der Nanotechnologie in kommerzielle Anwendungen dieser Aspekt stark an Bedeutung gewinnen. Die Materialforschung kann hierbei einen wesentlichen Beitrag leisten, indem die strukturelle Stabilität eines Nanosystems bei verschiedensten Beanspruchungsfällen experimentell und theoretisch untersucht wird. Insbesondere müssen für diese Betrachtung statistische Aspekte beachtet werden, da anders als im Massivmaterial sich das Werkstoffverhalten nicht als statistisches Mittel sehr vieler Atome oder auch vieler Materialdefekte ergibt, sondern bereits das Auftreten eines einzelnen Defekts die Funktionalität beeinträchtigt. Für diese Arbeiten müssen die Methoden der modernen Materialforschung weiter verbessert werden: Dazu sollen einerseits Verformungsexperimente im Nanometerbereich durchgeführt werden, wobei insbesondere zur Ermittlung dynamischer Eigenschaften die Methode der Nanoindentierung wei-

terentwickelt werden soll. Daneben soll hochauflösende Analytik mittels der Rasterionenmikroskopie (Focused Ion Beam Microscope: FIB) betrieben werden, womit Materialien auf der Nanometerskala untersucht und gezielt verändert werden.

Die Gasphasensynthese in Mikrowellenplasmen erlaubt die Herstellung einer breiten Palette oxidischer oder nitridischer Nanopulver, die zusätzlich mit weiteren keramischen oder polymeren Schichten versehen werden können. Bei gleichzeitig sehr engen Teilchengrößenverteilungen sind die Abmessungen der Kerne und der Beschichtung einstellbar. Geeignete Kombinationen von Kern und Hülle erlauben die Herstellung nanoskaliger Pulver für unterschiedliche Anwendungszwecke. Innovative Anwendungspotentiale ergeben sich aus der Fluoreszenz von Nanopartikeln sowie aus der Kombination verschiedener physikalischer Eigenschaften in Nanopartikeln, wie z.B. Superparamagnetismus und Fluoreszenz in Kombination mit guter Dispergierbarkeit. Typische Anwendungen solcher Nanomaterialien sind in der Informationstechnik, Biologie und Sicherheitstechnik zu finden. Ein weiteres Ziel ist die Synthese von Nanokompositen mit Elektrolumineszenz. Daneben bieten homogen dispergierte Pulver in entsprechenden Matrices die Möglichkeit, die Verschleißfestigkeit z.B. galvanischer Schichten zu verbessern und die optischen Eigenschaften polymerer Bauteile der Mikrooptik gezielt zu variieren.

Die Prozesstechnik nanoskaliger Keramiken umfasst die Entwicklung von Verfahren und Methoden zur Herstellung keramischer Komponenten aus nanoskaligen Edukten. Schwerpunkt der Arbeiten liegt auf der Entwicklung geeigneter Technologien, mit Hilfe derer nanoskalige keramische Pulver in größerem Maßstab handhabbar gemacht und zu Formkörpern verarbeitet werden sollen. Hierbei soll die gesamte Prozesskette - Konditionierung, Formgebung und thermische Prozessführung - ausgewählter nanoskaliger Keramiken erforscht und im Hinblick auf industriell relevante Fertigungsprozesse optimiert werden. Die Arbeiten sollen sich hauptsächlich auf das Spritzgießen keramischer Mikrokomponenten konzentrieren. Daneben wird die Elektrophoretische Pulverabscheidung aus Suspensionen zur Verarbeitung nanoskaliger Pulver untersucht.

Das toxikologische Verhalten von Nanopartikeln ist ein entscheidendes Kriterium für die ökonomische Verwertbarkeit von Ergebnissen nanotechnologischer Forschung. Es gilt, ein umfassendes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen Zellsystemen und Partikeln zu erlangen, wobei der Einfluss der chemischen Zusammensetzung, der Art der Partikeloberflächen und insbesondere der Partikelgröße zu untersuchen ist.

Letztendlich gilt es, nanotechnologische Forschungen auch im Hinblick auf eine Technikfolgenabschätzung zu begleiten. Sie stellt ein wissenschaftliches Instrument dar, Zukunftsbezüge von Technik zu erforschen, sie explizit zu machen und sie in die gesellschaftlichen Meinungsbildungs- und Entscheidungsprozesse einzubringen. Im Rahmen des Programmes NANO sollen wissenschaftliche und technische Trends sowie dadurch angestoßene Innovations- und Substitutionsprozesse beobachtet und analysiert sowie vor allem auch deren nichttechnische Folgen identifiziert werden. Dazu zählen Auswirkungen einer verbreiteten Nutzung von nanotechnologiebasierten Materialien und Verfahren auf Gesundheit und Umwelt oder strukturwandelnde Prozesse infolge von umfangreicheren Materialsubstitutionen. Bei der Fragestellung Nanotechnologie als ‚enabling technology‘ wird im Vordergrund stehen, Trends in Forschung und Entwicklung und damit verbundene Produkt- und Anwendungsvisionen zu identifizieren, offenzulegen, wo Risikopotentiale und daraus resultierend gesellschaftlicher Diskussionsbedarf vorhanden sein wird.

Aktueller Stand

42.02.01 Nanopartikel, Nanocluster und biomolekulare Strukturen

Ein neuartiger Ansatz zur einfachen chemischen Synthese **neuartiger Nanomaterialien aus molekularen Clustern** besteht darin, eine Nanostruktur "bottom-up" aus ligandgeschützten Nanoclustern zu erzeugen. Diese Nanocluster liegen, mit einer Ligandenhülle vor Wachstum und Reaktivität geschützt, monodispers im Kristall vor. Entfernung der Ligandenhülle sollte somit zu einem Netzwerk aus ligandfreien Nanokristalliten führen. Im Rahmen der Experimente zu diesem Punkt untersuchen wir die thermische Ligandabspaltung von strukturell charakterisierten Kupferselenid-Clustern im Festkörper. Die TGA-MS-Experimente zeigen dabei, dass die Phosphanliganden im Vakuum (2×10^{-4} mbar) unter relativ milden Bedingungen – 100 bis 144 °C – vollständig abgespalten werden können.

Die strukturelle Charakterisierung der entstehenden Pulver mit Hilfe von Röntgenpulverdiffraktometrie und hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie zeigt, dass die ursprünglich 1 – 2 nm großen Clusterkerne bei der thermischen Behandlung zu 10 – 20 nm großen Cu₂Se-Kristalliten wachsen.

In Zusammenhang mit der Fragestellung nach einer immer weiteren Senkung der Abspaltungstemperatur zur Verhinderung von Sinterprozessen wird weiterhin die Synthese von Clustern mit immer leichterflüchtigen Phosphanen verfolgt.

Alle bisherigen Versuche, aus Reaktionen von CuCl mit PMe₃ und Se(SiMe₃)₂ solche Verbindungen zu isolieren, führten aber bislang bei tiefen Temperaturen zur Bildung unlöslicher schwarzer Pulver von Cu₂Se. In einem neuen Syntheseansatz soll die Reaktionsgeschwindigkeit der ClSiR₃ Abspaltung verringert werden, so dass intermediär gebildete Cluster besser auskristallisieren können. Analoge Umsetzungen mit HgCl₂ haben bereits gezeigt, dass durch Austausch der Methylgruppen in Se(SiMe₃)₂ gegen Propylgruppen in Se(SiPr₃)₂ eine deutliche Beeinflussung des Reaktionsverlaufes stattfindet.

Auch Clusterverbindungen der Hauptgruppenelemente eignen sich zur Herstellung von nanoskaligen Halbleitermaterialien. So konnte ausgehend von der molekularen Verbindung [(GaCl)₂(SbSiR₃)₂L₂] (L = Phosphanligand) in einem schrittweisen Wachstumsprozess die binäre Halbleiterverbindung GaSb erhalten werden.

Phasenübergänge und Spektroskopie an isolierten Ionen

Ziel der Arbeiten ist die experimentelle Bestimmung der strukturellen und elektronischen Eigenschaften metallischer molekularer Nanostrukturen als Funktion deren Teilchengröße. Dies soll mittels Messungen an in Ionenfallen isolierten Einzelteilchen erfolgen. Damit lassen sich Einblicke komplementär zu ab-initio Berechnungen gewinnen. Diese erlauben es wiederum verschiedene temperatur- und umgebungsabhängige Phänomene (die auch für das gesamte Arbeitsthema von Bedeutung sind) grundlegend zu verstehen.

Bei kleinen Clustern kann der Schmelzpunkt in komplizierter und bisher kaum verstandener Weise von der Clustergröße abhängen. Die zur Untersuchung der temperaturabhängigen Strukturen von Clustern verwendete Methode (Trapped Ion Electron Diffraction) ist eine neuartige Kombination von massenspektrometrischen Techniken und Elektronen-Beugungsmethoden: Die Herstellung der Clusterionen erfolgt in einer „Magnetron Cluster Quelle“ (MCQ), die einen weiten Clustergrößenbereich mit genügender Intensität abzudecken vermag. Clusterionen werden aus einem Ionenstrahl in einer Paul-Falle massenselektiert und gespeichert und schließlich wird durch Elektronenbeugung ein Beugungsbild registriert. Die Ermittlung der Strukturen der untersuchten Clusterionen erfolgt durch Vergleich mit Modellrechnungen aus ab initio DFT oder MD – Rechnungen in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe Quantenchemie. Zurzeit werden erste Messungen zur Strukturermittlung an Silberclustern (Ag₃₈⁺ und Ag₅₅⁺) bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Der Aufbau dieses Experiments erfolgte im Rahmen einer Zusammenarbeit mit der Gruppe von J. Parks an der Harvard University, Cambridge, USA. Geplant sind Untersuchungen an Gold-, Silber- und gemischten Gold/Silberclustern im Temperaturbereich 70-600K.

An gespeicherten Nanocluster-Ionen werden die Fluoreszenz und Lumineszenz-Eigenschaften untersucht. Dazu wird derzeit ein Experiment aufgebaut, das es ermöglicht, in einer Paul-Falle gespeicherte Ionen durch laserinduzierte Fluoreszenz energie- und zeitaufgelöst zu untersuchen. Hier sollen zunächst eine Reihe von Metall- und Halbleiter-Clusterkomplexsystemen untersucht werden, die in kondensierter Phase neuartige optische Eigenschaften (langlebige Triplettzustände, Fluoreszenz im nahen IR) aufweisen und z.T. Gegenstand laufender Untersuchungen im INT sind (AG Fenske). Dabei sollen Messungen unter Umgehung der Matrixeffekte, zusammen mit Rechnungen die intrinsischen Eigenschaften darlegen.

Die Schwierigkeit direkter Absorptionsmessungen aufgrund geringer Chromophorkonzentrationen wird durch Laser- Photodissoziation mit massenspektrometrischem Nachweis der Teilchenintensitäts-Abnahme bzw. der entstehenden Fragmentintensität umgangen.

Kürzlich konnten wir zeigen, dass diese „kritische Teilchengröße“ der Photodissoziationsspektroskopie durch einen zweifachen Ansatz nach oben hin signifikant ausgedehnt werden kann. Zum einen wurden die Messungen in unserer Penning-Ionenfalle durchgeführt - mit gegenüber Ionenstrahlen sehr viel längerer experimenteller Zeitskala; zum zweiten wurden mehrfach negativ geladene Teilchen (=Multianionen) photofragmentiert. Im Prinzip sollte es möglich sein, diese Depletion-Technik auch auf die Schwingungsspektroskopie (mittels durchstimmbarer IR-Laserquellen) zu erweitern. Dazu müssen entsprechend schwachgebundene/metastabile Ionen erzeugt und gekühlt werden, um den Zerfall nach IR-Photonenabsorption zu induzieren. Dies beinhaltet die Konstruktion, Bau und Implementierung einer kühlbaren Penning-Falle. Methodisch wurde dazu bereits in den vergangenen Monaten ein sogenannter Ionentrichter gebaut und implementiert. Damit konnten die erreichbaren Intensitäten aus der (für solche Multi-Anionen eingesetzte) Electro-spray-Ionenquelle um einen Faktor 5 gesteigert werden, was entsprechende Messzeiten für spektroskopische Untersuchungen entsprechend begünstigt. Geplant ist zunächst solcherart spektroskopische Messungen an Goldclusterkomplex-Multianionen durchzuführen.

