

DISSERTATION

zur Erlangung des Doktorgrades im Fachbereich
Chemie der Universität Hamburg

Untersuchungen zum
Ladungstransport in Monolagen von
Cobalt-Platin-Nanopartikeln

vorgelegt von
DENIS GRESHNYKH

Hamburg, Oktober 2008

Betreuender Gutachter: Herr Prof. Dr. Horst Weller
Zweiter Gutachter: Herr Prof. Dr. Christian Klinke

„Ich glaube, man darf nicht unterschätzen, dass Nanotechnologie enorm viel Spaß macht. Das Gleichgewicht zwischen Experimentieren und dem Generieren von Erklärungen aus dem Schatz der schon zur Verfügung stehenden Theorien ist gerade richtig.“

ALFRED NORDMANN

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	7
1 Einleitung	9
2 Theoretische Grundlagen	13
2.1 Organometallische Synthese von Nanopartikeln	13
2.1.1 Nukleations- und Wachstumsmechanismus	13
2.2 Elektrische Eigenschaften metallischer Nanopartikel	15
2.2.1 Coulomb-Blockade	15
2.2.2 Transport in Nanopartikelanordnungen	19
2.2.3 Konventionelle Theorie	22
2.2.4 Transportmodelle für ungeordnete Halbleiter	23
2.2.5 Middelton-Wingreen-Modell	24
2.2.6 Neugebauer-Webb-Modell	25
2.2.7 Abeles-Modell	27
3 Materialien und verwendete Methoden	29
3.1 Synthese von Cobalt-Platin-Nanokristallen	29
3.2 Ausbildung von Nanopartikel-Schichten	30
3.2.1 Langmuir-Blodgett-Methode	31
3.3 Ligandenaustausch	35
3.4 Elektronenstrahlolithografie	36
3.5 Charakterisierungsverfahren	37
3.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie	37
3.5.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie	37
3.5.3 Thermogravimetrie	38
3.5.4 Rasterelektronenmikroskopie	38
3.5.5 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall	39
3.5.6 Rasterkraftmikroskopie	40
3.5.7 Rasteroberflächenpotentialmikroskopie	45
3.5.8 Elektrische Messungen	48
3.6 Probendesign	51
4 Berechnungen	53
4.1 Finite-Elemente-Methode	53
4.2 Berechnung der geometrischen Kapazität	55
4.3 Bestimmung der lateralen Auflösung der Oberflächenpotentialmessungen	59

5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion	63
5.1 Synthese und Charakterisierung der Cobalt-Platin-Nanopartikel	63
5.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie	63
5.1.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie	66
5.2 Charakterisierung der Nanopartikelfilme	67
5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie	67
5.2.2 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall	69
5.3 Elektrische Messungen	70
5.3.1 Elektrische Messungen für variablen Partikelabstand	89
5.3.2 Elektrische Messungen im magnetischen Feld	90
5.4 Thermische Behandlung der Nanopartikelfilme	90
5.4.1 Rasterelektronenmikroskopie	91
5.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie	94
5.4.3 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall	94
5.4.4 Thermogravimetrie	95
5.4.5 Elektrische Charakterisierung	96
5.5 Rasteroberflächenpotentialmessungen	98
6 Zusammenfassung	107
7 Summary	109
Literaturverzeichnis	111
Verwendete Gefahrstoffe	117
Danksagung	121
Lebenslauf	123
Erklärung	125

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
Aufl.	Auflösung
CCD	Charge Coupled Device
DEG	Diethylenglycol
DESY	Deutsches Elektronen-Synchrotron
DWBA	Distorted Wave Born Approximation
EDX	Energy Dispersive X-Ray Analysis (energiedispersive Röntgenmikrobereichsanalyse)
FEM	Finite-Elemente-Methode
FFT	Fast Fourier Transform (schnelle Fourier-Transformation)
GISAXS	Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering (Röntgenstreuung unter streifendem Einfall)
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
HLRN	Norddeutscher Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy (hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie)
LB	Langmuir-Blodgett
n. z.	nicht zugänglich
PMMA	Polymethylmethacrylat
PTFE	Polytetrafluorethylen
SEM	Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie)
SFM	Scanning Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
SPM	Scanning Probe Microscopy (Rastersondenmikroskopie)
SSPI	Scanning Surface Potential Imaging (Rasteroberflächenpotentialmikroskopie)
STM	Scanning Tunneling Microscopy (Rastertunnelmikroskopie)
Tab.	Tabelle
TEM	Transmission Electron Microscopy (Transmissionselektronenmikroskopie)
TG	Thermogravimetrie
VRH	Variable Range Hopping
XRD	X-Ray Diffraction (Röntgendiffraktometrie)

1 Einleitung

Die als Nanopartikel bekannten Substanzen sind Feststoffe in der Größenordnung von 1 bis 100 nm. Solche Strukturen enthalten ca. 10 bis 10^7 Atome. Die Nanostrukturen weisen physikalische und chemische Eigenschaften auf, die von den Eigenschaften der gleichen Substanz makroskopischer Größe bedingt durch folgende Faktoren abweichen [1, 2, 3, 4, 5, 6].

- relativ großes Verhältnis der Oberfläche zum Volumen
- relativ großes Verhältnis der Oberflächenenergie zur Gesamtenergie
- die Größe der Partikel kann kleiner als die de Broglie-Wellenlänge und die mittlere freie Weglänge der Elektronen werden
- die Elektronenwellenlänge der niedrigsten Zustände ist beschränkt und damit kleiner als die in gewöhnlichen Festkörpern
- die Partikelgröße kann in der Größenordnung der Phasengröße, z. B. der magnetischen Domänen liegen

Die Herstellungsverfahren der Nanopartikel können in zwei Kategorien unterteilt werden. Bei dem Top-Down-Ansatz werden makroskopische Strukturen soweit verändert, dass Nanostrukturen entstehen, z. B. durch die in der Halbleiterindustrie im industriellen Maßstab eingesetzte optische Lithographiemethoden oder Micro-Contact-Printing, durch Kratzen mit rasterkraftmikroskopischen Spitzen oder durch die Elektronenstrahlolithographie. Bei dem Bottom-Up-Ansatz werden die Nanopartikel aus Atomen gebildet, z. B. in einer chemischen Synthese oder die Strukturen werden mit einer STM-Spitze aus einzelnen Atomen zusammengesetzt.

Aktuelle und potentielle Einsatzgebiete für die Nanomaterialien [7, 8] finden sich in elektronischen Bauelementen [9] und als Beschichtungen, z. B. in magnetischen Speichermedien [10], in der Metrologie (als Standard für Strom, Widerstand, Temperatur) [9, 11] und in der Sensorik (Druck- und Gassensoren) [12, 13, 14]. Ferner können Nanopartikel

in der Medizin zur Diagnose [15] oder der gezielten Freisetzung von Wirkstoffen eingesetzt werden oder zur hyperthermischen Krebsbehandlung [16]. Darüberhinaus sind die Nanopartikel aufgrund einiger einstellbarer Eigenschaften und des großen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses als Katalysatoren interessant [16, 17]. Insbesondere wären hier die bimetallic Nanopartikel zu erwähnen [18], da sie zum einen häufig oxidationsunempfindlich sind und sich darüber hinaus die Selektivität und Aktivität des Katalysators durch die Zusammensetzung der Partikel einstellen lässt. So werden z. B. auf Cobalt-Platin-Legierungen basierende Katalysatoren in der Fischer-Tropsch-Synthese verwendet [19, 20]. Die magnetischen Eigenschaften der Cobalt-Platin-Nanopartikel erlauben diese z. B. nach der katalytischen Hydrierung bequem aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen und der Wiederverwendung zuzuführen [16]. Weiterhin eignen sich magnetische Nanopartikel zur Trennung von Biomolekülen [21]. Die möglichen Anwendungen von Nanopartikeln werden z. B. in den Referenzen [8] und [9] diskutiert.

Ähnlich wie gewöhnliche Festkörper aus Atomen oder Molekülen bestehen, können mesoskopische Materialien aus Nanopartikeln aufgebaut werden, mit dem Vorteil, dass die Eigenschaften über die einstellbare Größe und die Oberflächeneigenschaften der Partikel kontrolliert werden können. Diese neuartigen Substanzen sind als künstliche Feststoffe (artificial solids) bekannt [22, 23], weisen gegenüber den atomaren/molekularen Kristallen jedoch stets eine gewisse Größenverteilung auf. Die Entwicklung und der Einsatz dieser neuen Werkstoffe setzt ein fundiertes Verständnis der Eigenschaften dieser Materialien voraus.

Die elektrischen Eigenschaften von Kristallen werden wesentlich von drei Größen bestimmt [24]: von den Energieniveaus der Bausteine (z. B. Atome), der Kopplung der benachbarten Bausteine und der Symmetrie des Gitters bzw. des Supergitters [25]. Die aus Nanopartikeln zusammengesetzten Feststoffe erlauben diese Eigenschaften in gewissen Grenzen zu kontrollieren. Die Energieniveaus können über die Größe der Partikel verändert werden. Die Kopplung zwischen den Partikeln kann über die Liganden und den Partikelabstand eingestellt werden. Etwas schwieriger gestaltet sich die Kontrolle über die Gittersymmetrie. Die Supergittersymmetrie hängt sowohl vom Kern und den Liganden der Partikel als auch vom Lösungsmittel, aus dem der Superfeststoff abgeschieden wurde ab. Diese Supergitter stellen interessante Modellsysteme dar [23, 25], z. B. zur Aufklärung von größenabhängigen physikalischen Eigenschaften, zur Untersuchung der Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften von der Form und der Größe und zur Analyse der photo-physikalischen Vorgänge in eingeschränkten Strukturen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cobalt-Platin-Nanopartikel unterschiedlicher Größe chemisch (Bottom-Up) hergestellt und charakterisiert. Es wurden Partikelmonolagen abgeschieden und die Transporteigenschaften sowie das Verhalten der Filme bei thermischer Behandlung, untersucht.

2 Theoretische Grundlagen

Die als kolloidale Lösungen hergestellten Nanopartikel (Bottom-Up-Ansatz) bestehen gewöhnlich aus einem anorganischen Kern und einer organischen oder anorganischen Hülle (Kern-Schale-Partikel). Die Ligandenhülle verhindert die Ausbildung eines makroskopischen Festkörpers.

2.1 Organometallische Synthese von Nanopartikeln

Die organometallische Synthese erlaubt die Herstellung von kolloidalen Lösungen kristalliner Metall- oder Halbleiternanopartikel mit enger Größenverteilung. Dabei wird häufig die „Hot-Injection-Methode“ eingesetzt, bei der die Edukte vorgelegt werden und eine oder mehrere organometallische Komponenten in die heiße Lösung injiziert werden. Die Nanopartikel entstehen dabei durch die Thermolyse oder Reduktion der organometallischen Precursor in hochsiedenden Lösungsmitteln. Als Reduktionsmittel werden häufig Diole (z. B. Hexadecan-1,2-diol) eingesetzt. Die vorgelegten Stabilisatoren binden an die Partikeloberfläche und verhindern die Agglomeration bzw. schützen die Partikel vor Oxidation und beeinflussen die Partikelform durch bevorzugte Bindung an bestimmte Kristallgitterflächen, was zu anisotropem Partikelwachstum führen kann. Die Liganden können auch die magnetischen Eigenschaften der Partikel beeinflussen [26, 27, 28, 29]. Häufig werden zwei Stabilisatoren verwendet, um die Partikelgröße einstellen zu können. Die stärker an der Partikeloberfläche bindenden Liganden hemmen das Partikelwachstum, während die schwächer bindenden Liganden das Wachstum beschleunigen [30].