In den letzten Monaten wurden erste Experimente zur Adsorptions-Chemie an isolierten Edelmetallclustern durchgeführt, die in einer Penning Ionenfalle gespeichert werden. Wir konnten zeigen, daß die Adsorptionskinetik von CO an positiv wie negativ geladenen Goldcluster-Ionen (Au_n^{+/-}, 1<n<65) eine stark nichtmonotone Abhängigkeit von der Teilchengröße n zeigt. Für kleinere Cluster ist die Ladung dominierend. Durch gemeinsame ab-initio-DFT-Rechnungen mit den quantenchemischen Gruppen Ahlrichs/Klopper an den

Grundzustand-Strukturen dieser Cluster wird z.Zt. ein vertieftes Verständnis der experimentellen Ergebnisse erreicht: demnach scheint CO an das elektropositivste Goldatom an der Clusteroberfläche zu binden. Dies ist konsistent mit der experimentellen Beobachtung, dass negativ geladene Gold-Cluster generell weitaus schwächer CO zu koordinieren vermögen. Inwieweit das Molekül selbst die Struktur des Clusters beeinflusst, ist Gegenstand laufender Untersuchungen, ebenso wie die Formulierung eines Modells um aus DFT-Rechnungen favorisierte Adsorptions-Plätze von Molekülen auf Goldteilchen vorherzusagen.

Synthese, Funktionalisierung und Eigenschaften von Nanopartikeln

Als Synthesemethoden werden zwei Gasphasenprozesse, die Chemical Vapor Synthesis (CVS) und die Nebulized Spray Pyrolysis (NSP) eingesetzt. Die Strukturen der nanostrukturierten Pulver sind damit über einen weiten Bereich einstellbar, von nicht agglomerierten Primärpartikeln bis zu gezielt agglomerierten Teilchen, z.B. in Form von Hohlkugeln, deren Wände aus nanokristallinen Partikeln aufgebaut sind. Die Partikel können entweder in-situ oder ex-situ mit organischen oder anorganischen Schichten (Sub-Monolagen bis zu mehreren Monolagen) funktionalisiert werden, um gewünschte Eigenschaften an der Oberfläche einzustellen. Ein Ziel der Arbeiten ist die Untersuchung der Wechselwirkung von Gasen mit den Oberflächen der Nanostrukturen, z.B. bei katalytischen Reaktionen, und die Veränderung von physikalischen Eigenschaften durch die Atmosphäre, z.B. elektrische Leitfähigkeit, in der Sensorik. Durch die gezielte Einstellung der Funktionalität der Oberflächen sollen die Oberflächeneigenschaften gezielt verändert werden. Weiterführende Arbeiten befassen sich mit der Stabilität der Nanostrukturen und mit der Entwicklung von geeigneten Materialkombinationen zur Stabilisierung. In Zusammenarbeit mit dem ISS ist der Aufbau von in-situ Messplätzen zur Ermittlung der Veränderung der Nanostrukturen, z.B. durch EXAFS und Diffraction, geplant.

Entwicklungen neuartiger nanoskaliger Materialien

Erste Versuche zur Herstellung von Pt-Nanopartikeln mit Hilfe des Precursor-Prinzips (Polyol-Methode, Alkohol-Reduktion und Borat-Methode) sowie erste Versuche zur Herstellung von Pasten auf der Basis von Pt-Nanopartikeln für Farbstoffsolarzellen wurden durchgeführt.

Durch die Verwendung bioorganischer Template konnten verschiedene metallische Nanostrukturen (Nanoparticles and Nanowires), bestehend z.B. aus Ag, Pd, Au, Ru, Rh durch eine systematische Optimierung der verschiedenen Reaktionsparameter wie beispielsweise Edukt-Konzentration, Reaktionstemperatur und Art des Reduktionsmittels hergestellt werden. Es wurden außerdem Untersuchungen zum Nukleationsmechanismus (homogener oder heterogener Nukleationsmechanismus) speziell für den Fall von Ag auf Mikrotubuli durchgeführt. Versuche zur Nukleation von Metallen (Pd) und zur FeOOH-Mineralisierung von ringförmigen Tubulinassemblaten wurden durchgeführt.

Das Potenzial Au-beladener Mikrotubuli als Echokontrastmittel für biomedizinische Anwendungen wurde in Zusammenarbeit mit dem Universitätsklinikum Heidelberg und dem IMB in Jena untersucht. Hier sind speziell Untersuchungen zur Abhängigkeit des Echokontrasts von der Au-Partikelgröße sowie zur Antikörperkopplung mittels Biotin-Avidin zu erwähnen.

Nanoskalige Funktionswerkstoffe und Composites

Arbeitsschwerpunkt sind beschichtete Nanopartikel mit besonderen, nanospezifischen Eigenschaften. Dazu zählen z.B. superparamagnetische Ferrite, lumineszierende Nanopartikel und Partikel mit kombinierten physikalisch-chemischen Eigenschaften. Des Weiteren werden nichtoxidische Nanopartikel (BN, CN_x, SiC) und halbleitende nanoskalige Materialien (z.B. ZnO, SnO₂, WO_x) hergestellt und auf ihre Lumineszenzeigenschaften untersucht. Die grundlegenden Arbeiten zur Gitterstruktur von Nanoteilchen in Kooperation mit der Universität Bonn wurden erfolgreich weitergeführt.

Wir konnten zeigen, dass es bei polymerbeschichteten Nanopartikeln eine Teilchengrößenabhängigkeit der Lumineszenz gibt. Darüber hinaus konnten wir zeigen, dass die Lumineszenz nahezu unabhängig vom Oxidkern und dem Polymer ist, solange dieses mit dem Kern eine „Carboxylatbindung“ eingehen kann. Besonders gut nachweisbar ist dies am System ZrO₂/Ameisensäuremethylester und ZrO₂/Diethylether: Ameisensäuremethylester, FAME, (H-COO-CH₃) ist das kleinste Molekül mit Estergruppe (-COO-), Diethylether, DEE, (C₂H₅-O-C₂H₅) ist ein kleines Molekül, das keine Estergruppe enthält. Die Lumineszenzspektren unterscheiden sich signifikant. Das mit FAME beschichtete Material zeigt ein typisches Lumineszenzspektrum mit einem breiten Maximum bei etwa 400 nm, das mit DEE beschichtete Material zeigt ein Lumineszenzspektrum mit mehreren ausgeprägten Maxima. Experimente mit Pulvern der beschichteten Partikel haben gezeigt, dass die Lumineszenzintensität von Keramik/PMMA-Kompositpartikeln stark zunimmt, wenn die Polymerhülle mit einem aliphatischen Diamin vernetzt wird. Dieses Phänomen wurde näher untersucht und soll nun zur Verbesserung der Fluoreszenzeigenschaften von Nanocomposites eingesetzt werden. In ersten Versuchen konnte bereits gezeigt werden, dass unbeschichtetes nanopartikuläres SiC, CN_x, SnO₂ und ZnO

Lumineszenz zeigen. Arbeiten zu Elektrolumineszenz wurden begonnen. Das Abscheiden von speziell auf Gasempfindlichkeit und –selektivität entwickelten Nanopulvern als nanoporöse, funktionale Schichten auf Substraten wurde erfolgreich gezeigt.

Biomolekulare Struktur und Funktion

In den vergangenen Jahren haben wir neuartige, effiziente stochastische Optimierungsstrategien zur Strukturbestimmung nanoskaliger Systeme entwickelt. Grundidee dieses Verfahrens ist die automatische Adaptation der Simulation an die Struktur der Potentialenergieoberfläche während des Strukturbildungsprozesses. Die hier entwickelte Methodologie verspricht generische Anwendbarkeit nicht nur bei biomolekularen, sondern auch anderen nanotechnologisch relevanten Strukturbildungsprozessen (z. B. der Thermodynamik von Grenzflächen, der Struktur von Korngrenzen und Defekten in Kristallen, der Struktur nanoskaliger Cluster, etc.). So wurde das Skalenverhalten der „Faltungszeit“ kleiner Nanocluster mit generischen kurzreichweitigen Wechselwirkungen in einem einfachen Modell für die Proteinfaltung untersucht.

Wir entwickelten einen alternativen Ansatz zur Modellierung von Biomolekülen, der im Gegensatz zu Konkurrenzverfahren die Bestimmung der Struktur ohne den Rückgriff auf den Strukturbildungsprozess ermöglicht. Biomolekulare Strukturbildung wird darin als thermodynamisches Gleichgewicht einer Vielzahl konkurrierender Wechselwirkungen verstanden, die in einem von uns entwickelten, spezifisch biomolekularen Kraftfeld in atomistischem Detail abgebildet sind. Wesentlicher Bestandteil dieses Kraftfelds ist ein implizites Modell zur Beschreibung der Wechselwirkung des Biomoleküls mit dem Lösungsmittel. Mit diesem Ansatz kann zum einen auf die aufwendige explizite Beschreibung der Lösungsmittelmoleküle verzichtet werden, zum anderen werden die wesentlichen entropischen Beiträge zur freien Energie implizit dargestellt. Unter Einsatz eines solchen Modells kann dann die Struktur des Moleküls und dessen Eigenschaften in der nativen Struktur, ähnlich wie bei Gläsern, unter Verzicht auf den Strukturbildungsprozess mittels effizienter Optimierungsmethoden direkt bestimmt werden.

Unter Einsatz dieser Methodologie ist es gelungen, an mehreren Beispielen die dreidimensionale tertiäre Struktur ausgewählter Proteinfragmente von bis zu etwa 40 Aminosäuren allein aus der Kenntnis der Aminosäuresequenz zu bestimmen. Unser Simulationsansatz war dabei bis zu vier Größenordnungen effizienter als traditionelle Methoden (Molekulardynamik).

Die beschriebene Methodologie lässt sich neben der Vorhersage der Struktur einzelner Moleküle auch zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Biomolekülen und ihrer Umgebung heranziehen. Großes pharmakologisches Interesse erwächst dabei insbesondere der Untersuchung der Wechselwirkung von Biomolekülen mit kleinen, in der Regel organischen Liganden, die als molekulare Schalter die Aktivität des Proteins steuern können. Auch in dieser Anwendung erwiesen sich die in unserer Gruppe entwickelten stochastischen Tunnelverfahren traditionellen Optimierungsverfahren als überlegen.

Toxikologische Untersuchungen von Nanomaterialien

Die Produktion und der Gebrauch von Nanomaterialien und Nanopartikeln in technischen Anwendungen sowie in der Medizin werden in den kommenden Jahrzehnten drastisch ansteigen. Auch gegenwärtig sind bereits verschiedene Partikeltypen in Produkten enthalten, aber die möglichen biologischen Konsequenzen und die möglichen negativen Effekte sind größtenteils unbekannt. Zusätzlich werden in der Forschung ständig neue Partikel und Materialien hergestellt und verwendet und auch für diese Arbeitsplätze sollte eine entsprechende "Vorsorgeforschung" durchgeführt werden. Daher ist es unbedingt notwendig, die Aufnahme- und Wirkungsweg für Nanopartikel in Zellen und ihre zellulären Wirkungen zu untersuchen und toxikologische Studien durchzuführen.

Die zellulären bzw. systemischen Effekte der Nanopartikel müssen dabei unter Berücksichtigung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften, wie z. B. Größe, Material, Oberflächenbeschaffenheit usw., erfasst werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass unterschiedliche Zell- und Gewebetypen unterschiedlich auf Nanomaterialien/-partikel reagieren können. Im Institut für Toxikologie und Genetik, Abteilung für Molekulare Umwelttoxikologie, soll die Beziehung zwischen diesen Eigenschaften und ihrer Interaktion mit lebenden Zellen genau untersucht werden. Die direkte Zusammenarbeit mit dem Institut für Technische Chemie, Bereich Thermische Abfallbehandlung, Abteilung Aerosol- und Partikeltechnologie, soll die bisher bereits bestehende Kooperation auf dem Gebiet der Expositionsmodellierung und Apparateentwicklung weiter vertiefen und gibt diesem Arbeitsgebiet ein weltweites Alleinstellungsmerkmal.

Nanoskalige Schichtsysteme und Oberflächen

Elektronische Eigenschaften von ungeordneten und nanostrukturierten niedrigdimensionalen Systemen

Ziel der Arbeiten ist eine systematische theoretische Untersuchung von Transporteigenschaften niedrigdimensionaler Elektronensysteme, mit besonderem Gewicht auf Effekten von Unordnung und Nanostrukturierung.

rung. Insbesondere zweidimensionale Elektronensysteme bieten an der Grenzfläche von Halbleiter-Heterostrukturen hervorragende Voraussetzungen für die Herstellung nanostrukturierter Bauelemente.