2.1.1 Nukleations- und Wachstumsmechanismus

Der Nukleations- und Wachstumsmechanismus bei der Synthese von metallischen Nanopartikeln kann nach dem LaMer-Modell [31] beschrieben werden. In der ersten Phase (vgl. Abbildung 2.1) werden die Metallionen reduziert. Die Reduktion führt zur Erhöhung der Konzentration der Metallatome (Monomere) bis die Sättigungskonzentration $c_{\text{sätt}}$ erreicht ist. Die weitere Erhöhung der Monomerkonzentration führt zur Übersättigung, bis eine

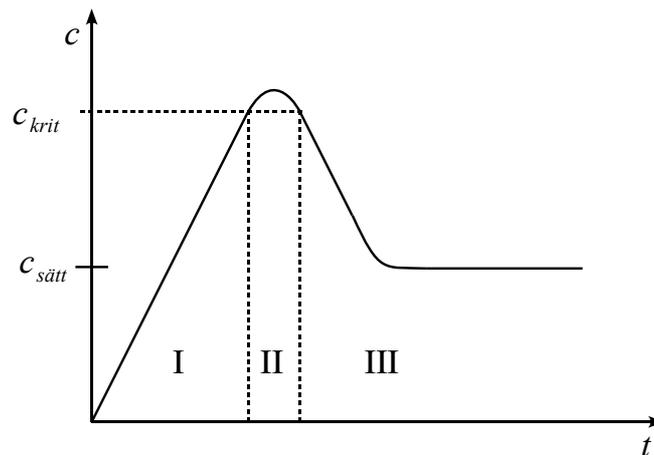


Abb. 2.1: Precursor-Konzentration aufgetragen gegen die Reaktionszeit nach LaMer mit den drei Phasen der Reaktion (Abbildung nach [31]).

kritische Konzentration c_{krit} erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt setzt die Nukleation ein. In der Nukleationsphase (II) werden innerhalb kurzer Zeit viele Nukleationskeime gebildet, die eine kritische Größe überschritten haben. Die Nukleation führt zur Verringerung der Monomerkonzentration, und es werden keine weiteren Keime gebildet. In der Partikelwachstumsphase (III) wachsen die Nukleationskeime unter Verbrauch der Monomere. Zur Ausbildung von monodispersen Nanopartikeln muss die Nukleation schnell und der Wachstumsprozess langsam ablaufen [31, 32]. Im Gegensatz zu den Halbleiternanopartikelsynthesen findet bei den Synthesen der metallischen Nanopartikel keine Ostwald-Reifung statt [33, 34]. Ostwaldreifung ist das Wachstum großer Partikel durch die Aufnahme von Monomeren, die von den kleinen Partikeln freigesetzt werden, was zur Vergrößerung der großen Partikel und Verkleinerung der kleinen Partikel führt. Bei den Metallnanopartikelsynthesen hängt die resultierende Partikelgröße von der Nukleationsgeschwindigkeit ab. Ist die Nukleation schnell, werden viele Keime gebildet und es werden kleine Partikel erhalten. Ist die Nukleation langsam, werden nur wenige Keime gebildet und es resultieren große Partikel [33]. Die Nukleationsgeschwindigkeit und damit auch die Partikelgröße lässt sich durch die Reaktionstemperatur steuern. Die Synthese bei erhöhter Temperatur führt zu schnellerer Keimbildung und damit zu kleineren Partikeln als die Synthese bei niedrigeren Temperaturen [35]. Die Partikelgröße lässt sich ferner durch die Ligandenkonzentration steuern. Die bei der Synthese von Cobalt-Platin-Nanopartikeln als Stabilisator verwendete 1-Adamantancarbonsäure bildet stabile Komplexe mit den Co- und Pt-Atomen. Dies führt zu einer höheren Stabilität der Monomere und zur verminderten Nukleationsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration der 1-Adamantancarbonsäure. Erhöhte 1-Adamantancarbonsäurekonzentration führt also zu größeren Partikeln [35].

2.2 Elektrische Eigenschaften metallischer Nanopartikel

Wird der Durchmesser der Partikel klein genug, ändert sich die Bänderstruktur des Körpers. Die diskreten Energieniveaus beginnen zu dominieren, wenn der Durchmesser der Teilchen den Bereich der de Broglie-Wellenlänge der Elektronen am Fermi-Niveau erreichen, die in der Größenordnung von 1–2 nm liegt. Der mittlere Abstand der Energieniveaus ΔE ist dabei umgekehrt proportional der Anzahl der Elektronen [36].

$$\Delta E \approx \frac{2E_F}{N} \quad (2.1)$$

E_F : Fermi-Niveau

N : Anzahl der Elektronen im Partikel

Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass der mittlere Abstand der Energieniveaus im Vergleich zur Ladungsenergie und der thermischen Energie vernachlässigbar ist, was eine sehr gute Näherung für metallische Partikel mit Durchmessern größer 3 nm darstellt.

2.2.1 Coulomb-Blockade

Die elektrischen Eigenschaften von Kristallgittern aus metallischen Nanopartikeln unterscheiden sich von den Eigenschaften der Metalle. Die Partikel sind durch die Ligandenhülle von ihrer Umgebung elektrisch isoliert. Im einfachsten Fall liegt ein Partikel zwischen den Elektroden und bildet eine doppelte Tunnelbarriere. Die entstehenden Tunnelkontakte können durch ein Ersatzschaltbild mit parallel geschalteter Kapazität mit einem (nicht ohmschen) Widerstand interpretiert werden (vgl. Abbildung 2.2).

Die Energie E , die in einem Kondensator gespeichert wird, lässt sich berechnen:

$$E = \int_0^Q \Delta\varphi dq = \int_0^Q \frac{q}{C} dq = \frac{Q^2}{2C}. \quad (2.2)$$

Q : in der Kapazität gespeicherte Ladung

$\Delta\varphi$: Potentialabfall zwischen den Kontakten

q : Ladung

C : Kapazität

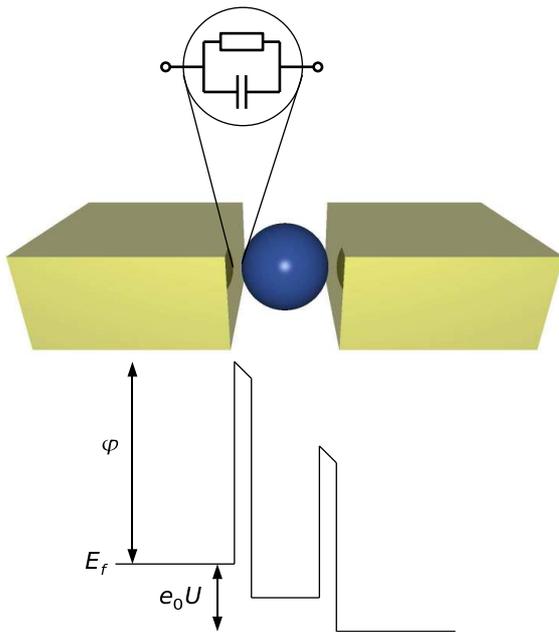


Abb. 2.2: Schematische Darstellung eines Partikels zwischen zwei Elektroden getrennt durch Tunnelbarrieren mit dem Ersatzschaltbild der Tunnelkontakte. Unten ist das zugehörige Energieprofil dargestellt. φ : Austrittsarbeit, E_f : Fermienergie, $e_0 U$: Potentialdifferenz zwischen den Elektroden.

Unter Vernachlässigung der durch die externen Ladungen auftretenden Potentiale lässt sich die Energie, die nötig ist um eine Ladung auf ein Partikel (zwischen zwei Elektroden) aufzubringen, durch folgende Gleichung berechnen.

$$E_c = \frac{e_0^2}{2C_\Sigma} \quad (2.3)$$

E_c : Ladungsenergie

e_0 : Elementarladung

C_Σ : Gesamtkapazität des Partikels

Ist die thermische Energie geringer als die Ladungsenergie:

$$k_B T \ll E_c, \quad (2.4)$$

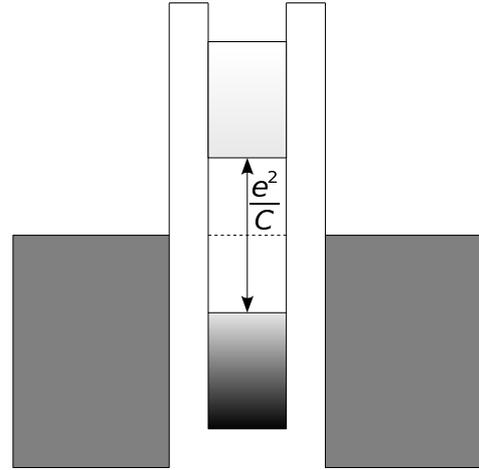
k_B : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur

U : Spannung

müssen die Elektronen entsprechende Energie im elektrischen Feld erhalten, um diese Energiebarriere zu überwinden. Für $U < \frac{e_0}{2C_\Sigma}$ ist dann eine vollständige Stromunterdrückung zu erwarten. Dieses Verhalten ist als Coulomb-Blockade bekannt [37, 38, 39].

Abb. 2.3: Energieprofil eines Nanopartikels zwischen zwei Elektroden. Die besetzten Zustände sind grau schraffiert. Die Coulomb-Blockade kann als eine Bandlücke im Partikel interpretiert werden. Wird die Spannung zwischen den Elektroden erhöht, kann ein Elektron in den Partikel tunneln, sobald die Elektronen genug Energie erhalten, um die Coulomb-Blockade zu überwinden.



Die Voraussetzung zum Auftreten der Coulomb-Blockade ist, dass der Tunnelwiderstand R_t größer ist als das Widerstandsquantum R_q [40].

$$R_q = \frac{h}{e_0^2} = 25.8 \text{ k}\Omega \quad (2.5)$$

Aus der Unschärferelation mit der Lebensdauer des Energiezustands $\tau \approx RC$ folgt

$$\Delta E \cdot \tau = \Delta E \cdot RC = \hbar. \quad (2.6)$$

R : Widerstand

ΔE : Energieunschärfe

$\hbar = \frac{h}{2\pi}$ h : Planck-Konstante

Die Ladungsenergie sollte größer sein als die Energieunschärfe.

$$\Delta E = \frac{\hbar}{RC} < \frac{e_0^2}{2C} \Rightarrow R > \frac{2\hbar}{e^2} \quad (2.7)$$

Dieser Wert entspricht annähernd dem Widerstandsquantum R_q und sollte eher als ein Richtwert denn als eine feste Grenze betrachtet werden [40].

Die sequentielle Aufladung der Partikel manifestiert sich in der Strom-Spannungskennlinie als (Coulomb-) Stufen, wenn der Tunnelwiderstand und die Kapazität der Kontakte zu benachbarten Partikeln oder den Elektroden sich stark voneinander unterscheiden [41, 42]. Sind die Tunnelbarrieren annähernd gleich, werden die Elektronen mit gleicher Frequenz durch die beiden Barrieren tunneln und es wird nur die Stromblockade um 0 V beobachtet, aber keine Coulomb-Stufen [43].

Ist die Gesamtkapazität der Partikel bekannt, lässt sich die Ladungsenergie berechnen. Die Gesamtkapazität der Partikel C_Σ ist dabei nicht die Kapazität der Schaltung, sondern entspricht der Kapazität, die ein tunnelndes Elektron „spürt“. Sie setzt sich aus der Eigenkapazität C_{eigen} und der Kapazität der Tunnelbarrieren C_{tunnel} zusammen.

$$C_\Sigma = C_{\text{eigen}} + C_{\text{tunnel}} \quad (2.8)$$

Die Eigenkapazität C_{eigen} lässt sich analytisch aus der Kugelkapazität für den Grenzfall einer unendlich entfernten Außenelektrode berechnen. Dazu wird erst die Kugelkapazität berechnet. Das elektrische Feld um die innere Kugel ist symmetrisch verteilt und hängt vom Abstand der Kugeloberfläche von der äußeren Elektrode ab.

$$C = \frac{e_0}{\Delta\varphi} \quad (2.9)$$

$$\Delta\varphi = \int_r^{r+\delta} \vec{E} d\vec{s} \quad (2.10)$$

$$\sigma = \frac{e_0}{A} = \varepsilon E \quad \Leftrightarrow \quad E = \frac{e_0}{\varepsilon A} \quad (2.11)$$

$$\Delta\varphi = \frac{e_0}{\varepsilon} \int_r^{r+\delta} \frac{1}{A} ds \quad (2.12)$$

$\Delta\varphi$: Potentialdifferenz zwischen den Kondensatorplatten

E : elektrisches Feld

r : Radius der inneren Kugel

δ : Abstand zwischen der inneren und der äußeren Kugel

σ : Flächenladungsdichte

A : Kondensatorfläche

ε : Dielektrizitätszahl des Raumes zwischen den Elektroden

Mit der Kugeloberfläche $A = 4\pi r^2$ lässt sich das Integral lösen.

$$\Delta\varphi = \frac{e_0}{4\pi\varepsilon} \int_r^{r+\delta} \frac{1}{r^2} dr = \frac{e_0}{4\pi\varepsilon} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta} \right) \quad (2.13)$$

Einsetzen in Gleichung 2.9 liefert die Kugelkapazität.

$$C = \frac{4\pi\epsilon}{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta}\right)} \quad (2.14)$$

Die Eigenkapazität lässt sich als der Grenzwert $\delta \rightarrow \infty$ berechnen.

$$C_{\text{eigen}} = \lim_{\delta \rightarrow \infty} \frac{4\pi\epsilon}{\left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r+\delta}\right)} = 4\pi\epsilon r \quad (2.15)$$

Die Kapazität der Tunnelbarrieren hängt von der Geometrie und der Dielektrizitätskonstante des Isolators ab. Sie kann gewöhnlich nicht analytisch bestimmt werden.

Da die Coulomb-Blockade vom Durchmesser der Partikel und der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Mediums abhängt, lässt sich ihr Wert in gewissen Grenzen einstellen.

2.2.2 Transport in Nanopartikelanordnungen

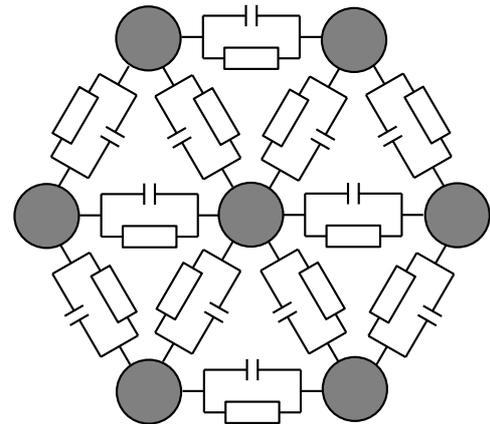


Abb. 2.4: Schematische Darstellung eines zweidimensionalen hexagonalen Supergitters mit den elektrischen Schaltsymbolen der Tunnelkontakte. Das hexagonale Gitter ist die am häufigsten auftretende zweidimensionale Supergitterform.

Im Folgenden werden die Eigenschaften von einlagigen Nanopartikelfilmen betrachtet.

Tunneln die Elektronen zwischen den Partikeln in einer Anordnung von mehreren Partikeln zwischen den Elektroden inelastisch, gewinnen sie keine Energie beim Durchgang entlang der Potentialstufen (vgl. Abbildung 2.5). In diesem Fall entspricht die Schwellenspannung U_s der Summe der Spannungen, die nötig ist um die Coulomb-Blockade der einzelnen Partikel in den günstigsten Strompfaden zu überwinden [44].

$$U_s = N \frac{e_0}{2C} \quad (2.16)$$

N : Anzahl der Tunnelbarrieren zwischen den Elektroden

Die Ladungsenergie lässt sich also aus der Schwellenspannung berechnen. Der Spannungsabfall findet zwischen den Elektroden und nicht über den Partikeln statt (vgl. Abbildung 2.5). Wird der Partikelabstand genügend verringert, kann metallisches Verhalten auftreten (Isolator-Metall-Übergang). In einem zweidimensionalen Supergitter ist die Anzahl

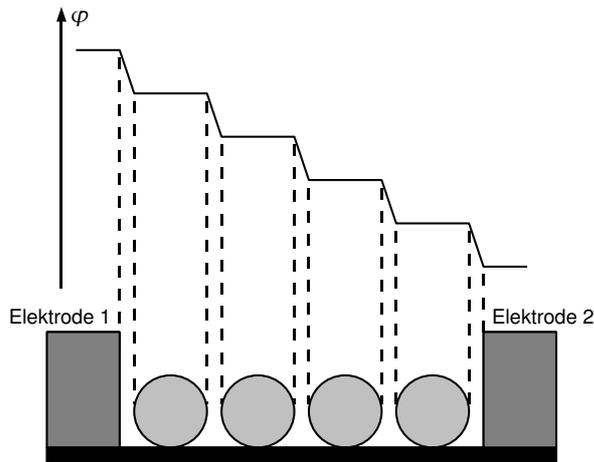


Abb. 2.5: Schematische Darstellung eines Querschnitts durch einen Partikelfilm zwischen zwei Elektroden. Der Spannungsabfall findet zwischen den Partikeln statt.

der parallelen Leitungskanäle im Vergleich zu einer Partikelkette erhöht, was zum besseren Signal-Rausch-Verhältnis führt. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung kann es zur Lokalisierung der Elektronen auf den einzelnen Partikeln kommen, wenn der Tunnelwiderstand deutlich über dem Widerstandsquantum liegt [45]. Die Arbeitsgruppe um J. R. Heath beobachtete mittels Rasteroberflächenpotentialmikroskopie für Silbernanopartikelfilme eine Elektronenlokalisierung, die sich über mehrere Partikel erstreckte [46, 23]. Dieses Verhalten wurde als domainlokalisiert bezeichnet. Im elektrischen Feld kam es zur Verzerrung der Äquipotentialdomänen in Feldrichtung, bis ein linearer Potentialabfall erreicht wurde. Die nötige Feldstärke hing dabei von dem Ordnungsgrad des Films ab. Dieser Zusammenhang wurde auf die Verringerung, der durch die Unordnung induzierten Fluktuationen in der Partikelkopplung, im elektrischen Feld zurückgeführt. Dabei sollte eine breite Verteilung der Teilchenabstände nach Heath im Extremfall zur vollständigen Unterdrückung der Coulomb-Blockade führen können.

Erfolgt der Elektronentransport gleichmäßig im Film, d. h. nicht durch wenige Pfade, kann der Widerstand der einzelnen Partikel und der Strom durch ein Partikel aus den Gleichstrommessungen am Film und der Versuchsgeometrie berechnet werden. Der

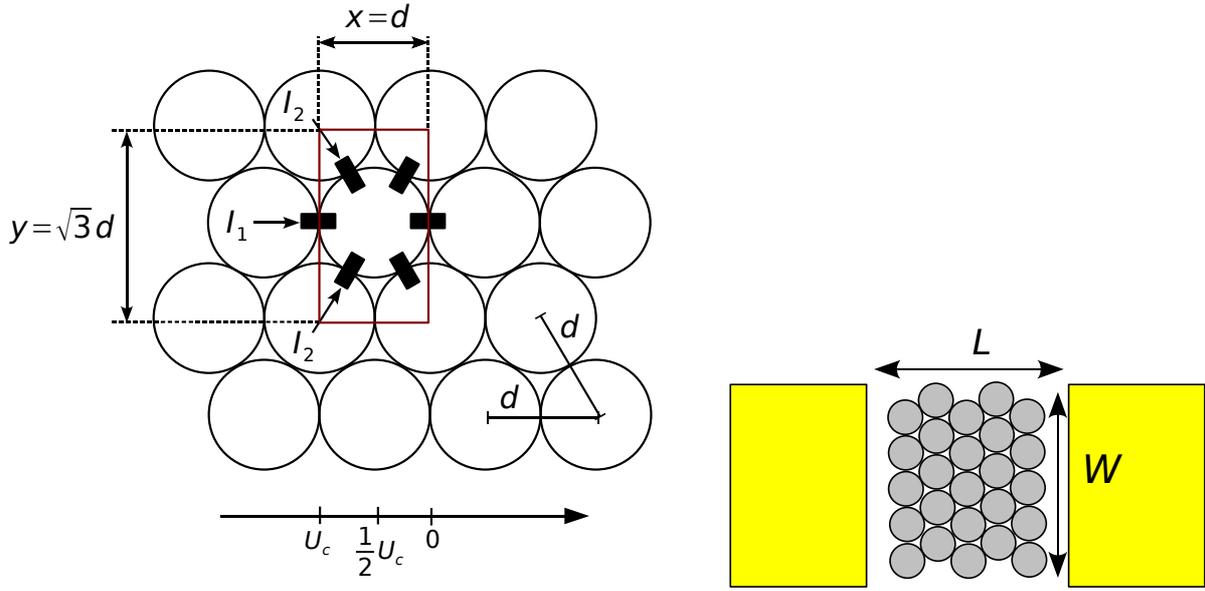


Abb. 2.6: Dargestellt ist das der Rechnung zugrundeliegende Modell.

Gesamtwiderstand des Films R_{ges} lässt sich ausdrücken durch den Widerstand der Einheitszelle R_c (vgl. Abbildung 2.6).

$$R_{\text{ges}} = \frac{n_x}{n_y} R_c = \frac{n_x}{n_y} \frac{U_c}{I_c} \quad (2.17)$$

$$n_x = \frac{L}{d} \quad n_y = \frac{W}{\sqrt{3}d} \quad (2.18)$$

Die einzelnen Variablen können der Abbildung 2.6 entnommen werden.

Der Strom durch die Einheitszelle I_c lässt sich ebenfalls aus der Geometrie mit dem Widerstand einer Teilchenseite R_d berechnen.

$$I_c = \frac{U_c}{R_d} + 2 \cdot \frac{U_c}{2R_d} = 2 \frac{U_c}{R_d} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{U_c}{I_c} = \frac{R_d}{2} \quad (2.19)$$

Einsetzen liefert

$$R_{\text{ges}} = \frac{n_x}{n_y} \frac{R_d}{2}. \quad (2.20)$$

Unter Berücksichtigung der Gleichung 2.18 kann der Zusammenhang zwischen dem Filmwiderstand und dem Widerstand einer Teilchenseite erhalten werden (vgl. [47]).

$$R_{\text{ges}} = \frac{\sqrt{3}L}{2W} R_d \quad (2.21)$$

Der Strom durch ein Partikel entspricht dem Strom durch die Einheitszelle.

$$I_{\text{ges}} = I_c n_y \quad (2.22)$$

Einsetzen der Gleichung 2.18 und Umformen liefert den Zusammenhang zwischen dem Strom durch den Film und dem Strom durch ein Teilchen.

$$I_c = \frac{\sqrt{3}d}{W} I_{\text{ges}} \quad (2.23)$$

R_{ges} : Filmwiderstand

I_c : Strom durch die Einheitszelle entspricht dem Strom durch ein einzelnes Partikel

R_d : Widerstand einer Teilchenseite

I_{ges} : gemessener Strom

2.2.3 Konventionelle Theorie

Die konventionelle Theorie (orthodoxe Theorie) wurde entwickelt, um den Ladungstransport durch metallische Nanopartikel zu beschreiben und geht von mehreren Annahmen aus [48, 49, 39].