Von besonderem Interesse sind die Transporteigenschaften eines zweidimensionalen Elektronengases (2DEG) in einem senkrecht angelegten starken Magnetfeld, die zum Gebiet der Quanten-Hall-Physik gehören. Im Rahmen der konventionellen Boltzmann-Transporttheorie ist der Widerstand unabhängig vom Magnetfeld. Unlängst konnten wir jedoch zeigen, dass eine den realen Verhältnissen gerecht werdende Beschreibung einen ausgeprägten Magnetwiderstand vorhersagt, der von den Details des zugrundeliegenden Systems abhängt. Insbesondere haben wir studiert, welchen Einfluss die Existenz von zwei verschiedenen Quellen des ungeordneten Potentials hat: (i) langreichweitige Unordnung wird durch die Donatoren verursacht, die durch eine relative dicke Isolierschicht (sog. "spacer", ~100 nm) vom 2DEG getrennt sind und (ii) in kleiner Konzentration auftretende, aber sehr starke Streuzentren, die in dem 2DEG oder sehr nahe sitzen. Bei diesen Streuern kann es sich um Verunreinigungen handeln, die auch in den besten Proben immer anzutreffen sind. Dabei kann es sich aber auch um mittels Nanostrukturierung eingebaute, künstliche Streuzentren handeln, sogenannte antidots. Wir konnten zeigen, dass Rückkehrprozesse eines Teilchens zum selben Streuzentrum ("memory effects"), die mit ansteigendem Magnetfeld zunehmend an Bedeutung gewinnen, einen starken Magnetwiderstand nach sich ziehen. Dieser Effekt ist ganz besonders ausgeprägt in Anwesenheit starker Streuer, was im Einklang mit experimentellen Resultaten ist.

Die Nanostrukturierung wird gegenwärtig von vielen experimentell arbeitenden Gruppen eingesetzt um Transporteigenschaften von 2DEG's zu kontrollieren. Wir haben zwei Typen experimentell relevanter nanostrukturierter zweidimensionaler Systeme untersucht: geordnete und ungeordnete Anordnungen vieler Antidots ("antidot arrays") und laterale Übergitter. Unsere Resultate für den Magnetwiderstand beider Typen nanostrukturierter Systeme sind in guter Übereinstimmung mit kürzlich durchgeführten Experimenten.

Gegenwärtig ist ein Teil unserer Arbeiten auf Quanten-Effekte im Zusammenhang mit der Elektron-Elektron-Wechselwirkung konzentriert, die mit abnehmender Temperatur immer wichtiger werden. Diese Wechselwirkung induziert einen Quanten-Beitrag zum Magnetwiderstand, der stark von der Temperatur abhängt. Kürzlich haben wir eine allgemeine Theorie solcher Quantenkorrekturen zum Magnetwiderstand aufgestellt, die auf einer speziellen, diagrammatischen Technik basiert. Sie erlaubt es uns, sowohl die Temperaturabhängigkeit wie den Einfluss eines Magnetfeldes zu studieren. Unsere Ergebnisse wurden bereits im Experiment verifiziert.

Unsere Arbeiten zum Quanten-Hall-Ferromagnetismus wurden durch experimentelle Beobachtung einer dramatischen Transportanisotropie unter Bedingungen der Entartung von zwei Landau-Bändern mit unterschiedlicher Spinpolarisation motiviert. Das Experiment gab der Wissenschaft ein Rätsel auf, weil frühere theoretische Berechnungen einen homogenen Grundzustand ohne Anzeichen für eine Anisotropie innerhalb ergeben haben. Wir konnten jedoch zeigen, dass die Oberflächenkorrugation, die in den zur Diskussion stehenden Halbleiterstrukturen auftritt, einen ganz wesentlichen Einfluss auf die Transporteigenschaften des Systems ausübt.

Vor kurzem wurde von zwei Gruppen unabhängig voneinander ein bemerkenswerter Effekt gefunden, den Mikrowellenstrahlung auf den Magnetwiderstand eines 2DEG haben kann. Neuartige Oszillationen im Widerstand in Abhängigkeit vom Magnetfeld wurden beobachtet, die sogar einen Zustand mit verschwindendem (diagonalem) Leitwert produzieren können. Wir untersuchen zwei mögliche Mechanismen solcher Oszillationen: (i) quasiklassische Oszillationen, die in engem Zusammenhang mit den erwähnten "memory effects" stehen und (ii) ein quantenmechanischer Mechanismus, der auf der Landau-Quantisierung der Zustandsdichte beruht.

Eine weitere Forschungsaktivität steht in Zusammenhang mit kürzlich entdeckten neuen Symmetrieklassen in ungeordneten zweidimensionalen Systemen, die in d-wave Supraleitern und in Quanten-Hall-Doppelschichtsystemen realisiert sein können.

Nanostrukturierte und nanofunktionalisierte Oberflächen mit maßgeschneiderten Eigenschaften

Ziel der Arbeiten ist die kontrollierte und einstellbare Veränderung der Eigenschaften von Oberflächen durch ultradünne Schichten sowie durch lokale chemische Funktionalisierung. Dabei lassen sich durch mikroskopische und nanoskopische Oberflächenstrukturen die resultierenden makroskopischen Oberflächeneigenschaften wie Biokompatibilität, Benetzbarkeit, chemische Reaktivität und Funktionalität, elektrische Eigenschaften, tribologisches und tribochemisches Verhalten, Verschleißschutz und Adhäsion sowie optische Eigenschaften gezielt beeinflussen.

Neben der Anwendung von reinen Polymeren als Schutzschichten können Mischungen aus zwei oder drei Polymeren (sog. Polymer Blends) dazu genutzt werden, Schichten mit maßgeschneiderten Eigenschaften wie Benetzbarkeit oder wasserabweisende Eigenschaften herzustellen, z.B. durch Variation der Anteile der

einzelnen Komponenten oder durch chemische Modifizierung. Zudem sollen neuartige optische Lithographieverfahren weiterentwickelt und zur Strukturierung und Funktionalisierung von organischen molekularen Oberflächen verwendet werden. Die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens biologisch aktiver Moleküle, wie z.B. Enzymen, und die gezielte Adhäsion von Zellen auf chemisch funktionalisierten Nano- und Sub- μm -Strukturen stehen dabei im Focus der weiteren Forschung.

Während durch lokale Entmischung mikro- und nanostrukturierte Polymerblend-Dünnschichten hergestellt werden können, lassen sich durch Entnetzung bestimmter Polymer-Lösungen auch lokale Netzwerke auf Substraten gezielt herstellen. Ein dünner Flüssigkeitsfilm, der auf einer Festkörperoberfläche ausgebreitet wird, kann entweder stabil sein und die Oberfläche vollständig benetzen, oder er entnetzt zu einzelnen Tropfen. Sind in der Flüssigkeit langkettige Polymere gelöst, so bilden sich netzartige Strukturen. In unseren Untersuchungen wurde die Entnetzung einer wässrigen Poly-L-Lysin-Lösung (PLL, 0,1%) auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) studiert. Gelingt es, solche Netze elektrisch leitfähig zu machen, könnten damit u.a. nanoskalige Leiteranordnungen und Netze verwirklicht werden. Auch als Ätzmasken oder als Masken für die Aufbringung nanostrukturierter Filme durch Aufdampfen erscheinen die so erzeugten nanoskaligen Netzwerke von Interesse (Prof. Dr. Anatoli Sidorenko (Chisinau, Moldawien)).

Neben den verschiedenen Arbeiten mit Polymeren werden zur Erstellung von naofunktionalisierten Oberflächen mit massgeschneiderten Eigenschaften auch selbstorganisierende ultradünne organische Moleküllschichten verwendet, womit man z.B. durch AFM-induzierten Austausch der Moleküle auf Nanometerskala ohne Topographieveränderung lokale Probeneigenschaften manipulieren kann (Prof. Dr. Ottmar Marti, Ulm).

Eine andere von uns untersuchte Substanzklasse zur Herstellung nanostrukturierter und nanofunktionalisierter Filme auf Oberflächen stellen funktionalisierte Polymer Latices in Form von Kern-Schale-Teilchen dar. Solche Systeme werden von uns in enger Zusammenarbeit mit der polymerchemischen Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Ballauff (Bayreuth), insbesondere im Hinblick auf ihre Partikel-Oberfläche-Wechselwirkung und ihre biofunktionellen Eigenschaften (Adsorptionseigenschaften, Drug-Release, etc.) untersucht. Hieraus resultierten bereits erste vielversprechende Ergebnisse mit Kern-Schale-Teilchen auf ionischen Oberflächen.

Magnetismus von Nanostrukturen

Es wurden Experimente an metallischen Nanobrücken durchgeführt, die zwischen sehr massiven, reservoirartigen Elektroden in gutem elektrischem Kontakt zu diesen strukturiert wurden. Die Brücke ist mit ca. 80 nm Breite, 80 nm Länge und nur ca. 10 nm Höhe (Reservoirdicke ~ 700 nm) viel kleiner als die freie inelastische Weglänge. Durch diese Anordnung entsteht bei endlicher Spannung und sehr tiefen Temperaturen ein kontrolliertes Nichtgleichgewicht, das man durch eine Doppelstufe in der Verteilungsfunktion der elektronischen Zustände beschreiben kann. Wir haben experimentell eine Nichtlinearität im differentiellen Leitwert G beobachtet. J. Kroha (Universität Karlsruhe) wendete die Altshuler-Aronov-Theorie der Elektron-Elektron-Wechselwirkung auf den Transport im Nichtgleichgewicht unter Berücksichtigung der gegebenen Probengeometrie (d.h. zweidimensionale Anordnung) an. Die theoretischen Ergebnisse stimmten ohne freien Parameter mit den experimentellen Befunden überein. Andererseits entwickelten Golubev und Zaikin (INT) eine Theorie, die eine Nichtlinearität im Leitwert auf Grund des Zusammenspiels von Einzelladungseffekten, Wechselwirkungen und kohärenter Streuung vorhersagte. Diese Theorie führt ebenfalls zu dem experimentell beobachteten Skalenverhalten, allerdings unabhängig von der Dimensionalität. Auch diese Ergebnisse sind, wiederum ohne freie Parameter, in exzellenter Übereinstimmung mit den Experimenten.

Wir haben nun die Geometrie unserer Anordnung variiert: an Stelle der 2D-Brücke haben wir eine 20 nm breite und ebenso hohe Brücke strukturiert, die definitiv nicht zweidimensional ist, sondern (je nach der betrachteten Längenskala) ein- oder dreidimensional. Wieder wurde das gleiche Skalierungsverhalten beobachtet. Insofern bestätigen die Daten das von Golubev und Zaikin entworfene theoretische Szenario.

Nanokristalline Funktionsmaterialien

Die Arbeiten zielen auf die Herstellung und Charakterisierung von Dünnschichtsystemen, die entweder durch Bedampfungsverfahren (MBE, Sputtern, Laserablation, CVD) oder durch kontrollierte Deposition von funktionalisierten Nanopartikeln auf Oberflächen erzeugt werden. Ein Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung von magnetoelektronischen Eigenschaften und die Korrelation zu den Grenzflächenstrukturen. Dazu werden die Grenzflächen mit verschiedenen Methoden, wie HRTEM und Mössbauer-Spektroskopie (DCEMS: Depth sensitive Conversion Electron Mössbauer Spectrometry), charakterisiert, um die atomistische, chemische, elektronische und magnetische Struktur der Grenzflächen zu ermitteln. Dazu soll das an der TU Darmstadt aufgebaute DCEM-Spektrometer (Orange) ans INT gebracht und mit in-situ Präparations- und weiteren Analysemethoden erweitert werden. In Kombination mit der gezielten in-situ Herstellung von Dünnschichtsystemen ist die Charakterisierung von vergrabenen Grenzflächen mit einer Submonolagenauflösung möglich. Neben metallischen Systemen sollen in Zukunft vermehrt oxidische Materialien wegen ihrer

breiten Eigenschaftspalette eingesetzt werden, mit dem Ziel mehrere Funktionalitäten (magnetisch, optisch, elektrisch) miteinander zu kombinieren. In ähnlicher Weise werden zweidimensionale und dreidimensionale Strukturen von monodispersen Nanopartikeln auf Oberflächen aufgebracht und deren Struktur und Eigenschaften untersucht. Im kommenden Jahr soll eine kombinierte Präparations- und Analytikanlage aufgebaut werden, mit der die durch verschiedene physikalische Verfahren (MBE, Sputtern, Laserablation) hergestellten Schichtsysteme in situ durch Oberflächenanalytik (XPS, UPS, EELS, ISS) charakterisiert werden sollen. Die magnetischen und die magnetoelektronischen Eigenschaften werden mit verschiedenen Verfahren, wie z.B. SQUID-Magnetometrie, untersucht. Zusätzlich soll bei ANKA eine Präparationskammer für die in-situ Charakterisierung der Schichtsysteme (Wachstumsprozesse und Struktur) aufgebaut werden.