1. Die Quantisierung der Elektronenenergien in den Partikeln (ΔE) ist vernachlässigbar: $E_c \gg \Delta E \quad \wedge \quad \Delta E \ll k_B T$. Dies ist bei metallischen Nanopartikeln gewöhnlich erfüllt.
2. Die Transmissionszeit der tunnelnden Elektronen ist vernachlässigbar klein ($< 10^{-15}$ s). Diese Bedingung ist gewöhnlich erfüllt.
3. Kohärentes Tunneln ist vernachlässigbar, wenn der Widerstand der Tunnelbarrieren größer ist als das Widerstandsquantum (siehe Gleichung 2.5). Dies ist ebenfalls gewöhnlich erfüllt.

Ausgehend von diesen Annahmen wurde für die Tunnelrate Γ folgender Ausdruck erhalten.

$$\Gamma = \frac{\Delta E}{e_0^2 R \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \right]} \quad (2.24)$$

ΔE : Änderung des Energiezustands durch den Tunnelvorgang

Die „konventionelle Theorie“ beschreibt den Ladungstransport ohne Korrelation zwischen den einzelnen Tunnelvorgängen. Die Strom-Spannungs-Kennlinie sollte außerhalb der Coulomb-Blockade linear verlaufen.

2.2.4 Transportmodelle für ungeordnete Halbleiter

Da die Coulomb-Blockade eine ähnliche Rolle spielt wie die Bandlücke bei den Halbleitern, ist es interessant die Transportmodelle für ungeordnete Halbleiter zu betrachten. In der Literatur wurden unterschiedliche Modelle vorgestellt (siehe z. B. [50]).

1. Die Elektronen werden thermisch in das Leitungsband gehoben. Für die Leitfähigkeit σ folgt ein einfacher Zusammenhang mit der Temperatur.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{(E_l - E_F)}{k_B T}\right) \quad (2.25)$$

E_l : Energie der unteren Kante des Leitungsbandes

σ_0 : Leitfähigkeit der Leitungsbandkante

2. Die Elektronen werden thermisch angeregt von einem lokalisierten Zustand in einen räumlich nächsten lokalisierten Zustand übertragen. Die Stromdichte J lässt sich durch folgende Funktion beschreiben.

$$J \propto \sinh(U) \quad (2.26)$$

Bei geringen Feldstärken sollte die Leitfähigkeit ähnlich wie in der Gleichung 2.25 exponentiell von der reziproken Temperatur abhängen.

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

ΔE : Energie, die zur Übertragung des Elektrons auf den benachbarten Energiezustand aufgewendet werden muss.

3. Für amorphe Halbleiter wurde von Mott das „Variable-Range-Hopping-Modell“ (VRH) aufgestellt [51] und sollte v. a. bei tiefen Temperaturen überwiegen. Es wird von großer Verteilung der Energieniveaus ausgegangen. Da die benachbarten Energieniveaus nicht korreliert sind, kann weitreichende Kopplung zu räumlich entfernten Niveaus auftreten. Die Elektronen werden nicht in einen örtlich benachbarten Ener-

giezustand übertragen, sondern auf einen Zustand, der energetisch näher liegt. Für die Leitfähigkeit wurde folgende Temperaturabhängigkeit gefunden.

$$\sigma \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{D+1}} \right] \quad (2.28)$$

D : Dimensionalität des Transports

T_0 : Fitparameter der als Aktivierungstemperatur interpretiert werden kann

Für zweidimensionale Filme sollte der Temperaturexponent $\frac{1}{3}$ betragen. Im Mott-Modell bestimmt eher die Verteilung der Energieniveaus die Transporteigenschaften als die Größe dieser Niveaus. Efros und Shklovskii haben im Rahmen eines modifizierten Modells, in dem die Coulomb-Wechselwirkungen von den lokalisierten Elektronen berücksichtigt wurden, einen Exponent von $\frac{1}{2}$ erhalten, der *unabhängig* von der Dimensionalität sein sollte [52].

$$\sigma \propto \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (2.29)$$

2.2.5 Middelton-Wingreen-Modell

A. A. Middelton und N. S. Wingreen haben das elektrische Verhalten von monodispersen Metallpartikelmonolagen [53] theoretisch untersucht. Ein Nanopartikelfilm wurde durch eine Anordnung von Kapazitäten modelliert, zwischen denen ein Tunnelstrom erlaubt sein sollte (vgl. Ausführungen im Abschnitt 2.2.1). Der Tunnelwiderstand zwischen den Partikeln wurde als groß im Vergleich zum Quantenwiderstand angenommen. Der Zustand eines solchen Systems wird im Wesentlichen durch die Elektronenanzahl in den Partikeln beschrieben. Die gesamte Energie ist elektrostatisch und kann mathematisch durch eine Kapazitätenmatrix beschrieben werden. Berechnungen für ein quadratisches Gitter von 160x160 Partikeln wurden durchgeführt. Für Spannungen knapp über dem einsetzenden Stromfluss (Schwellenspannung U_s) sollte der Strom in einzelnen Pfaden mit wenig oder ohne Verzweigungen erfolgen. Bei Spannungen von mehreren $\frac{e_0}{C}$ sollten sich weitere Kanäle öffnen und der Stromfluss sollte durch mehrere sich verzweigende Pfade erfolgen, was zu einem Potenzgesetz für die Strom-Spannungs-Kennlinie führt.

$$I \propto \left(\frac{U}{U_s} - 1 \right)^\zeta \quad (2.30)$$

Der Dimensionalitätsexponent ζ hängt von der Art des Transports ab. Für unverzweigten Transport ist ζ eins. Wird der Strom in verzweigten Pfaden übertragen, sollte ζ im Bereich 1.7–2.2 liegen. Im dreidimensionalen Fall sollte ζ größer 2.25 sein. Im Middleton-Wingreen-Modell wird die mögliche thermische Aktivierung des Ladungstransports nicht berücksichtigt. Es wird nur der Ladungstransport zwischen benachbarten Partikeln betrachtet.

2.2.6 Neugebauer-Webb-Modell

Von Neugebauer und Webb wurde der Ladungstransport in Filmen von diskreten Metallpartikeln untersucht und ein thermisch aktivierter Tunneltransport vorgeschlagen [54]. Folgende Annahmen wurden getroffen.

1. Die Elektronen sind auf den Partikeln lokalisiert.
2. Die zur Leitfähigkeit beitragenden Elektronen werden ausschließlich thermisch angeregt.
3. Die Elektronen werden nur zwischen benachbarten Partikeln übertragen.
4. Nur ein geringer Anteil der Partikel ist geladen.

↔ Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen können vernachlässigt werden.

5. Die Verteilung der Aktivierungsenergien E_a soll vernachlässigbar sein
6. $E_a \gg k_B T$ (E_a : Aktivierungsenergie)

Die Elektroden werden als ideale Ladungsquelle bzw. -senke betrachtet. Das Modell beinhaltet die Übertragung eines Elektrons von einem geladenen auf ein neutrales Partikel. Die Generierung von Löchern wird nicht berücksichtigt. Ausgehend von diesen Annahmen wurde ein exponentieller Zusammenhang zwischen dem Reziproken der Temperatur und der Leitfähigkeit erhalten und experimentell bestätigt.

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.31)$$

Die Tunnelleitfähigkeit σ_0 kann etwas ausführlicher in folgender Form dargestellt werden [55, 56, 57].

$$\sigma_0 = \sigma' \exp(-\beta\delta) \quad (2.32)$$

β : Elektrontunnelkoeffizient

δ : (mittlerer) Partikelabstand

Die Leitfähigkeit hängt exponentiell vom Partikelabstand ab. Ist der Spannungsabfall zwischen den Partikeln deutlich kleiner als die Austrittsarbeit φ , lässt sich der Tunnelkoeffizient β durch den folgenden Ausdruck bestimmen.

$$\beta = \frac{\sqrt{2m_e\varphi}}{\hbar} \quad (2.33)$$

m_e : Elektronmasse

Im Rahmen des Neugebauer-Webb-Modells sollte die Strom-Spannungs-Kennlinie bei geringen Feldstärken ohmsches Verhalten aufweisen.

$$e_0U < k_B T \quad (2.34)$$

Die Annahmen des Modells beinhalten unveränderbare Tunnelbarrieren. Da bei höheren Feldstärken die effektive Tunnelbarriere verringert wird, gilt der Zusammenhang strenggenommen nur für eine gegen Null strebende Feldstärke. Für erhöhte Feldstärken sollte die Aktivierungsenergie proportional zur negativen Wurzel der Feldstärke E sein [54].

$$E_a \propto -\sqrt{E} \quad (2.35)$$

Damit erhält die Leitfähigkeit eine der Frenkel-Poole-Emission ähnliche Form.

$$\sigma \propto \exp(\sqrt{U}) \quad (2.36)$$

Die Frenkel-Poole-Emission beschreibt bei Halbleitern die feldverstärkte thermische Anregung von lokalisierten Elektronen ins Leitungsband.

Wie von Neugebauer und Webb beobachtet wurde, können Abweichungen vom ohmschen Verhalten bei Feldstärken von $10^4 \frac{\text{V}}{\text{m}}$ und weniger auftreten [54]. Die Nichtlinearität der Strom-Spannungskennlinie wurde auch von Schmid et al. beobachtet und auf die Unterdrückung der Tunnelbarriere durch die angelegte Spannung zurückgeführt [58]. Zur mathematischen Beschreibung wurde der von Korotkov und Nazarov aufgestellte Formalismus verwendet [59].

Da die Elektronen im elektrischen Feld Energie aufnehmen, sollten sie frei ohne Aktivierung zwischen den Partikeln übertragen werden können, wenn der Spannungsabfall

zwischen den Partikeln den Wert der Aktivierungsenergie erreicht. Dieser Fall kann jedoch nur auftreten, wenn die Elektronen elastisch tunneln.

Das Neugebauer-Webb-Modell sollte für Partikelfilme mit geringer Verteilung der Ladungsenergien anwendbar sein und Abweichungen vom linearen Verhalten im Arrhenius-Plot bei breiterer Verteilung der Partikelgrößen aufweisen. Die Aktivierungsenergie E_a sollte von der Partikelgröße abhängen und lässt sich als die in der Gleichung 2.3 eingeführte Ladungsenergie E_c interpretieren [60], wenn nur Elektronen zum Ladungstransport beitragen. Werden Elektron-Loch-Paare gebildet, entspricht die Aktivierungsenergie der Hälfte der Ladungsenergie.

2.2.7 Abeles-Modell

In der Literatur wird auch ein anderer Transportmechanismus diskutiert. Von Abeles et al. [61] wurde für polykristalline metallische Phasen in einer dielektrischen Matrix ein anderer Zusammenhang zwischen der Filmleitfähigkeit und der Temperatur für geringe Spannungen vorgeschlagen, der dem Ergebnis von Efros und Shklovskii entspricht [52] (siehe Gleichung 2.29).

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

Im Gegensatz zum Neugebauer-Webb-Modell wird die Übertragung der Elektronen von einem neutralen auf ein benachbartes neutrales Partikel betrachtet, wodurch ein Elektron-Loch-Paar entsteht. Nach dem Abeles-Modell werden die Ladungen bei kleinen Feldstärken thermisch angeregt, während bei hohen Feldstärken die Ladungen durch das Feld generiert werden. Als hohe Feldstärke wurde der Fall vorausgesetzt, in dem der Spannungsabfall U zwischen den benachbarten Partikeln die thermische Energie übersteigt.

$$Ue_0 > k_B T \quad (2.38)$$

Die Gleichung 2.37 gilt also wie die Gleichung 2.31 nur bei sehr kleinen Feldstärken, während bei höheren die Leitfähigkeit nach Abeles exponentiell vom Reziproken der Spannung abhängen sollte.