Nanoskalige funktionelle Oberflächenschichten

Basierend auf thermodynamischen Modellierungen im System Ti-Al-C-N wurden nanokristalline, metastabile, kfz (Ti,Al)(C,N)-Schichten hergestellt und hinsichtlich ihres Aufbaus, ihrer Eigenschaften und ihres Verhaltens charakterisiert. Dabei wurden die Teilchenflüsse, die für die Herstellung von nanokristallinen, metastabilen, kfz (Ti,Al)N-Schichten optimiert wurden, zunächst so modifiziert, dass unterstöchiometrisches (Ti,Al)N_{1-δ} der gleichen Kristallstruktur abgeschieden werden konnte. Werden dann Kohlenwasserstoffverbindungen als zusätzliche Teilchenflusskomponente angeboten, so können gezielt drei Nanokompositstrukturen synthetisiert werden: (Ti,Al)(C,N), (Ti,Al)(C,N) mit Kohlenstoff-Nanoinseln und (Ti,Al)(C,N)-Nanokristallite in einer Kohlenstoffmatrix. Der Nachweis konnte durch die Kombination von HRTEM-, TEM- und Raman-Analysen erbracht werden. Erste nanolaminierte Kompositschichten, bei denen (Ti,Al)(C,N) mit amorphem Kohlenstoff kombiniert wurde, konnten synthetisiert werden.

Bei der Herstellung des technologisch hochinteressanten, nanokristallinen, superharten, kubischen Bornitrids konnte ein Durchbruch hinsichtlich der Herstellung eigenspannungsreduzierter Schichten mit Dicken von über 1 µm mit Hilfe von maßgeschneiderten Schichtkonzepten erzielt werden. Grundlage hierfür waren thermodynamische Betrachtungen im Stoffsystem B-N-O. Durch den Einbau geringer Sauerstoffkonzentrationen von typischerweise 5 At% in die Bornitridschichten konnten bei hohem c-BN-Gehalt die Eigenspannungen um mehr als 60% reduziert werden.

Im ternären System Ti-Al-C-O konnten metastabile Nanokompositschichten (Ti,Al)(C,O) sowie Nanolamine TiC/(Ti,Al)(C,O) mit heteropolaren Bindungsanteilen hergestellt und hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften charakterisiert werden. Desweiteren wurden Cr(C,N) und Cr₂(C,N)-Schichten als Komponenten für korrosionsbeständigere und zähere Nanokompositschichten optimiert.

Die mechanischen Eigenschaften von superharten amorphen Kohlenstoffschichten, die mit stufenweiser Gradierung der Ionenenergie während des Schichtwachstums hergestellt wurden, konnten mit einer Auflösung von besser als 40 nm von der Substratoberfläche bis zur Schichtoberfläche ermittelt werden. Dadurch ließ sich das Versagensverhalten durch thermische Beanspruchung des Stoffverbundes bestimmen. Diese Untersuchungen bilden die Grundlage zur weiteren Optimierung dieses multifunktionalen Schichtmaterials.

Mikrowellentechnik zur Erzeugung nanokristalliner Werkstoffe

Untersuchungen zur Dehydroxylierung von Rohkaolinit im Mikrowellenfeld zeigen eine wesentlich effektivere Umwandlung in den Metakaolinit im Vergleich zum konventionellen Prozess. Während im konventionellen Ofen auch nach 60 Minuten Behandlungszeit bei 600 °C noch keine vollständige Umwandlung festzustellen war, ist im Mikrowellenfeld durch die selektive Absorption der Millimeterwellenleistung durch die Hydroxylgruppen in den Zwischenschichten bereits nach 7 Minuten kein Kaolinit mehr zu finden. Bei Untersuchungen zur Ladungsneutralisation in Bentoniten durch Einlagerung von Li-Ionen zeigte sich ein wesentlich größerer Effekt im Millimeterwellenfeld als im konventionellen Ofen. Auch dieses Ergebnis deutet auf eine Beschleunigung der Diffusionsprozesse durch eine selektive Mikrowellenabsorption durch die freien Ladungsträger hin.

Untersuchungen zum Sintern von strukturierten Dickschichten aus nanoskaligem Barium-Strontiumtitanat (BST) auf einem Aluminiumsubstrat haben gezeigt, dass mit Hilfe der Millimeterwellentechnik in kürzerer Prozesszeit höhere Dichten der Dickschicht erreicht werden als beim konventionellen Sintern.

Die Heizung mit 30 GHz Millimeterwellen bewirkt eine höhere Energieabsorption, erlaubt eine größere Feldhomogenität im Anwendungs-ofen und damit eine verminderte Hot-Spot-Ausbildung im Vergleich zur Heizung mit den üblichen Standard-Mikrowellenfrequenzen von 0,915 bzw. 2,45 GHz.

In den Applikator lässt sich ein modular aufgebauter Hybridofen mit einem Nutzvolumen von ca. 1 Liter installieren. Seine Wände können von MoSi₂-Heizelementen erhitzt werden, womit sich die bei reiner Millimeterwellenheizung präsenten Strahlungsverluste des Prozessguts kompensieren lassen. Diese Anordnung erlaubt einen direkten Vergleich eines Prozesses mit konventioneller Heizung, mit Millimeterwellen-Heizung

und Hybridheizung. Ein speziell für diese Anlage entwickeltes Dilatometer ermöglicht die Aufzeichnung von linearen Längenänderungen, wie z.B. den Schrumpf keramischer Grünkörper während des Sinterprozesses. Dieses Dilatometer kann auch zusammen mit dem Hybridofen betrieben werden.

Für weniger mikrowellentransparente Materialien bzw. bei geringeren Anforderungen an die Temperaturverteilung, wie etwa bei dem Erwärmen von Pulverschüttungen, könnte die Anwendung von Standard-Mikrowellen bei 2,45 GHz durchaus vorteilhaft sein. Aus diesem Grund wurde nun eine entsprechende bestehende Anlage des IMF III ins IHM übernommen. Eine computerbasierte Anlagensteuerung entsprechend der Steuerung der Gyrotron-Anlage wurde realisiert.

Nanomineralogie

Im Zuge der Arbeiten an anionischen Schichtmineralen (layered double hydroxides, LDH) und Schichtsilikaten (kationischen Schichtmineralen) wurden LDH mit verschiedener Kationenzusammensetzung und Kationenverhältnissen hergestellt, charakterisiert sowie Untersuchungen mit Rastersondenmikroskopie (AFM) und Elektronenmikroskopie (ESEM) durchgeführt. Metall-interkalierte Muskovite (Schichtsilikate) wurden zur Delamination und späteren Verwendung als Pigment spektroskopisch untersucht (FTIR, DRIFT, RAMAN, Sny-FIR). Mit diversen Polymeren gelang erfolgreich die Interkalation in Kaoliniten. Es wurde eine Sammlung bestens charakterisierter Smekтите zur Nutzung für weitere Arbeiten auf dem Gebiet der Nanokomposite auf Smektitbasis aufgebaut.

Selbstorganisierende Chromophore als nanostrukturierte Materialien mit neuen Eigenschaften

Im Mittelpunkt des thematischen Bereichs der selbstorganisierenden Chromophore stand die Charakterisierung der supramolekularen Spezies. Nach der erfolgreichen Synthese der ersten vollkommen synthetischen Chromophore, die die Lichtsammlung grüner photosynthetischer Bakterien nachahmen, konnten wir Einzelkristalle züchten, die für die Röntgenbeugungsanalyse geeignet wären. Durch eine enge Kooperation mit Kristallographen und mit Hilfe der Synchrotronquelle ANKA im Forschungszentrum, wurden zwei Strukturen von solchen supramolekularen artifiziellen Antennensystemen aufgeklärt. Überraschenderweise fand man jedoch nicht die bislang vermuteten Wasserstoffbrücken. Weiterhin konnten diese Antennen durch hochauflösende Transmission Elektron Mikroskopie (HR-TEM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) sowie Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) charakterisiert werden. Es zeigte sich, dass sich im Fall von racemischen Verbindungen tubuläre supramolekulare Strukturen leicht bilden, die den natürlichen Nanostäbchen in photosynthetischen Bakterien erstaunlicherweise sehr ähnlich sind. Im Falle der getrennten Enantiomere war die Nanostäbchenbildung viel weniger bevorzugt. Damit könnte eine essenzielle und seit langem beschäftigende Frage geklärt werden, warum in den natürlichen Antennen beide Enantiomere vorkommen.

Zum ersten Mal wurden statt Porphyrine auch Chlorine mit Erkennungsgruppen ausgestattet und damit künstliche Antennensysteme erzeugt.

Selbstorganisierende Chromophore wurden erfolgreich auf nanokristallinem Titandioxid angedockt. Dadurch erhoffen wir uns in der Zukunft effiziente hybride Solarzellen bauen zu können. Ein Patent in dieser Richtung wurde dem Forschungszentrum im Jahr 2003 erteilt und eine vor kurzem erschienene Arbeit (Thin Solid Films 2004) beschreibt die Morphologie solcher beschichteten nanokristallinen Anatase.

Theoretische, rechnergestützte Arbeiten haben sich mit Fullerendimeren, sowie mit der Vorhersage der Leitfähigkeit von Nanoröhrchen aus topologischen Kriterien befasst.

Nanostrukturierte Festkörper

Simulation von Materialeigenschaften mit molekulardynamischen Methoden

Im Rahmen des Vorhabens soll die Methode der Molekulardynamik eingesetzt werden, um das Materialverhalten auf atomistischer Skala zu verstehen. Dazu steht ein Molekulardynamik-Code, der an der TU Darmstadt entwickelt und verbessert wurde, zur Verfügung. Dieser Code soll zunächst auf dem neu beschafften Cluster installiert und getestet werden. Die Fragestellungen, die mit hoher Priorität bearbeitet werden sollen, liegen im Bereich der mechanischen Eigenschaften, der Plastizität und den elastischen Eigenschaften von nanokristallinen Metallen. Erste Untersuchungen werden sich mit der Wechselwirkung von Versetzungen mit Korngrenzen bei der Absorption befassen. Die Emission von Versetzungen aus Grosswinkelkorngrenzen stellt ein ungeklärtes Problem dar, das von zentraler Bedeutung für das Verständnis der Plastizität von nanokristallinen Metallen ist. Weitere Arbeiten sind im Bereich des Verhaltens von Nanopartikeln angesiedelt, angefangen bei der Simulation von Gasphasenprozessen bis zur Bestimmung der Gleichgewichtsmorphologien und Dynamik von Nanopartikeln bei erhöhten Temperaturen. Längerfristig ist eine Erweiterung auf die Simulation von keramischen und ionischen Systemen geplant.

Berechnung von Strukturen und Eigenschaften nanostrukturierter Materialien

Zur Berechnung von Strukturen und Eigenschaften nanostrukturierter Materialien werden Methoden der Theoretischen Chemie verwendet, um zum Verständnis der experimentell zu beobachtenden Phänomene in neuartigen Käfigmolekül-Verbindungen und in nanokristallinen Alanaten für die Wasserstoffspeicherung beizutragen. Die Arbeitsgruppe Theoretische Chemie beschäftigt sich deshalb sowohl mit der Anwendung bestehender Programme und Methoden auf diese Problemstellungen als auch mit der Weiterentwicklung und dem Ausbau von quantenchemischen Verfahren mit dem Ziel, diese für nanoskalige Systeme anwendbar zu machen.