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{1}{U}\right). \quad (2.39)$$

Während das Neugebauer-Webb-Modell für Partikelfilme mit geringer Verteilung der Ladungsenergien hergeleitet wurde, wurde im Abeles-Modell die Verteilung der Aktivierungsenergien berücksichtigt. Das Abeles-Modell sollte demnach auf Filme mit hoher Größenverteilung der Partikel anwendbar sein, während das Neugebauer-Webb-Modell das Verhalten von monodispersen Partikelfilmen besser beschreiben sollte.

3 Materialien und verwendete Methoden

3.1 Synthese von Cobalt-Platin-Nanokristallen

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel wurden nach der von Dr. Elena Shevchenko entwickelten und von Dr. Vesna Aleksandrović modifizierten Vorschrift synthetisiert [62, 63, 64].

In einem 100-mL-Dreihalskolben, bestückt mit einem Magnetrührer, Pilzheizhaube, Kühler (angeschlossen an eine Schlenk-Linie), Thermometer und einem Membranstopfen, wurden folgende Substanzmengen vorgelegt.

1-Hexadecylamin	8.0 g
1-Adamantancarbonsäure	0.496 g
Hexadecan-1,2-diol	0.26 g
Diphenylether	4 mL
Platin(II)-acetylacetonat	65.6 mg

Das Gemisch wurde auf 338 K erhitzt. Anschließend wurde der Kolben bis 10^{-2} mbar evakuiert und dann mit Stickstoff begast. Dieser Entgasungsvorgang wurde dreimal durchgeführt.

Anschließend wurden die vorgelegten Substanzen je nach gewünschter Partikelgröße auf 423 K bis 483 K erhitzt. Bei dieser Temperatur wurde dann eine entgaste Lösung von 92 mg Dicobaltoctacarbonyl in 1.6 mL 1,2-Dichlorbenzol schnell unter kräftigem Rühren einge-

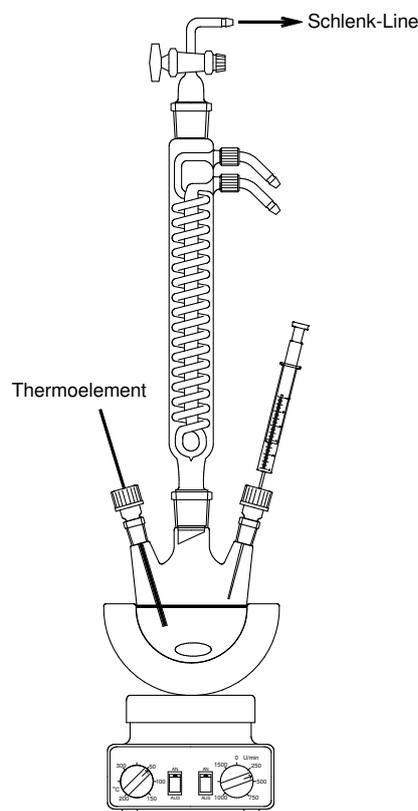


Abb. 3.1: Syntheseapparatur.

spritzt. Das Reaktionsgemisch wurde bei mittlerer Rührergeschwindigkeit eine Stunde lang auf die Injektionstemperatur erhitzt. Anschließend wurde unter Rühren zwei Stunden auf 503 K erwärmt. Danach wurde die Lösung auf 333 K abgekühlt und 5 mL Chloroform hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde dann mit 30 mL 2-Propanol versetzt (so dass die Lösung sich trübte) und kräftig geschüttelt. Anschließend wurde bei 4500 U/min 10 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen, während der Niederschlag in wenigen mL Chloroform aufgenommen wurde und ein weiteres Mal mit 30 mL 2-Propanol versetzt, zentrifugiert und in wenigen mL Toluol aufgenommen wurde. Die so hergestellten Lösungen waren über Monate stabil. Alle verwendeten Chemikalien waren von höchster kommerziell erhältlicher Reinheit.

Vor dem weiteren Gebrauch wurden die Lösungen unmittelbar vor dem Einsatz zweimal gewaschen, indem sie mit dem dreifachen Volumen 2-Propanol versetzt und 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt wurden. Der Niederschlag wurde bei 14000 U/min 10 Minuten abzentrifugiert und in Chloroform oder in Toluol aufgenommen.

	Bezugsquelle	Reinheitsgrad
1-Adamantancarbonsäure	Sigma-Aldrich Chemie	99%
1,2-Dichlorbenzol	Acros Organics	99%
Dicobaltoctacarbonyl	Strem Chemicals	stabilisiert mit 1–5% Hexan
Diphenylether	Alfa Aesar	99%
Hexadecan-1,2-diol	Sigma-Aldrich Chemie	90%
1-Hexadecylamin	Merck	95%
Platin(II)-acetylacetonat	Strem Chemicals	98%
2-Propanol	Merck	p. a.
Toluol	Merck	p. a.

Tab. 3.1: Bezugsquellen und Reinheitsgrade der verwendeten Chemikalien.

3.2 Ausbildung von Nanopartikel-Schichten

Die Abscheidung von Nanopartikeln in definierten Strukturen stellt eine Herausforderung dar. Mögliche Verfahren sind Spincoating, Dipcoating und die Langmuir-Blodgett-Methode, die als eine Modifikation des Dipcoatings betrachtet werden kann. Eine weitere Möglichkeit bietet das Microcontactprinting, das hier nicht weiter betrachtet werden soll. Spincoating ist eine etablierte Methode, die bereits im industriellen Maßstab verwendet wird. Allerdings hat sie sich als wenig geeignet erwiesen, um geschlossene Monolagen von Nanopartikeln auszubilden, insbesondere auf strukturierten Oberflächen. Als die am

besten geeignete Abscheidungsmethode hat sich das Langmuir-Blodgett-Verfahren herausgestellt [63, 25]. Deshalb wurde zur Abscheidung von Partikelmonolagen diese Technik verwendet.

3.2.1 Langmuir-Blodgett-Methode

Bei der Langmuir-Blodgett-Methode wird die aufzutragende Substanz (gewöhnlich Tenside) an der Phasengrenze zwischen zwei nichtmischbaren Flüssigkeiten oder häufiger an der Phasengrenze Flüssigkeit-Luft verteilt. Diese Schicht wird zusammengesoben und komprimiert. Die so erhaltenen geordneten Langmuir-Filme werden durch Eintauchen der Substrate bei gegebenem Filmdruck abgeschieden. Der Druck wird mit dem Wilhelmi-Element bestimmt, das ein Papierstreifen ist, auf das die Gewichtskraft F_g , die Auftriebskraft F_a und die Oberflächenspannung γ wirken.

$$F_w = F_g - F_a + F_\gamma = \rho_p g l b t - \rho_s g h b t + 2(t + b)\gamma \cos(\theta) \quad (3.1)$$

ρ_p : Papierdichte

ρ_s : Dichte der Subphase

g : Fallbeschleunigung

l, b, t : Länge, Breite und Tiefe des Wilhelmi-Elements

$2(b + t)$: Quaderumfang

h : Eintauchtiefe des Wilhelmi-Elements

γ : Oberflächenspannung

θ : Kontaktwinkel Subphase-Wilhelmi-Element

Die Gleichung 3.1 lässt sich vereinfachen, denn vor einer Messung wird der Druck auf Null gesetzt und das Wilhelmi-Element taucht stets gleich tief in die Lösung ein. Wird ferner berücksichtigt, dass der Kontaktwinkel für Papier (in Wasser) gleich Null ist, ergibt sich die einfache Beziehung

$$F_w = 2(t + b)\gamma. \quad (3.2)$$

Die absolute Oberflächenspannung γ_{abs} ist konstant und setzt sich aus der momentanen Oberflächenspannung $\gamma(c)$ und der Verringerung der Oberflächenspannung, die als Oberflächendruck π bezeichnet wird, zusammen.

$$\gamma_{\text{abs}} = \gamma(c) + \pi = \text{konst.} \quad (3.3)$$

Die auf der Subphase verteilten Teilchen setzen die Oberflächenspannung γ herab, der Oberflächendruck steigt. Die auf das Wilhelmi-Element wirkende Kraft steigt also mit zunehmender Teilchenkonzentration c , die als Teilchenzahl pro Flächeneinheit zu interpretieren ist.

Die auf der Subphase verteilte Substanz kann als ein zweidimensionales Gas beschrieben werden.

$$\pi A = k_{\text{B}}T \quad (3.4)$$

k_{B} : Boltzmann-Konstante

T : Temperatur

Wird der Film komprimiert, ordnen sich die eingeschlossenen Spezies und können das Verhalten einer zweidimensionalen Flüssigkeit zeigen. Bei weiterer Kompression nimmt der Ordnungszustand weiter zu und führt zum Zustand eines zweidimensionalen Festkörpers, verbunden mit einem steilen und annähernd linearen Anstieg der Isotherme, die sich aus der Auftragung der Fläche A , die den Teilchen zur Verfügung steht, gegen den Oberflächendruck ergibt und eine für die jeweilige Substanz typische Form besitzt. Ist der Druck groß genug, bricht die Monolage zusammen, was sich in der Verringerung des Oberflächendrucks manifestiert.

Die Benetzung des Substrats bestimmt die Vorgehensweise bei der Übertragung des Langmuir-Films auf das Substrat. Die Bewegungsrichtung des Substrats sollte der Krümmung des Meniskus an der Phasengrenze entsprechen. Die verwendeten Wannen für die Subphase werden gewöhnlich aus Polytetrafluorethylen (PTFE) gefertigt, so dass sich hydrophile Flüssigkeiten (gewöhnlich Wasser) als Subphase eignen. Soll eine hydrophobe Oberfläche beschichtet werden, wird das Substrat in den komprimierten Film getaucht, da aufgrund des großen Kontaktwinkels die Beschichtung beim Eintauchen erfolgt (vgl. Abbildung 3.2), während eine hydrophile Oberfläche beim Herausziehen des Substrats beschichtet wird, weshalb ein hydrophiles Substrat *vor* der Teilchenauftragung und Filmkompression in die Subphase getaucht wird [65, 66].

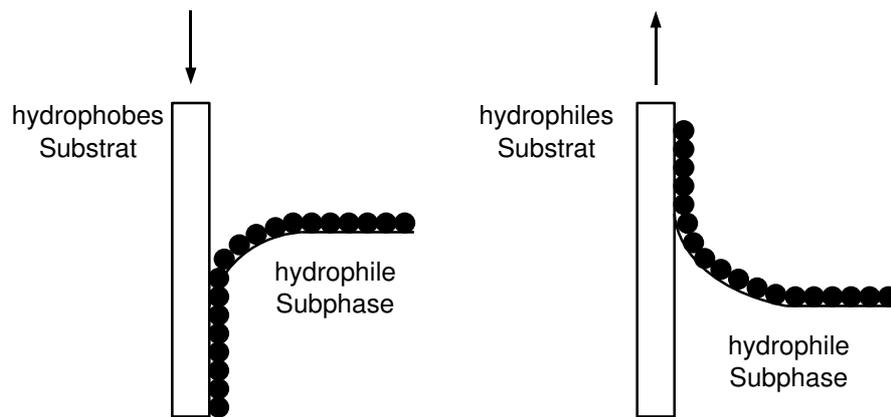


Abb. 3.2: Ausbildung eines Meniskus an der Phasengrenze Substrat-Subphase für unterschiedliche Benetzung der Oberfläche.

Experimentelle Ausführung

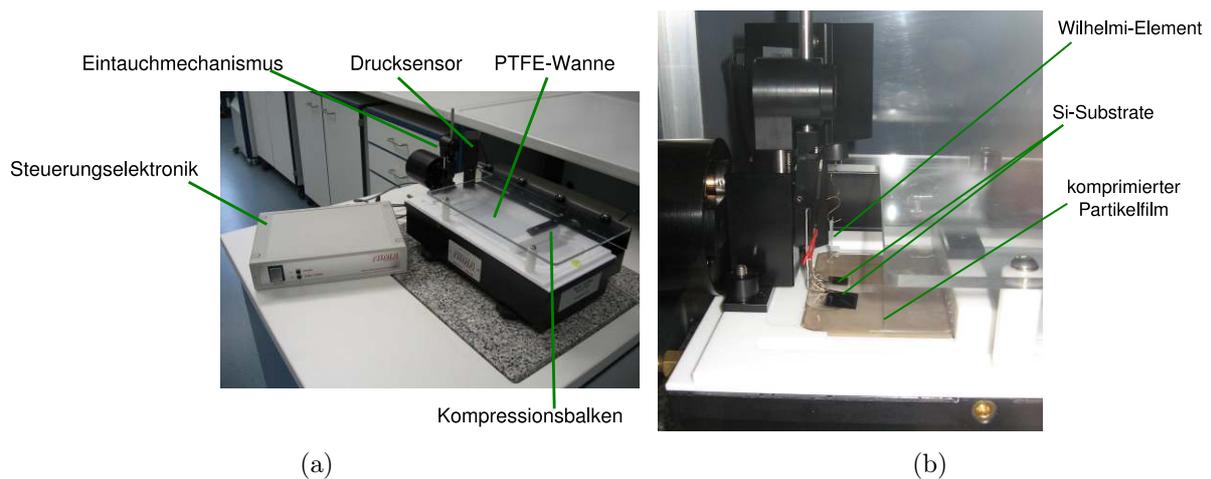


Abb. 3.3: Verwendetes Langmuir-Blodgett-Gerät von Nima Technology mit der Steuerungselektronik (a) und die Abbildung eines komprimierten Nanopartikelfilms mit den in die Subphase eingetauchten Substraten (b).

Zur Abscheidung der Langmuir-Blodgett-Filme wurde das Langmuir-Blodgett-Gerät 311D von Nima Technology verwendet (siehe Abbildung 3.3). Für eine Toluollösung der Cobalt-Platin-Nanopartikel hat sich Diethylenglycol als eine gut geeignete Subphase herausgestellt. Der ideale Eintauchwinkel für das Substrat wurde experimentell zu 105° ermittelt [63]. Vor dem Auftragen der Nanopartikellösung wurden zwei parallel angeordnete Substrate am Eintauchmechanismus unter einem Winkel von 105° relativ zur Oberflächennormale befestigt und in die Subphase getaucht. Ein Substrat war mit Goldelektroden für die elektrischen Messungen strukturiert, das zweite war ohne Goldstrukturen für die Röntgenstreuung unter streifendem Einfall und zur Herstellung der Goldelektroden *auf* dem Partikelfilm bestimmt. Die Teilchenlösung wurde – wie im Abschnitt 3.1 beschrieben – gewaschen und der Niederschlag in 1.2 mL Toluol aufgenommen. 300 – 1000 μL der so hergestellten Lösung wurden mit einer Spritze knapp über der Oberfläche auf Diethylenglycol (DEG) punktuell, zügig aufgetropft. Dabei bildete sich auf der Subphase ein schwarz-brauner Film. Anschließend wurde zehn bis 15 Minuten gewartet, um Toluol verdampfen, bzw. in der Subphase lösen zu lassen. Dann wurde der Film mit einer Barrieregeschwindigkeit von $5 \text{ cm}^2/\text{min}$ bis zum Zielfilmdruck komprimiert. Die dabei aufgezeichneten Isothermen hatten die in der Abbildung 3.5 dargestellte Form. Nach der Kompression konnte der Film bei dem Zieldruck zwei Stunden relaxieren. Anschließend wurden die Substrate beschichtet, indem sie aus der Lösung mit einer Geschwindigkeit von $1 \text{ mm}/\text{min}$ herausgezogen wurden. Das Diethylenglycol wurde entfernt, indem die Substrate über Nacht evakuiert wurden (bei 10^{-2} mbar).

Die in dieser Arbeit hergestellten Nanopartikelfilme bilden im strengeren Sinne keine Langmuir-Blodgett-Filme, da es sich bei den Nanopartikeln nicht um amphiphile Teilchen handelt.

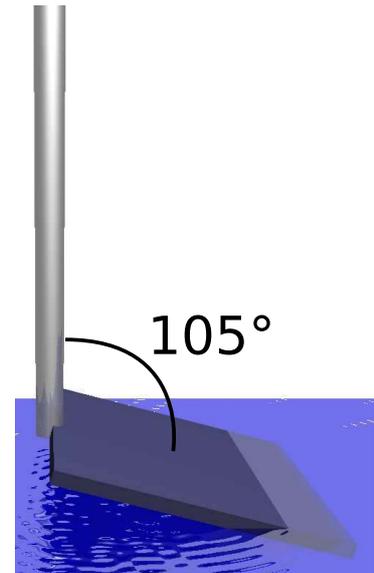


Abb. 3.4: Der Eintauchwinkel des Substrats zur Oberflächennormale der Subphase.

Abb. 3.5: Für die Cobalt-Platin-Partikel auf Diethylenglycol (DEG) typische Langmuir-Blodgett-Isotherme. Der Oberflächendruck π ist gegen die den Partikeln zur Verfügung stehende Subphasenoberfläche A aufgetragen. Die für amphiphile Substanzen auf Wasser typische Bereiche des pseudogasförmigen, des pseudoflüssigen und des pseudofesten Zustands fehlen.

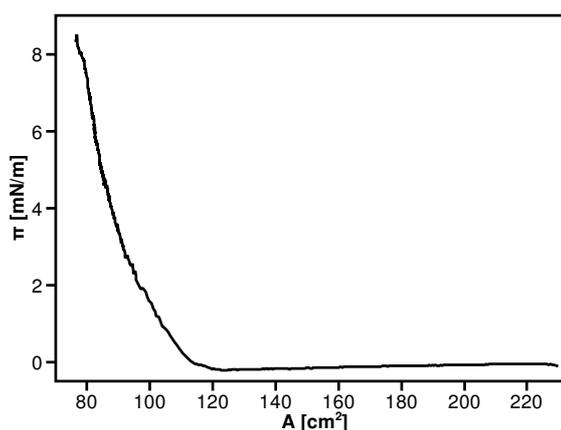


Abb. 3.6: Die Partikel bilden auf der DEG-Oberfläche einen braunen Film. Nach der Abscheidung des Partikelfilms auf einem Siliziumsubstrat ist im komprimierten Film ein Loch erkennbar.



3.3 Ligandenaustausch

Um in den Nanopartikelfilmen den Partikelabstand variieren zu können, kann der Oberflächendruck des Langmuir-Films für die Abscheidung erhöht werden. Allerdings bricht bei erhöhten Drücken die Monolage zusammen, die Partikel werden übereinander geschoben und es bilden sich Multilag. Eine andere Möglichkeit den Partikelabstand zu variieren, ist der Ligandenaustausch an den Partikeln. Dazu wurden 300 μL der Teilchenlösung – wie im Abschnitt 3.1 beschrieben – zweimal gewaschen und anschließend mit einer Spatelspitze eines Ligandenpulvers (Dodecylamin oder Tetradecylamin oder Octadecylamin) versetzt, 15 Minuten im Ultraschallbad behandelt, und anschließend gewaschen und wieder mit dem Ligandenpulver versetzt, im Ultraschallbad behandelt ein weiteres Mal mit Ligandenpulver versetzt und gewaschen. Die Teilchen wurden dann in 1.2 mL Chloroform aufgenommen und vor der Benutzung noch zweimal gewaschen (vgl. [63]).

Die Liganden auf der Partikeloberfläche stehen im dynamischen Gleichgewicht mit den Liganden in der Lösung. Durch die Fällung und die Auflösung der Partikel werden die Liganden von der Partikeloberfläche partiell entfernt. Durch die Zugabe von Ligandenüber-

schuss wird das Gleichgewicht zugunsten des zugesetzten Liganden verschoben. Durch die Fällung und Auflösung der Partikel wird der Ligandenüberschuss wieder entfernt.

Die verwendeten Amine wurden bei Sigma-Aldrich Chemie bezogen und hatten die höchste erhältliche Reinheit.

3.4 Elektronenstrahlithografie

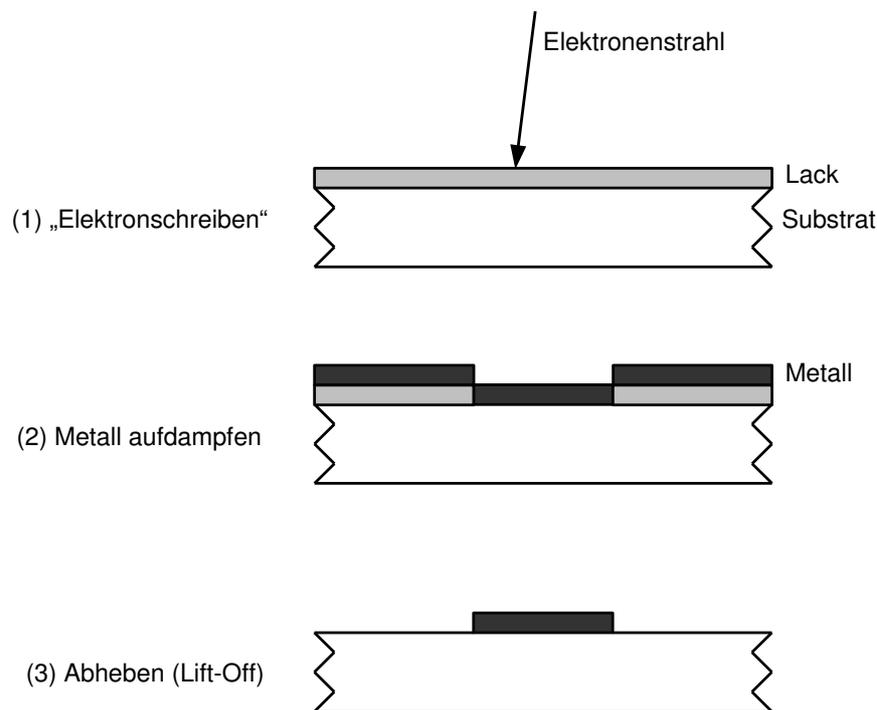


Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Elektronenstrahlithografie.

Es wurden Goldelektroden auf Si(100)-Wafern mit einer 100 bis 400 nm dicken Siliziumoxidschicht mittels Elektronenstrahlithografie erzeugt. Dazu wurden die Wafer zuerst mit einer 2%igen Lösung von PMMA in Chlorbenzol bei 4000 U/min innerhalb einer Minute durch Spincoating beschichtet. Anschließend wurden die Substrate eineinhalb Stunden auf 443 K erhitzt. Die Strukturen wurden in einem Elektronenmikroskop auf den Wafern „geschrieben“. Durch den Elektronenstrahl wurde das PMMA zerstört. Anschließend wurden die Substrate 70 Sekunden in einer Entwicklerlösung behandelt und gründlich im „Stopper“ gewaschen. Dann wurden wenige Nanometer Aluminium als Haftvermittler und anschließend 30 nm Gold aufgedampft. Das Substrat wurde eine Stunde in Aceton auf 333 K erwärmt und durch kräftiges Sprühen mit Aceton gereinigt. Dadurch wird das aufgedampfte Metall nur an den Stellen entfernt, an denen das PMMA durch den Elek-

tronenstrahl nicht beschädigt wurde. Schließlich wurden die Substrate im Stickstoffstrom getrocknet.