Nanokristalline Alanate für die Wasserstoffspeicherung

Ziel dieser Arbeiten ist die Herstellung und Untersuchung funktioneller Nanokomposite auf der Basis nanokristalliner Alanate, mit denen Fortschritte auf dem Gebiet der reversiblen Wasserstoffspeicherung erzielt werden sollen. Insbesondere wird angestrebt, einen reversiblen Anteil des Wasserstoffs im Speichermaterial von 6 Gewichtsprozent oder mehr zu erreichen und das Verständnis für die im Material stattfindenden Prozesse zu erhöhen.

Bei den Arbeiten wird zunächst von Magnesiumalanat ausgegangen, ein Material, das einen theoretischen Wasserstoffgehalt von 9,3 Gew.% besitzt und über dessen Eigenschaften bislang nur wenig bekannt ist. Da es kommerziell nicht erhältlich ist, werden Synthesen unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit mittels der Schlenk-Technik am Institut durchgeführt. Darüber hinaus wurden die Kristallstrukturen des Materials und zweier Solventaddukte untersucht und aufgeklärt.

Beim Trocknen dieser Verbindungen werden die Solvensmoleküle freigesetzt und es bildet sich reines, nanokristallines $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ mit Korngrößen um 30 nm. Eine direkte Strukturaufklärung mittels Einkristallverfahren war somit nicht möglich. Zur Lösung des Strukturproblems wurden mit Hilfe eines theoretischen Rechenmodells auf der Basis von Dichtefunktionalmethoden (DFT) zunächst die Atompositionen von Mg, Al und H des Alanats ermittelt. Die Modellierung eines Röntgen-Pulverdiffraktogramms auf der Basis dieser Positionsdaten lieferte eine sehr gute Übereinstimmung mit der Messung. Demnach besitzt das Magnesiumalanat eine dem CdJ_2 verwandte, trigonale Schichtstruktur.

Die Freisetzungstemperatur für Wasserstoff liegt beim reinen, makrokristallinen Magnesiumalanat etwa bei 160°C. Um festzustellen, ob kinetische Hemmungen beim Wasserstoffaustausch vorhanden sind, wurde durch Mahlen von Magnesiumalanat in einer inertisierten Hochenergie-Kugelmühle unter Zusatz von TiCl_3 ein Nanokomposit hergestellt. Dieses wies bei zunehmender Mahldauer immer niedrigere Zersetzungstemperaturen auf. So konnte nach einer halben Stunde Kugelmahlen bereits eine Erniedrigung der Zersetzungstemperatur um 45 K erreicht werden. Demnach wird die Zersetzungstemperatur der Reinsubstanz offenbar durch kinetische Hemmfaktoren beeinflusst, welche durch Zusatz eines geeigneten Promotors erniedrigt werden können.

Durch die Herstellung, Untersuchung und den Einsatz von Promotoren aus Ti_{13} -Nanoclustern ist es uns gelungen, die Be- und Entladezeiten des derzeit leistungsfähigsten Wasserstoffspeicher-Materials deutlich zu verkürzen. Während man bisher mit etwa einer Stunde rechnen musste, bis das Natriumalanat (NaAlH_4) zu 80 % wieder aufgeladen war, ist es mit diesen Titan-Nanopartikeln möglich, das Gleiche in der Rekordzeit von nur 7 – 8 Minuten zu schaffen. Bei den Titanclustern handelt es sich um Solvens-stabilisierte Nanopartikel, die durch chemische Synthese in Gramm-Mengen am INT hergestellt werden. Der Metallkern der Partikel besteht aus 13 Atomen. Stabilisiert werden die Partikel durch eine weitere Hülle aus Lösungsmittelmolekülen, die den Metallkern umschließt. Auf Grund der geringen Größe des Kerns kann dieser auch mit leistungsstarken Elektronenmikroskopen nicht sichtbar gemacht werden. Zur Untersuchung wurden neben elementaranalytischen Verfahren auch indirekte Strukturanalyseverfahren angewandt, wie sie an der Synchrotronstrahlenquelle ANKA zur Verfügung stehen (XANES, EXAFS).

Funktionelle Multischichten

Es ist bekannt, dass optische Eigenschaften von Metallen und damit ihre Elektronenstruktur durch Abweichungen vom ungestörten Kristallaufbau beeinflusst werden. Korngrenzen sind in diesem Zusammenhang bisher nur wenig untersucht worden. Durch ellipsometrische Messungen der optischen Konstanten wird keine Information über die atomare Anordnung in bestimmten Korngrenzen erwartet, wohl aber Hinweise auf die Elektronenstruktur, die einen Einfluss auf die Korngrenzenenergie besitzt. Daher sollen diese Untersuchungen durch Messungen der atomaren Struktur von Korngrenzen durch Röntgen- und Synchrotronstrahlung ergänzt werden.

Für Metall-/Halbleiter-Kontakte und Multilagennanokomposite von Halbleitern ist die Kontrolle der Raumladungsdichte in der Nähe der Phasengrenze sehr viel besser untersucht und verstanden im Vergleich mit Metallen und metallischen Kompositen. Dabei unterscheidet sich die elektronische Struktur eines solchen Nano-Komposites

grundlegend von dem entsprechenden grobkörnigen Material. Die Abweichung der Elektronenstruktur von der Ladungsneutralität an der Grenzfläche führt zu veränderten elektronischen und optischen Eigenschaften, die auch in der Anwendung genutzt werden können (MOSFET).

Daher sollen durch die Messung der optischen Eigenschaften neue Erkenntnisse über den elektronischen Zustand von nanoskaligen metallischen Schichten, Metall-/Metall-Kompositen (Zwangslegierungen) und Metall-/Nichtmetall-Kompositen gewonnen werden. Wesentlich ist dabei die reproduzierbare Einstellung der Korngröße, die durch die Herstellungsbedingungen und Tempervorgänge kontrolliert werden kann. Entsprechende Erfahrungen in der Arbeitsgruppe zur Herstellung nanoskaliger elementarer Metalle, Legierungen und Komposite mit einer Teilchengröße von wenigen Nanometern, wobei die Teilchengröße im Bereich der elektronischen Abschirmlänge liegt, bilden die Grundlage für die geplanten Arbeiten.

Dazu soll eine bereits vorhandene UHV-MBE-Anlage mit Elektronenstrahlverdampfern und Dotierungsmöglichkeiten in Kombination mit einem AFM und weiteren Sensoren / Detektoren zur in-situ Messung der elektronischen und optischen Eigenschaften installiert werden. Damit wird man in der Lage sein, in kontrollierter Abscheidung atomar glatte Schichten mit kontrollierter Korngröße herzustellen. In Kooperation mit den Arbeitsgruppen von Dr. Weißmüller (grenzflächenbestimmte Materialeigenschaften), Prof. Wegener (optische Eigenschaften) und Prof. Schimmel (höchstaufgelöste Oberflächentopographien) sollen diese Untersuchungen an reinen Referenz-Metallen und später an Metall/Metall- und Metall-/Nichtmetall-Kompositen durchgeführt werden.

Nanomaterialien mit durchstimmbarer Elektronenstruktur

Unsere derzeitigen Untersuchungen konzentrieren sich auf die folgenden Ziele:

Nanostrukturierte Metalle als Materialien für Aktuatoren. Die Stärke der atomaren Bindungen an Oberflächen kann als Funktion der Ladungsdichte reversibel geändert werden. Als Folge dieses Effektes konnten wir erstmals in Metallen eine reversible makroskopische Dehnung mit einer Amplitude von 0.15 % als Funktion einer angelegten elektrischen Spannung erzielen [Science 300 (2003), 312.]. Inzwischen ist es darüber hinaus gelungen, mit diesem Prinzip eine reversible makroskopische Auslenkung zu erzielen [Nano Letters 4 (2004), 793.]. Poröse Metalle stellen daher Kandidaten für die Anwendung als Aktuatormaterialien dar. Eines der Ziele ist es, das Potential dieses Konzeptes zu ergründen, und die Wissensbasis für eine Optimierung der Eigenschaften zu schaffen. Dazu werden die folgenden Ansätze verfolgt:

i) Aufklärung der atomaren Mechanismen, welche der Potentialabhängigkeit der elastischen Flächenspannung von Metall-Elektrolytgrenzflächen zugrunde liegen. Hierzu werden elektrochemische Untersuchungen an verschiedenen porösen Metallen in wässrigen Elektrolyten und in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt, bei simultaner Bestimmung der makroskopischen Dehnung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß bei gegebener Flächenladungsdichte die größte Dehnung im Bereich der rein kapazitiven Doppellagenaufladung erzielt wird. Neben dilatometrischen Experimenten an porösen Metallen kommen auch dünne Metallfilme auf Einkristallsubstraten zum Einsatz. Hier werden die Kräfte an der Metall-Elektrolytgrenzfläche anhand der Substratkrümmung bestimmt; ein Messtand zur hochaufgelösten Bestimmung der Krümmung in-situ über Laserzeiger wurde aufgebaut und befindet sich im Test. Begleitend wird die strukturelle Relaxation geladener Metallcluster im Vakuum mit Dichtefunktionaltheorie berechnet. Die Größe der vorhergesagten Dehnung ist mit der an Metall-Elektrolytgrenzflächen gemessenen vergleichbar.

ii) Phänomenologische Beschreibung des simultanen chemischen und mechanischen Gleichgewichts an realen Metall-Elektrolytgrenzflächen. Hier wurden in einem Kontinuummodell die Definition derjenigen phänomenologischen Größe, welche die Kräfte an Oberflächen beschreibt, der elastischen Flächenspannung, auf den für Experimente an porösen Körpern relevanten Fall gekrümmter Oberflächen verallgemeinert und die resultierenden Beziehungen zwischen den Materialparametern hergeleitet. Ziel der laufenden Arbeiten ist es, durch Kombination dieser Analyse mit bekannten Materialparametern der Oberflächen Vorhersagen zu erhalten über unbekannte Größen, zum Beispiel die Variation des elektrochemischen Potentials der Oberfläche als Funktion der Dehnung oder des Druckes im Elektrolyten, bei konstanter Ladungsdichte. Diese Größen bestimmen die Eignung poröser Metalle für mögliche Anwendungen als Sensoren.

iii) Herstellung stabiler poröser Metalle mit extremer spezifischer Oberfläche. Diese Materialien werden anhand von unterschiedlichen Verfahren hergestellt, Verpressen nanoskaliger Metallpulver zu porösen Körpern, Herstellung monolithischer poröser Metalle durch Legierungsauflösung, und Metallisierung poröser keramischer Körper, wie zum Beispiel anodisch oxidiertes Al_2O_3 . Eine Voraussetzung ist die Aufklärung der grundlegenden Prozesse bei der Herstellung, zum Beispiel die atomistischen Vorgängen bei der Legierungsauflösung. Daneben untersuchen wir Konzepte, zum Beispiel die Dotierung der Oberfläche, für die Stabilisierung von Strukturen mit hoher spezifischer Oberfläche gegen Vergrößerung und Sintern als Funktion von Zeit und Temperatur. Wesentlich für die Leistung in möglichen Anwendungen als Aktuatoren sind die elastischen und plastischen Kenngrößen. Hierzu werden Untersuchungen der Module und des Verhaltens

bei plastischer Verformung durchgeführt.

Verschiebung der Fermikante durch Abweichung von der elektrischen Neutralität in 3d-Metalllegierungen (z. B. 50at% Ni-Cu), so dass eine ähnliche Dichte von Löchern im 3d-Band entsteht wie in reinem Ni. In diesem Zustand sollte die Legierung, die in ungeladenem Zustand paramagnetisch ist, in den ferromagnetischen Zustand übergehen (ein-/ausschaltbarer Ferromagnetismus). Um den Einfluss des Ladungsaustauschs an Metall-Elektrolytgrenzflächen auf die magnetische Austauschkopplung und auf das atomare magnetische Moment zu untersuchen, wurde eine elektrochemische Zelle für in-situ Untersuchungen in einem Extraktionsmagnetometer / AC Suszeptometer entwickelt. In laufenden Untersuchungen dienen poröser Ni sowie poröse Legierungen Pd-Ni als Modellsysteme. Als ein System mit hoher spezifischer Oberfläche und definierter Mikrostruktur bieten sich Nanodrähte aus Ni an, wie sie durch Elektrodeposition in anodisch oxidiertes Al_2O_3 hergestellt werden können. Erste Proben dieser Art sind am INT bereits synthetisiert worden; ihre Charakterisierung ist Bestandteil des Arbeitsprogramms.

Nanomagnetwerkstoffe und magnetische Mikrostruktur nanokristalliner Materialien

Den direktesten experimentellen Zugang zur magnetischen Mikrostruktur im Volumen erhält man bei der hier erforderlichen Auflösung im Bereich von Nanometern durch Neutronenkleinwinkelstreuung. Ziel unserer Arbeiten war es, möglichst rigorose Ausdrücke für die Beziehung zwischen dem differentiellen Streuquerschnitt für magnetische Neutronenstreuung und der magnetischen Mikrostruktur herzuleiten, und aus der Kombination dieser Ergebnisse mit Messungen an elektrodeponierten Nanomagnetwerkstoffen hoher Reinheit und Dichte erstmals quantitative Aussagen über die magnetische Mikrostruktur und die magnetischen Wechselwirkungen in nanokristallinen Hart- und Weichmagneten herzuleiten. Die bisherigen Ergebnisse unserer experimentellen und theoretischen Arbeiten zu dieser Thematik lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das Magnetisierungsfeld $M(x)$ kann in geschlossener Form als Funktion der Fourierkomponenten des magnetischen Anisotropiefeldes, d.h. der Ableitung der magnetischen Anisotropieenergie nach der Richtung des Magnetisierungsvektors, ausgedrückt werden. Die magnetische Mikrostruktur des realen Materials ist die Überlagerung vieler derartiger (statischer) Fluktuationen mit stochastischer Auslenkungsrichtung.

Der Auslenkungswinkel der Magnetisierung aus der Feldrichtung ist korreliert über eine Korrelationslänge l_H , die mit der inversen Wurzel des Magnetfeldes variiert. Für den differentiellen Streuquerschnitt für Neutronenkleinwinkelstreuung (Small-Angle Neutron Scattering, SANS) als Funktion von Magnetfeldvektor, Streuvektor und Wellenvektor der einfallenden Neutronen können geschlossene Ausdrücke angegeben werden, in welchen die Mikrostruktur durch die Fourierkomponenten des magnetischen Anisotropiefeldes eingeht, und die außerdem von den Werten der Materialkonstanten Sättigungsmagnetisierung und magnetische Austauschkonstante abhängen.

Für elektrodeponiertes nanokristallines Ni und nanokristallines Co hoher Reinheit und Dichte sowie für kommerzielle nanokristalline Weichmagnete (Vitroperm®) stimmt die Variation des experimentellen differentiellen Streuquerschnittes für SANS mit dem Magnetfeld und dem Streuvektor hervorragend mit den Ergebnissen der Theorie überein. Dies bestätigt die Vorhersagen der Theorie in bezug auf die magnetische Mikrostruktur.

Aus den Streudaten können Aussagen über Stärke und räumliche Struktur des Anisotropiefeldes abgeleitet werden. Die Resultate belegen, dass bei Raumtemperatur Defekte, insbesondere Zwillingsgrenzen in Ni, entscheidend zur Mikrostruktur des Anisotropiefeldes und damit zu den magnetischen Eigenschaften beitragen.

Schließlich lässt sich bei der Datenanalyse der Wert der magnetischen Austauschkonstante A als Fitparameter behandeln und damit experimentell bestimmen. Damit haben wir ein neues Verfahren zur Messung von A (und der daraus abzuleitenden Größe, der Spinwellensteifigkeit D) etabliert. Tatsächlich sind unsere Daten die ersten experimentellen Werte für A und D in nanokristallinen Übergangsmetallen.

Mit modernen Syntheseverfahren können kolloidale Kristalle aus magnetischen Nanoteilchen mit hohem Volumenanteil der magnetischen festen Phase (hohe Sättigungsmagnetisierung) hergestellt werden, bei denen aufgrund spontaner ferromagnetischer Ordnung auf dem Teilchengitter ‚Superferro-‘ oder ‚Superantiferromagnetismus‘ vermutet wird. Es ist uns gelungen kolloidal polykristalline Proben zu synthetisieren, die genügend Stoffmenge für Untersuchungen zur magnetischen Ordnung auf dem kolloidalen Gitter mittels magnetischer Neutronenstreuung enthalten.

Thermodynamik von Grenzflächen

Ziel ist die experimentelle Untersuchung chemo-elastischer Eigenschaften feinskaliger Mikrostrukturen, um aus den Ergebnissen lokale Eigenschaften von Oberflächen und inneren Grenzflächen zu bestimmen. Dazu

führen wir Messungen an nanokristallinen Festkörpern, d.h. Polykristallen mit einer Kristallitgröße von wenigen Nanometern (nm), und an isolierten Nanometer-Teilchen durch. Beginnend mit Palladium-Wasserstoff-Legierungen als Modellsystem soll der vollständige Satz thermodynamischer Kenngrößen für die Korngrenzen ermittelt werden. Zusammen mit den erarbeiteten Modellen für das simultane chemische und elastische Gleichgewicht werden die Ergebnisse quantitative Vorhersagen für Phasendiagramme nanoskaliger und damit 'grenzflächenkontrollierter' Systeme zulassen. Diese Fähigkeit wird im Zuge zunehmender Integration in Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik an Wichtigkeit gewinnen; sie ist bereits jetzt von Interesse im Zusammenhang mit der Verbesserung der Eigenschaften von nanokristallinen Metallhydriden für die Wasserstoffspeicherung.

Als Bedingung für das Kräftegleichgewicht zwischen den Grenzflächen und den Volumenphasen konnten wir eine verallgemeinerte Kapillargleichung für Festkörper herleiten, die - analog zur Young-Laplace-Gleichung für den Druck in fluiden Tröpfchen - einen Volumenmittelwert des mechanischen Spannungstensors zu einem Integral über den Tensor der elastischen Flächenspannung auf der gesamten Grenzfläche in Beziehung setzt. Durch Kombination unserer Kapillargleichung mit experimentellen Daten konnten wir erstmals experimentelle Werte für elastische Flächenspannungen von Korngrenzen bestimmen.

Im Gegensatz zum Verhalten der Volumenphasen hat man bei der Dehnung an inneren Grenzflächen endliche Sprünge des Verschiebungsvektors zu berücksichtigen. Daraus resultiert eine komplexe Kinematik und eine Reihe von lokalen Gleichgewichtsbeziehungen, die wir erstmals vollständig beschrieben haben. Insbesondere ergibt sich dabei als ein Freiheitsgrad die Dilatation der Grenzfläche, ein Sprung des Verschiebungsvektors entlang der Normalen, für den wir auch im Experiment erste Zahlenwerte bestimmen konnten. Durch Messungen an nanokristallinen Palladium-Wasserstoff-Mischkristallen haben wir nachgewiesen, dass die grenzflächeninduzierten Spannungen im Volumen entscheidend von der Legierungszusammensetzung an den Korngrenzen bestimmt werden, wobei im Kristallgitter Drücke im Bereich von GPa erreicht werden, und dass in der Folge die Zusammensetzung des Kristallgitters nanokristalliner Materialien im thermodynamischen Gleichgewicht bei kontrolliertem chemischen Potential erheblich vom Wert im grobkristallinen Material abweicht. Insbesondere im Zusammenhang mit der Vorhersage von Phasengleichgewichten und Phasendiagrammen von Metallhydriden für die Wasserstoffspeicherung ist von Bedeutung, dass sich die Phasengrenzlinien der Mischungslücke bei abnehmender Kristallitgröße erheblich verschieben können.

Zur Untersuchung der Größenabhängigkeit reversibler Phasenumwandlungen in nanokristallinen Materialien wurden feste Dispersionen aus nanoskaligen Pb-Kristalliten in polykristalliner Al-Matrix alternativ durch Kugelmahlen und durch rasches Abschrecken synthetisiert. An diesem Material wurde der Schmelz- und Erstarrungsprozess als experimentelles Modell für reversible Phasenumwandlungen betrachtet. Durch geeignete Wahl der Zusammensetzung und der Prozessparameter konnten Pb-Partikel gleicher Größe mit beiden Verfahren hergestellt werden. Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen haben ergeben, dass sich die so erhaltenen Partikel nur durch die Topologie ihrer Grenzfläche mit der Al-Matrix nachweisbar unterscheiden: die durch Kugelmahlen hergestellten Proben enthalten sphäroidische Pb-Ausscheidungen während ein großer Volumenanteil der Pb-Partikel in dem rasch erstarrten Material facettiert vorliegt. Hinsichtlich der Phasenumwandlungscharakteristik unterscheiden sich die Materialien jedoch drastisch. Die sphäroidischen Pb-Partikel schmelzen bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes für das ausgedehnte Material und ihre spezifische Schmelzenthalpie verschwindet bei einer endlichen Partikelgröße. Dieses überraschende Ergebnis deutet auf eine auch qualitative Änderung des Phasenumwandlungsmechanismus bei sehr geringer Systemgröße hin und ist auch in bezug auf die thermische Stabilität nanoskaliger Strukturen von großer Bedeutung. Im Gegensatz zu den Ergebnissen an kugelmahlenen Proben schmelzen die facettierten Pb-Nanokristalle reversibel bei Temperaturen deutlich oberhalb der Schmelztemperatur für das ausgedehnte Material. Hier stabilisiert offenbar die durch die Minimierung der gesamten freien Grenzflächenenergie bestimmte Topologie der Grenzfläche den kristallinen Zustand des Materials.

Betrachtet man in Weiterführung der Arbeiten zur Größenabhängigkeit reversibler Phasenumwandlungen neben reinen einkomponentigen Systemen auch binäre Legierungen, so ergeben sich durch den Freiheitsgrad der chemischen Zusammensetzung und durch das notwendige Auftreten partikelinterner Phasengrenzen zusätzliche Beiträge zu den größenabhängigen thermochemischen Gleichgewichten. Schon diese ersten Ergebnisse zeigen, dass für eine gezielte Entwicklung nanoskaliger, mehrkomponentiger Materialien die Legierungsthermodynamik in Abhängigkeit von der Korn- oder Partikelgröße neu untersucht werden muss. Dieses für zukünftige Anwendungen nanokristalliner Materialien entscheidende - und in der Literatur bislang nahezu unbearbeitete Thema wird durch eine Kombination experimenteller Synthesetechniken und Analysemethoden sowie dazu paralleler Entwicklung neuer theoretischer Modellbeschreibungen intensiv verfolgt.

Nanoskalige Strukturen aus nichtkristallinen Materialien

Makroskopisch ausgedehnte und zugleich feinskalige Strukturen mit Kristallitgrößen im Nanometerbereich können - abhängig von dem jeweiligen Material - durch zweistufige Prozesse, z.B. durch Edalgaskondensa-

tion und nachfolgendes Druckkompaktieren oder durch einen einstufigen Kristallisationsprozess amorpher Präkursoren synthetisiert werden. Diese letztgenannte Option bietet die attraktive Möglichkeit, mehrphasige in-situ Kompositmaterialien herzustellen, welche entweder vollständig nanokristallin oder als nanokristalline Dispersion in einer amorphen Matrix vorliegen.

Das Ziel der hier beschriebenen Arbeiten ist die experimentelle Untersuchung der Keimbildungs- und Kristallwachtumsvorgänge in amorphen metallischen Präkursoren, welche zu einer partiellen Nanokristallisation neigen, um den Mechanismus der Strukturentstehung zu charakterisieren. Beginnend an den Aluminiumreichen Modellsystemen Al-Sm und Al-Y-Fe wenden wir dazu eine große Anzahl sich ergänzender Mess- und Synthesemethoden an.

Die Ergebnisse der bisherigen Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen: Modifikation des Synthesewegs als auch modulationskalorimetrische Messungen zur Separierung von gleichzeitig ablaufenden reversiblen und irreversiblen Phasentransformationen zeigen, dass ein heterogener Keimbildungsmechanismus während des Abschreckprozesses verantwortlich ist für die Entstehung der hohen Anzahldichten nanokristalliner Ausscheidungen. Aufbauend auf diesem wichtigen Ergebnis wurde für ein Modellsystem gezeigt, dass die sensible kinetische Balance, welche effektiv zur Trennung von Nukleation und Wachstum führt, zu einer gezielten Modifikation der nanoskaligen Mikrostruktur benutzt werden kann.