3.5 Charakterisierungsverfahren

3.5.1 Transmissionselektronenmikroskopie

Bei der Transmissionselektronenmikroskopie (Transmission Electron Microscopy: TEM) wird ein Elektronenstrahl auf eine Probe eingestrahlt. Nach Durchtritt der Probe werden die Elektronen auf einen Leuchtschirm gelenkt. Da die Atome mit höherer Ordnungszahl und dicke Schichten stärker streuen, wird ein Massenkontrast beobachtet. Neben der elastischen und der inelastischen Streuung kann Elektronenbeugung an kristallinen Proben auftreten, die zur Untersuchung des Kristallgittertyps herangezogen werden kann.

Die Messungen wurden an einem CM-300 UT Mikroskop von Philips durchgeführt. Die Zusammensetzung der Teilchen wurde mittels energiedispersiver Röntgenmikrobereichsanalyse (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy: EDX) bestimmt. Für die Messungen wurden wenige Tropfen einer Toluol-Lösung der zu untersuchenden Probe auf einen mit Kohlenstoff beschichteten Kupfer-Träger aufgetragen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Träger an der Luft getrocknet.

3.5.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie

Die Pulver-Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction: XRD) ist eine Röntgenbeugungsmethode, bei der ein Röntgenstrahl unter unterschiedlichen Winkeln auf ein Pulver von kristalliner Substanz eingestrahlt wird. Die Beugung der Röntgenstrahlung an den Gitteratomen führt zu charakteristischen Interferenzerscheinungen. Entspricht der Gangunterschied zwischen zwei Netzebenen des Kristallgitters einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge λ , entsteht konstruktive Interferenz, die durch die Bragg-Bedingung beschrieben wird.

$$n\lambda = 2\delta \sin \theta \quad (3.5)$$

n : natürliche Zahl

λ : Wellenlänge des Röntgenstrahls

δ : Netzebenenabstand

θ : Glanzwinkel

Die Röntgendiffraktometrie erlaubt die Bestimmung der Kristallstruktur und der mittleren Größe der kristallinen Domänen, aus der die mittlere Größe der Nanopartikel bestimmt werden kann. Die unterschiedliche kohärente Streulänge an den Nanokristallen führt zur unterschiedlichen Halbwertsbreite der Reflexe. Die Debye-Scherrer-Gleichung [67] erlaubt den mittleren Teilchendurchmesser d zu bestimmen.

$$d = \frac{57.3\lambda K}{\beta_{1/2} \cos \theta} \quad (3.6)$$

K : Formfaktor (sphärische Teilchen: 0.89, kubische Teilchen: 0.96) [68]

$\beta_{1/2}$: Halbwertsbreite der Reflexe

Der Formfaktor hängt dabei nicht nur von der Partikelform ab, sondern ist auch davon abhängig von welcher Netzebene das betrachtete Signal stammt [68]. Mit der verwendeten Wellenlänge 0.154 nm kann die Gleichung 3.6 vereinfacht werden.

$$\text{sphärische Partikel:} \quad d = \frac{7.85}{\beta_{1/2} \cos \theta} \text{ [nm]} \quad (3.7)$$

$$\text{kubische Partikel:} \quad d = \frac{8.47}{\beta_{1/2} \cos \theta} \text{ [nm]} \quad (3.8)$$

Die Messungen wurden an einem X'Pert Diffraktometer von Philips mit Bragg-Brentano-Geometrie durchgeführt. Es wurde die Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung verwendet. Die Nanopartikel-lösungen wurden auf Silizium-Trägern aufgetragen und nach Verdampfen des Lösungsmittels für die Messungen verwendet.

3.5.3 Thermogravimetrie

Bei der Thermogravimetrie (TG) wird die Gewichtsänderung der Probe mit einer sehr empfindlichen Waage beobachtet, während die Probe erhitzt wird.

Die thermogravimetrischen Messungen wurden an einem TG 209 F1 von „Netzsch-Gerätebau“ durchgeführt. Für die Messungen wurden die Partikellösungen einmal gewaschen und in einen Aluminiumoxidtiegel überführt.

3.5.4 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Rasterelektronenmikroskopie (Scanning Electron Microscopy: SEM) wird eine möglichst leitfähige Probe (um Aufladungseffekte zu vermeiden) durch einen fokussierten Elektronenstrahl gerastert. Der Primärelektronenstrahl löst Sekundärelektronen aus der

Probenoberfläche heraus, die gewöhnlich zur Abbildung der Oberflächenbeschaffenheit detektiert werden. Da Atome mit höherer Ordnungszahl zu höherer Rückstreuung führen, wird neben der Abbildung der Probengeometrie ein Materialkontrast beobachtet.

Die rasterelektronenmikroskopischen Messungen erfolgten an einem Leo-1550 Rasterelektronenmikroskop von Carl Zeiss NTS.

3.5.5 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall

Während die Rastermethoden wie die Rasterelektronenmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie einen Einblick in die lokale Struktur einer Oberfläche erlauben, können Streu- und Beugungsmethoden einen Überblick über große Bereiche einer Oberfläche geben. Zur Untersuchung der durch die Langmuir-Blodgett-Methode abgeschiedenen Nanopartikelfilme ist z. B. Röntgenstreuung unter streifendem Einfall (Grazing Incidence X-Ray Scattering: GISAXS) geeignet, die neben der oberflächlichen Struktur auch einen Einblick in die dreidimensionale Beschaffenheit der Filme gibt. In der GISAXS-Geometrie wird

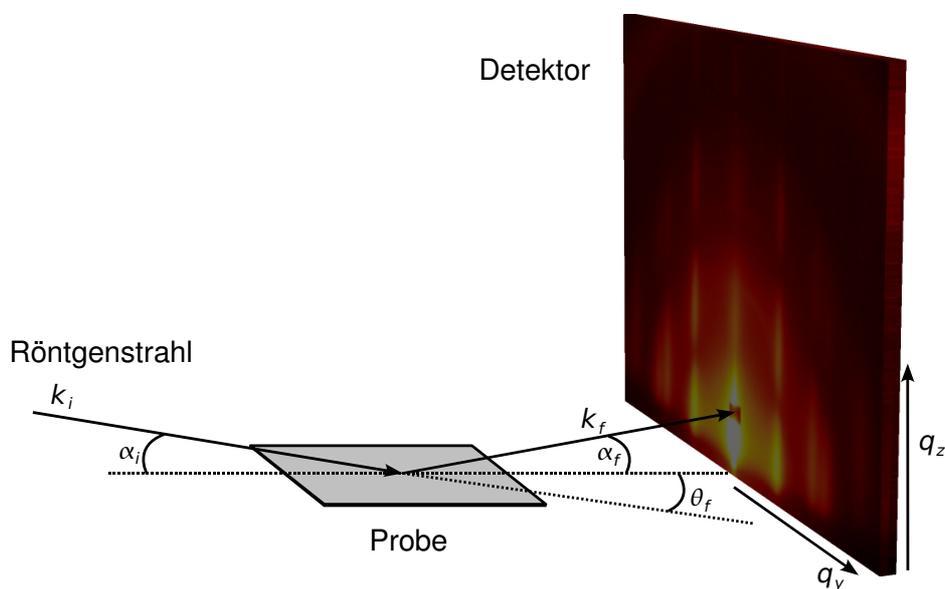


Abb. 3.8: Veranschaulichung der GISAXS-Geometrie ($k_{i/f}$: Wellenvektoren).

ein monochromatisierter Röntgenstrahl unter einem sehr kleinen Einfallswinkel (bei den untersuchten Proben war $\alpha_i \approx 0.6^\circ$) auf die Probenoberfläche eingestrahlt (siehe Abbil-

dung 3.8). Der Strahl wird an den Elektronen der Probe gestreut. Der Streuwellenvektor q lässt sich für die drei Raumrichtungen durch folgende Gleichung ausdrücken.

$$q_{x,y,z} = \frac{2\pi}{\lambda} \left\{ \begin{array}{l} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{array} \right\} \quad (3.9)$$

Die Streuintensität wird durch folgende Gleichung beschrieben.

$$I(\vec{q}) = \langle |F|^2 \rangle S(q_{\parallel}). \quad (3.10)$$

F : Formfaktor

$S(q)$: Interferenzfunktion

Die Interferenzfunktion stellt die fouriertransformierte Autokorrelationsfunktion der Teilchenlage dar und gibt die räumliche Anordnung der Partikel und ihre laterale Korrelation wieder. Der Formfaktor beschreibt die fouriertransformierte Teilchenform der Streuwelle. Unter Berücksichtigung der Brechung der reflektierten Streuwelle wird der Formfaktor im Rahmen der Distorted-Wave-Born-Näherung (DWBA) beschrieben.

Auf dem Detektor werden die Komponenten q_y und q_z abgebildet. Als Detektor dient ein spezieller CCD-Detektor. Der direkt reflektierte Strahl wird durch einen sogenannten Primärstrahlfänger verdeckt, um eine Beschädigung bzw. Sättigung des Detektors zu vermeiden.

Aus der Lage der Reflexe kann der mittlere Abstand zwischen den Partikeln und der Supergittertyp erhalten werden. Die räumliche Verteilung der Streuung erlaubt Aussagen zur Form der Teilchen. Ferner können die Partikelgröße mit der Größenverteilung und die Verteilung der Teilchenabstände bestimmt werden. Es werden über mehrere mm^2 gemittelte Werte erhalten.

Zur Auswertung der Röntgenstreuungsmessungen wurde das Programm „Scatter“ [69], wie in [70, 71] beschrieben, verwendet. Die Messungen erfolgten im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) am Deutschen Elektronen-Synchrotron-Ring (DESY) in Hamburg. Die Messungen und die Auswertung wurden von Dr. Andreas Frömsdorf durchgeführt.

3.5.6 Rasterkraftmikroskopie

Rasterkraftmikroskopie (Scanning Force Microscopy: SFM) gehört zu den Raster-Sonden-Mikroskopischen Methoden (Scanning Probe Microscopy: SPM). Bei dieser Klasse von

	optische Mikroskopie	konfokale Mikroskopie	SEM	SFM
laterale Aufl.	0.5 μm	170 nm	0.5 – 1 nm	0.1 – 3 nm
Vertikale Aufl.	n. z.	500 nm	n. z.	0.01 nm
Vergößerung	10^3	10^4	10^7	10^9
Medium	Luft, Flüssigkeit, Vakuum	Luft	Vakuum	Luft, Flüssigkeit, Gase, Vakuum

Tab. 3.2: Vergleich der unterschiedlichen Mikroskopiemethoden (Aufl.: Auflösung, n. z.: nicht zugänglich).

Messverfahren wird eine Sonde (im einfachsten Fall eine Metallspitze) in geringer Höhe über der Probenoberfläche im Rastermuster geführt. Die Sonde wird durch Piezoelemente mit hoher Präzision (1–100 pm) positioniert. Die Wechselwirkungen zwischen der Sonde und der Probe werden ausgenutzt, um die Distanz zur Oberfläche zu kontrollieren (Nahfeldregime). Gewöhnlich wird der Abstand der Sonde zur Oberfläche beim Rastern durch eine Rückkopplungsschleife konstant gehalten. Die Steuerungsspannung auf den Piezoelementen liefert die Position der Sonde in den drei Raumrichtungen und bildet die Oberfläche dreidimensional ab.