In weiterführenden Untersuchungen wurden die frühen Stadien der Nanokristallisation erstmalig isotherm mittels eines hochsensitiven Mikrokalorimeters zeitlich verfolgt. Zudem wurden erste Nanokristall-Größenverteilungen mittels quantitativer TEM-Experimente an derartig vorbehandelten Proben ermittelt, um die kalorimetrisch erhaltenen Resultate zur Gesamtkinetik mit der Entwicklung der lokalen Mikrostruktur vergleichen zu können. Erste Ergebnisse hinsichtlich des Vergleichs der experimentellen Größenverteilungsfunktionen mit theoretisch berechneten Kurven zeigen, dass ein heterogener Keimbildungsmechanismus mit den experimentellen Ergebnissen übereinstimmt.

Erste Ergebnisse zur gradientenkontrollierten Phasenevolution konnten an partiell nanokristallinen Aluminiumreichen in-situ Kompositen erzielt werden. Hier wurden unterschiedlich steile Konzentrationsgradienten an den Nanokristall/Glas-Grenzflächen durch Anlassbehandlungen bei niedrigen Temperaturen eingestellt. Nachfolgende Untersuchungen der Phasenselektionssequenz haben gezeigt, dass sich eine zusätzliche und bislang unbekannte metastabile intermetallische Phase in einem eng begrenzten Intervall der Anlassedauer und somit in einem eng begrenzten Intervall der Gradientensteilheit bildet. Dieses Ergebnis bestätigt erstmalig das zugrundeliegende theoretische Konzept auf der Grundlage experimenteller Daten.

Mechanische Eigenschaften von nanoskaligen extrem stark plastisch verformten Materialien

Obwohl Stahl bei weitem das wichtigste Gebrauchsmetall ist, blieb der Mechanismus der Nanostrukturbildung und Karbidauflösung in perlitischem Stahl durch extreme plastische Verformung bis heute weitgehend unverstanden und wird insbesondere für den Rad-Schiene-Kontakt für den ICE-Hochgeschwindigkeitsverkehr kontrovers diskutiert. Wegen der unzureichenden Systematik und den Untersuchungen an wenigen ausgewählten Proben, wurden alternativ Proben identischer Zusammensetzung durch „extreme plastische Verformung nach der Bridgeman-Methode“ hergestellt. Frühere Untersuchungen der Arbeitsgruppe haben gezeigt, dass mit zunehmendem Grad der Scherung eine Verfeinerung der Struktur des krz-Eisens bis in den Bereich von etwa 10 – 20 nm bei einer Zunahme der Härte auf 12 – 14 GPa erfolgte. Weiterhin wird die Struktur homogenisiert, d.h. die Orientierungsverteilung der nanokristallinen Fe-Kristalle wird „random“ und die Fe₃C-Karbide werden aufgelöst. Die erhaltene Mikrostruktur ist mit der Mikrostruktur der nanokristallinen Schichten auf den Eisenbahnschienen identisch.

Dazu sind weitere Experimente geplant mit dem Ziel, durch hochauflösende Verfahren (TEM, FIM, Synchrotronstrahlung, Mößbauerspektroskopie) Information über die Strukturbildung auf der Nanometer-Skala zu erhalten. Vergleichende Rechnungen zu dem Einfluss von Versetzungen, Gleitmechanismen und Versetzungsbildung an Korngrenzen geben weiteren Einblick in die grundlegenden Mechanismen der extremen plastischen Verformung. Weitere Arbeiten zur thermodynamischen Stabilität dieser Nicht-Gleichgewichtssysteme sollen Aufschluss über den unterschiedlichen Einfluss der Teilchengrößeneffekte, elastischer Verzerrungen und dem chemischen Ungleichgewicht geben.

Um den Beginn der Karbidauflösung untersuchen zu können, wurden die Proben aus perlitischem Stahl durch „extreme plastische Verformung nach der „Bridgeman-Methode“ mit einem Grad der Scherung $\gamma = 60$ (N=1) hergestellt.

Untersuchungen von verformten Proben mittels TEM zeigten drastische Veränderungen der ursprünglich perlitischen Struktur. In den ferritischen Bereichen entstand eine zelluläre Struktur, dagegen erfolgte eine Verfeinerung der Mikrostruktur des Fe₃C-Karbid bis in den Bereich von etwa 5-10 nm. Dieses Ergebnis deutet auf eine hohe Versetzungs-Aktivität im Karbid und widerspricht den aus der Literatur bekannten Mei-

nungen, dass die Versetzungsdichte im Ferrit immer höher sein sollte, als die im Zementit. Das Mößbauerspektrum des verformten Stahles ist im Vergleich zum unverformten perlitischen Stahl deutlich verschieden. Das Ergebnis entspricht immer noch den Parametern von Fe_3C Karbid und ist auf eine ungleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffes im Karbid zurückzuführen.

Schon diese ersten Ergebnisse zeigen, dass die Kenntnisse über Verformungsmechanismen des Fe_3C Karbids nur rudimentär sind. Diese Mechanismen sind für das Verständnis der Nanostrukturbildung und der Auflösung der Karbide während der plastischen Verformung sehr wichtig. Die Experimente unserer Gruppe erlauben uns ein gänzlich neues Modell der Zementitauflösung während der extremen plastischen Deformation zu präsentieren. Unsere Ergebnisse zeigten deutlich, dass der Kohlenstoffabfluss aus dem Kristallgitter des Zementits in das benachbarte nanokristalline Alpha-Eisen eine Ursache der Zementitauflösung während extremer plastischer Verformung darstellt.

Weitere Untersuchungen der Struktur des Zementits mittels HRTEM sollen nunmehr erklären, welche Übergangsphasen sich während der Auflösung des Zementits bilden. Erste Ergebnisse deuten an, dass sich amorphe Bereiche in den Karbiden ausbilden – ein deutlicher Hinweis darauf, wie weit sich der thermodynamische Zustand dieser Nano-Composites vom Gleichgewicht wegbewegt hat.

Photonische Kristalle

In den Jahren 2003 und 2004 konnten wir zeigen, dass mittels der Technik der holographischen Lithographie dreidimensionale Photolacktemplete hergestellt werden können, die nach Infiltration mit Silizium eine vollständige dreidimensionale photonische Bandlücke aufweisen. Es handelt sich um eine Struktur mit fcc Translationssymmetrie (aufbauend auf unseren vorherigen Arbeiten) und rhomboedrischer Kristallsymmetrie, die dem berühmten „Yablonovit“ ähnelt. Dieses Ergebnis betrachten wir als einen Durchbruch, weil bislang unklar war, ob in der experimentell attraktiven so genannten „umbrella“ Geometrie (im Gegensatz zur so genannten „two-planes“ Geometrie) überhaupt vollständige photonische Bandlücken erzielbar sind. Aktuell arbeiten wir daran, entsprechende Templete mit 532 nm (und nicht wie früher bei 355 nm) Belichtungswellenlänge herzustellen. Der diesbezügliche neue Aufbau wurde in 2003 bereits konzipiert und vorbereitet. So sollten die photonischen Bandlücken in den Spektralbereich der Telekommunikation gebracht werden können.

Mit der Technik des direkten Schreibens dreidimensionaler Nanostrukturen mittels Femtosekunden-Laserimpulsen wurden so genannte „woodpile“ Strukturen und auch erstmals international so genannte „slanted pore“ Strukturen hergestellt. Die Photolacktemplete wurden mit verschiedenen Methoden charakterisiert und mit der Theorie verglichen. Hierbei zeigte sich eine ausgezeichnete optische Qualität. Dies ist eine wichtige Grundvoraussetzung für die nachfolgende Infiltration mit hochbrechenden Dielektrika oder mit Metallen. In enger Zusammenarbeit mit der Gruppe von Prof. G. Ozin von der University Toronto haben wir erstmals diese Templete mittels chemischer Dampfphasenepitaxie (CVD) in Silizium repliziert. Parallel zu dieser laufenden Kooperation haben wir begonnen, eine Kopie der SiO_2 CVD Anlage in Karlsruhe aufzubauen. Sobald diese Anlage läuft, wollen wir auch die Silizium CVD in Karlsruhe aufbauen. Diese Technik kann ebenso für Templete eingesetzt werden, die über die holographische Lithographie erstellt werden.

Normale Photonische Kristalle bestehen aus einer periodischen Anordnung eines Materials mit fester (also frequenzunabhängiger) Brechzahl. In metallischen Strukturen kann die Oberflächenplasmonresonanz zu einer interessanten und ungewöhnlichen Doppelresonanzsituation führen. An derartigen Strukturen (Kooperation mit der Gruppe von Jürgen Kuhl am MPI für Festkörperforschung in Stuttgart) haben wir erstmals die „photonische Wellenfunktion“ mittels optischer Nahfeldmikroskopie und –spektroskopie ausgemessen und mit der Theorie verglichen (Kooperation mit der Gruppe von Kurt Busch, CREOL Florida). Wir finden ein reiches Verhalten, das aus einem Wechselspiel der frequenzabhängigen Phase des Plasmons und einer Mischung von lokalisierten und delokalisierten Zuständen resultiert.

Weiterhin haben wir - einer Anregung von Costas Soukoulis (Iowa State) folgend - Kristalle aus metallischen „split ring resonators“ mittels Elektronenstrahlithographie hergestellt und deren optische Eigenschaften untersucht. Diese Spektren wurden mit der Theorie verglichen. Wir interpretieren die Ergebnisse als Auftreten einer Resonanz, die einem LC-Schwingkreis ähnlich ist und somit zu einer magnetischen Antwort in der Nähe des optischen Spektralbereichs führen kann. Im Zusammenhang mit einer dielektrischen Resonanz mit negativer Permittivität kann so eventuell ein „Metamaterial“ mit negativer Brechzahl im optischen Spektralbereich erreicht werden.

Schließlich konnten zwei optische parametrische Verstärker in Betrieb genommen werden. Hiermit wurden erste Vorexperimente zur Nichtlinearen Optik (Erzeugung der dritten Harmonischen) an den am INT hergestellten Photolack-Kristallen und an Inversen Opalen aus TiO_2 (Zusammenarbeit mit der Gruppe von Geoffrey Ozin, University of Toronto) durchgeführt. Ziel der aktuell laufenden Arbeiten ist es, erstmals Effekte experimentell zu demonstrieren, die auf der niedrigen Gruppengeschwindigkeit an den photonischen Ban-

dextrema basieren. Theoretisch erwartet man eine (erhebliche) Verstärkung der effektiven optischen nichtlinearen Koeffizienten.

Zuverlässigkeit nanoskaliger Werkstoffe

Das Dual Beam REM-FIB Mikroskop ist ein ideales Werkzeug zur Herstellung und Charakterisierung von Nanostrukturen. Der Ionenstrahl erlaubt ein präzises Schneiden, sowie die lokale Abscheidung von Materialien auf der Probenoberfläche im Nanometerbereich. Der Elektronenstrahl erlaubt eine Abbildung der Probenoberfläche mit sehr hoher Auflösung von ca. einem Nanometer. Durch Kombination beider Untersuchungsmethoden ist die vollständige dreidimensionale Charakterisierung von Nanostrukturen möglich. Für eine effizientere Nutzung des Geräts, z.B. für TEM-Präparation, ist eine Erweiterung mit Mikromanipulatoren vorgesehen.

Mit dem Nanoindenter der Firma MTS sind, dank einer besonderen Ausstattung mit dem sogenannten DCM-Modul, Verformungsuntersuchungen mit Kraft- und Verschiebungsauflösung im nN- bzw. Å-Bereich möglich, die insbesondere für Schichtdicken von wenigen nm oder zur Untersuchung besonders weicher Materialien von Bedeutung sind. Solche Untersuchungen können auch dynamisch mit Frequenzen bis zu 300 Hz durchgeführt werden. Darüber hinaus gestattet ein Piezo-getriebener Probenstisch die Abbildung der Oberfläche und eine nanometergenaue Positionierung von Eindrücken.

Prozesstechnik nanoskaliger Werkstoffe

Die Qualität von pulvertechnologischen Bauteilen wird entscheidend durch die Ausgangspulver bestimmt. Dies gilt auch für das Spritzgießen von Bauteilen aus Keramik. Deshalb soll das Pulverspritzgießen mit keramischen Nanopulvern (NanoCIM) entwickelt werden. Dazu werden die wissenschaftlichen Grundlagen zur Herstellung von PIM-Formmassen (Feedstocks) mit uni- oder mehrmodaler Partikelverteilung entwickelt, d.h. mindestens eine Komponente besteht aus Nanopulvern mit Partikelgrößen $< 100\text{nm}$, wodurch eine Verbesserung der Abformqualität im Sinne höherer Oberflächengüten, präziserer Strukturdetails, feinerer Gefüge und kürzerer Sinterzeiten erzielt werden soll. Die labormäßige Herstellung von Nanopulver gefüllten Feedstocks unter Verwendung selbst entwickelter Bindersysteme und extern beschaffter Zirkonoxidpulver und maximalem Pulverfüllgrad von 50 Vol% ist bereits gelungen. Die Ergebnisse an den Teilprojekten „Formmassen“ und „Mikropulverspritzgießen“ des SFB 499 fließen in das Vorhaben mit ein. Das ND-Pulverspritzgießen (Heißgießen) soll als Verfahren zur wirtschaftlichen Serienfertigung geführt werden. Dazu gehört die Etablierung kommerzieller keramischer Nanopulver in ND-Spritzgießmassen und das Aufzeigen des Potenzials von Nanofeedstocks zur Abformung von Mikrobauteilen. Mit sprühpyrolysiertem (Degussa AG) und laserverdampftem (Universität Jena) ZrO_2 -Pulver konnten Feedstocks mit Feststoffgehalten von bis zu 45 Vol.% hergestellt und zu mikrostrukturierten Bauteilen verarbeitet werden.

Polymerbasierten Kompositmaterialien, welche anorganische oder organische nanoskalige Partikel enthalten, wird ein hohes Anwendungspotential in der Mikrosystemtechnik vorausgesagt, da bereits geringe Anteile der nanoskaligen Dotierstoffe die physikalischen Eigenschaften, z.B. optische, thermomechanische und elektrische, der polymeren Matrix signifikant verändern können. Es wurde eine Prozesskette Dispersion von Nanopartikeln in polymeren Reaktionsharzen, UV-Polymerisation, Granulierung, Herstellung von mikrostrukturierten Bauteilen mittels Spritzgießen sowie begleitende chemisch-physikalische Charakterisierung entwickelt. Während nanoskalige Aerosile eine Brechungsindexabsenkung von PMMA bewirkten, erfolgte eine Brechungsindexanhebung durch nanoskaliges Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 und durch organische elektronenreiche Verbindungen. Eine erste erfolgreiche Compoundierung von Nanopartikeln in PMMA gelang via Extrusion.

Ein viel versprechender Ansatz zur Synthese und Verarbeitung nanoskaliger Ferroelektrika ist die Herstellung von $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ -Dickschichten (BST) mittels Siebdruck. Dem stehen derzeit die zu hohen Verluste der polykristallinen Dickschichten im Mikrowellenbereich entgegen. Es soll über das Verständnis der Gefüge-Eigenschaftsbeziehungen eine Prozesstechnologie entwickelt werden, die den steuerbaren Mikrowellendielektrika aus polykristallinen Dickschichten zum Durchbruch verhilft. Es wurden von undotierten und Fe- bzw. Ta-dotierten $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ -Pulver (Primärteilchengröße 30 - 50 nm) hergestellt. Eine Prozessroute zur Herstellung BST-Dickschichten wurde entwickelt. Durch Variation der Korngröße wurde dessen Einfluss auf die dielektrischen Eigenschaften untersucht. Dichte undotierte BST-Dickschichten wurden mittels Mikrowellensintern hergestellt.

Bei der Erzeugung von Metall/Nanopartikel-Kompositen durch elektrochemische Mitabscheidung werden durch die erzielbare Metallmatrix-Dispersion die Eigenschaften der Nano-Keramikpulver und Elektrolyt-Additive bestimmt. Die Agglomerationsneigung nanoskaliger Pulver in Metallelektrolyten und Unvollständigkeit verfügbarer Theorien der Dispersionsabscheidung bestätigen die wissenschaftliche Relevanz der Arbeiten. Der Einbau von Einzelpartikeln und Agglomeraten in Nickel wurde nachgewiesen.

Im Rahmen der Arbeiten über den Einfluss von Partikelgrößenverteilung und Sedimentationsverhalten auf die elektrophoretische Abscheidung (EPD) feinskaliger keramischer Suspensionen wurden erfolgreiche Versuche zur sedimentationsunterstützten EPD, zur Verbesserung der Oberflächenqualität durch nanoskalige Suspensionen durchgeführt sowie eine EPD Zentrifuge aufgebaut und in Betrieb genommen.

Technikfolgenabschätzung

Technologiefolgenabschätzung zur Nanotechnologie

Eine Teilfrage bei der Anwendung von Nanotechnologie im Bereich der Materialien und Werkstoffe und damit verbundenen Verfahrenstechniken ist die nach den von nanoskopischen Partikeln ausgehenden Gesundheits- und Umweltrisiken. Diese sind ins Zentrum der öffentlichen Debatte über die Risiken der Nanotechnologie gerückt. Vor diesem Hintergrund wurde ein interdisziplinärer Diskurs von Forschern aus den Disziplinen Materialwissenschaft, Toxikologie und Technikfolgenabschätzung initiiert und gestaltet, um dabei relevante Forschungsfragen zu diesem Thema zu identifizieren. Dieser soll in den kommenden Jahren - mit wechselnden Schwerpunkten im Detail - fortgesetzt, durch Kontinuität etabliert und noch stärker öffentlich gemacht werden.

Zu den Themen ‚Nachhaltigkeitseffekte von Nanotechnologie‘, ‚Operationalisierung von Definitionen von Nanotechnologie‘ sowie ‚Übertragung des Roadmapping-Ansatzes als Bestandteil der TA emergenter Techniken‘ wurden erste konzeptionelle Ansätze entwickelt, diskutiert und veröffentlicht. Eine Übersicht findet sich im von der Arbeitsgruppe gestalteten Schwerpunktheft Nanotechnologie (2/2004) der Zeitschrift „Technikfolgenabschätzung - Theorie und Praxis“, dessen Veröffentlichung auch erhebliche positive Wirkungen für die Außendarstellung der Aktivitäten hatte.

Arbeitsprogramm für 2005

Das Arbeitsprogramm gliedert sich in folgende Vorhaben:

- Nanopartikel, Nanocluster und biomolekulare Strukturen
- Nanoskalige Schichtsysteme und Oberflächen
- Nanostrukturierte Festkörper
- Nanomechanik
- Prozesstechnik nanoskaliger Werkstoffe
- Technikfolgenabschätzung

Beteiligte Institute und wiss.-techn. Hauptabteilungen

INT, IHM, ITC-WGT, ITC-CPV, IMF I, IMF II, IMF III, ITG, ITAS

Zusammenarbeit mit Hochschulen und wissenschaftlichen Institutionen

national

Universitäten Bayreuth, FU Berlin, Bonn, TU Chemnitz, TU Clausthal, TU Darmstadt, Erlangen, Freiberg, Freiburg, Greifswald, Universitätsklinikum Heidelberg, Jena, Kaiserslautern, Karlsruhe, Kassel, Konstanz, Potsdam Saarbrücken, Stuttgart, Ulm

DLR Köln, Europäische Akademie Bad Neuenahr-Ahrweiler, European Media Laboratory (EML) Heidelberg, FGK Forschungsinstitut für anorganische Werkstoffe- Glas/Keramik GmbH Höhr-Grenzhausen, Forschungszentrum Jülich, GKSS Forschungszentrum Geesthacht, GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), Fraunhofer Institut IFAM Bremen, Fraunhofer-Institut ITEM, Fraunhofer Institut für zerstörungsfreie Prüfverfahren Saarbrücken, Hahn-Meitner-Institut Berlin, Institut für Molekulare Biotechnologie Jena, Klinik f. Tumorbiologie Freiburg, MDC Berlin-Buch, MPI für Festkörperforschung Stuttgart, MPI f. Kolloid- und Grenzflächenforschung Berlin, MPI für Mikrostrukturphysik Halle, MPI für Metallforschung Stuttgart, Zentrum für Solar- und Wasserstoff-Forschung Ulm

international

Universitäten Alberta (Canada), Bern, California (Davis), Cambridge (MA), Chisinau (Moldau), City University of New York, Colorado State University (Fort Collins), Columbia University (NY), South Carolina (Columbia), Johns Hopkins University (Baltimore), TU Graz, Illinois (Urbana-Champaign, Iowa), Leeds, Linköping (SWE), Marseille, Maryland, M.I.T. Cambridge (MA), Napier University (Edinburgh), Nizhny Novgorod

(Russland), Northwestern University (Chicago), Oxford, Osaka, Ruen (Frankreich), Sao Paulo, JRC-IPTS Sevilla (ESP), Sheffield (GB), Sherbrooke (Canada), Toronto, Ufa State Aircraft Technical University (Ukraine), Utrecht (NL), Wisconsin (Madison) ETH Zürich (Schweiz)

Argonne National Laboratories, Center of Advanced Materials and Microdevices Baton Rouge (USA), Centre of Expertise Life Sciences (CEL) (Niederlande), EMPA Dübendorf (Schweiz), EMPA St. Gallen (Schweiz), Gifu Prefectural Institute for Ceramics Research (Japan) Institut for Energiteknik, Kjeller, Norway, LANL Los Alamos (USA), National Institute for Materials Science, Tsukuba, National Institute of Standards and Technology, Paul-Scherrer-Institut Villigen, Rensselaer Polytechnic Institute, Roumanian Academy Bucharest, Savannah River Technology Center, South Asia Int. Institute, Hyderabad, Ioffe Physico-Technical Institute (St. Petersburg), Nuclear Physics Institute (St. Petersburg), Indian Institute of Technology Kanpur (IITK), Ufa State Aviation Technical University (Ufa, Russland), USGS Boulder CO (USA)

DFG- Förderung

(SFB, DFG- Forschungszentren, Schwerpunktprogramme, Graduiertenkollegs, Forschergruppen)

DFG-Vorhaben "Transport von wechselwirkenden Elektronen in Quanten-Hall Systemen"; DFG-Vorhaben "Multifraktalität und Skalenverhalten an Quanten-Hall-Übergängen in normalen und supraleitenden Systemen"; DFG-Projekt "Identifizierung des molekularen Targets bei der Apoptoseinduktion durch Alkylphosphocholine"; DFG-Projekt "Contact fatigue of nanostructured metals using nanoindentation methods"

DFG-Projekt „Ferrofluide“; DFG-Schwerpunktprogramm „Phasenumwandlungen in mehrkomponentigen Schmelzen“; DFG-Forschungszentrum „Center for Functional Nanostructures“

HGF Hochschul-Helmholtz-Nachwuchsgruppe „Nanokristalline Systeme mit reduzierter Dimensionalität“

SFB 499 Entwicklung, Produktion und Qualitätssicherung urgeformter Mikrobauteile aus metallischen und keramischen Werkstoffen

Nationale öffentliche Förderung (BMBF, Landesförderung, etc.)

Kompetenznetz „Funktionelle Nanostrukturen“ Baden-Württemberg; BMBF-Projekt Sandwich; BMBF-Verbundnetzwerk „O₂ Rednet“; BMBF-Verbundnetzwerk „Dye Solar Cells“

EU- Projekte

NoE FRONTIERS, IP StorHy, NanoRoadSME, IMPART

Wichtige Unternehmenskooperationen

national

DaimlerChrysler AG Stuttgart, DECHEMA, Degussa AG, Dorfner Firmengruppe, Merck KGaA, Sulzer-Metaplas Ionon Bergisch-Gladbach, TZO GmbH Rheinbreitbach

international

Plansee Aktiengesellschaft Reutte (AUT), Bodycote Shu Coatings LTD Sheffield (GB), Volvo Göteborg (SWE), Metatron Sofia (BUL), Hydra Clarkson International Ltd Sheffield (GB), Vifor AG St. Gallen (SUI), Intel Corp. (USA)

Sonstige Kooperationen und Förderungen

B.-W. Landesstiftung, Bundesinstitut für Risikobewertung BfR, US-Naval-Research-Project DORINT (Damage Resistant and Failure Resistant Nanostructures and Interfacial Materials, US Dept. of Energy, Mat.Sci.Contract W31-109-E-38,

Strategische Kooperation mit SKZ Süddeutsches Kunststoff-Zentrum, Würzburg,

Research Grant of the German-Israeli Foundation for Scientific Research & Development, Young Scientists' Programme, "Metallized Nanoring Structures by Biomolecular Templating"

mehrere Stipendiaten der AvH-Stiftung