Bei der Rasterkraftmikroskopie werden die Kräfte, die zwischen einer an einem Federbalken (Cantilever) befestigten Spitze und der Probenoberfläche auftreten, in ein Signal für die Rückkopplungsschleife übersetzt. Ein Laserstrahl wird von der Rückseite des Cantilevers reflektiert und auf eine Photodiode gelenkt (vgl. Abbildung 3.9). Die Photodiode ist in vier Segmente unterteilt und ermöglicht so, unter Ausnutzung der optischen Hebelwirkung, die Verbiegung und Verdrillung des Cantilevers präzise zu bestimmen.

Als Ausgangspunkt zur Beschreibung der zwischen der Spitze und der Oberfläche auftretenden Kräfte kann die potentiellen Energie zwischen zwei Atomen, die durch das Lennard-Jones-Potential (Gleichung 3.11) beschrieben wird, dienen.

$$U(r) \propto \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (3.11)$$

U : potentielle Energie

σ : empirischer Parameter

r : Abstand der Atome

Der erste Quotient in der Gleichung 3.11 beschreibt die abstoßende Kraft, während der zweite Quotient die anziehende Kraft wiedergibt. Zur Bestimmung der gesamten poten-

tiellen Energie müssen die Wechselwirkungen zwischen allen Atomen der Spitze und der Probe berücksichtigt werden.

$$W_{PS} = \int_{V_P} \int_{V_S} U(r - r') n_P(r') n_S(r) dV dV' \quad (3.12)$$

$n_S(r)$: Atomdichte der Probenoberfläche

$n_P(r')$: Atomdichte der Spitze

Aus der Gleichung 3.12 lässt sich die Kraftwirkung zwischen der Spitze und der Oberfläche als Gradient der potentiellen Energie bestimmen [72].

$$\vec{F}_{PS} = -\text{grad}(W_{PS}) \quad (3.13)$$

Im Intermittent-Contact-Modus, der auch als TappingMode™ bekannt ist, wird der Federbalken durch ein zusätzliches Piezoelement in Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz versetzt. Die Resonanzfrequenz ω hängt dabei vom Material und der Geometrie der Feder ab.

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_{eff}}} = \sqrt{\frac{Ybd^3}{4l^3m_{eff}}} \quad (3.14)$$

ω_0 : Kreisfrequenz der freien Grundschiwingung

k : Kraftkonstante

m_{eff} : effektive Masse

Y : Young-Modul/Elastizitätsmodul (materialspezifische Größe):
Verhältnis von Spannung zur Dehnung

w : Breite der Feder

d : Dicke der Feder

l : Länge der Feder

Für die Siliziumnitridcantilever liegt die Resonanzfrequenz gewöhnlich bei ca. 20 kHz ($k = 0.1 \frac{\text{N}}{\text{m}}$). Die Siliziumcantilever weisen gewöhnlich die Grundschiwingung bei 7–300 kHz ($k = 2 - 50 \frac{\text{N}}{\text{m}}$) auf. Die Wechselwirkungen der Probe mit der Spitze führen zur Phasenverschiebung und Verringerung der Schwingungsamplitude, die als Signal für die Rückkopplungsschleife eingesetzt wird. Die Spitze befindet sich dabei nur zeitweilig im Kontakt mit

der Probe, wodurch die Spitze im Gegensatz zum Contact-Modus nicht an der Oberfläche kleben bleibt. Der geringere Druck auf die Oberfläche ermöglicht Messungen an fragilen Oberflächen.

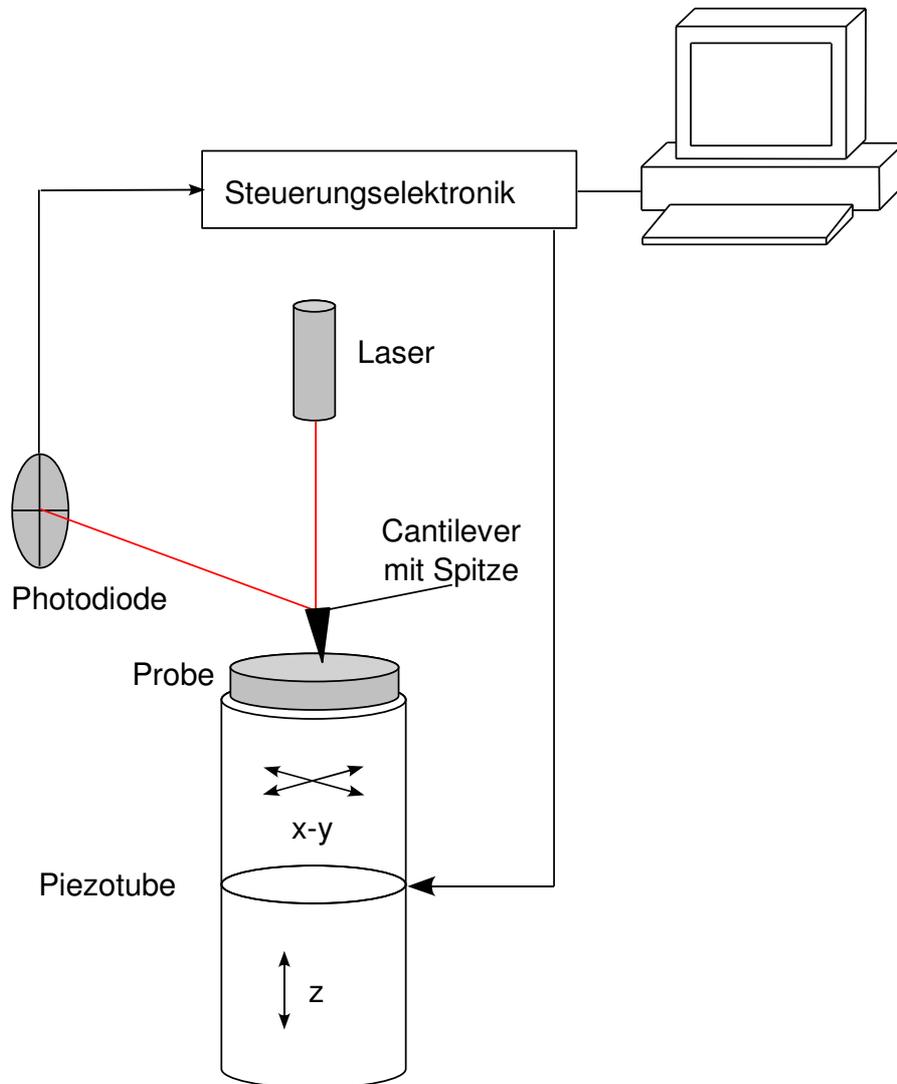


Abb. 3.9: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Rasterkraftmikroskops.

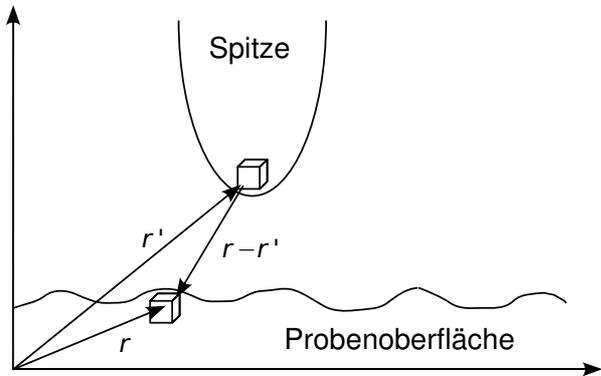


Abb. 3.10: Veranschaulichung der Gleichung 3.12.

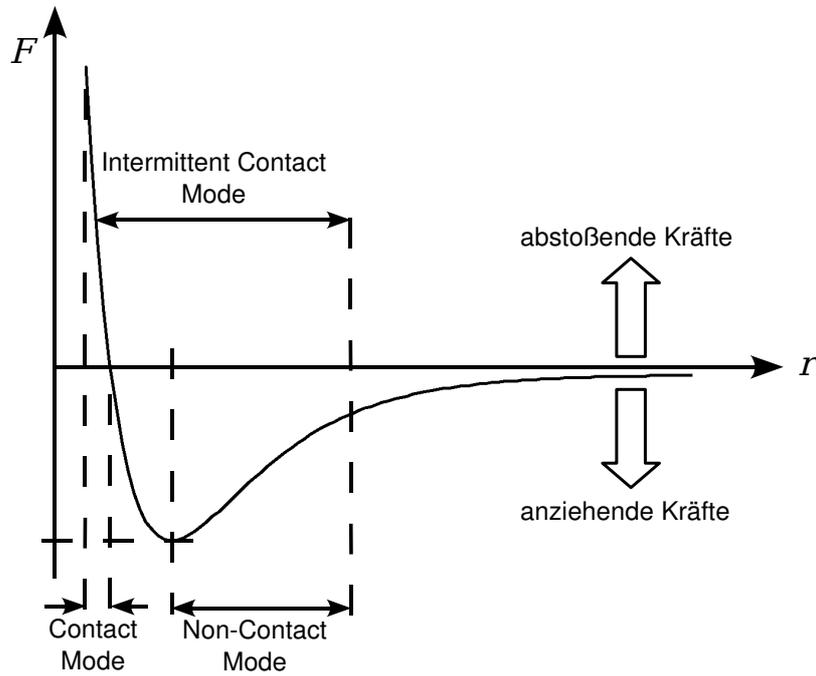


Abb. 3.11: Veranschaulichung der rasterkraftmikroskopischen Betriebsmodi anhand einer Kraft-Abstandskurve (r : Abstand Spitze-Oberfläche, F : Kraft).

3.5.7 Rasteroberflächenpotentialmikroskopie

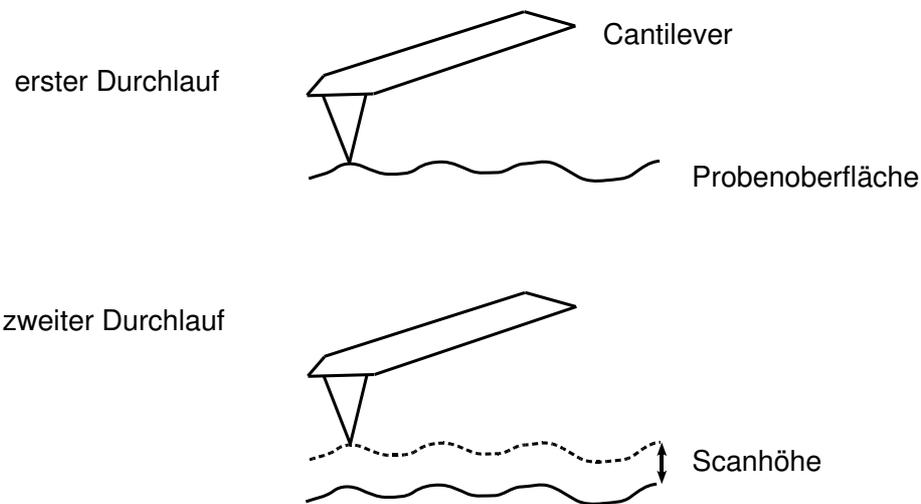


Abb. 3.12: Schematische Darstellung des LiftMode™. Im ersten Scan wird die Topographie ermittelt. Im zweiten Durchlauf wird die Spitze angehoben und im konstanten Abstand über der Oberfläche geführt.

Lokale statische Oberflächenpotentiale können durch Rasteroberflächenpotentialmessungen (Scanning Surface Potential Imaging: SSPI [73, 74, 75]) untersucht werden. SSPI ist eine SPM-Methode, bei der mit einer leitfähigen SFM-Spitze im ersten Durchlauf die Topographie im Intermittent-Contact-Modus ermittelt und gespeichert wird. Im zweiten Durchlauf wird die Spitze über der Oberfläche in einem definierten Abstand entlang der Oberflächentopographie geführt, wobei das Schwingpiezoelement ausgeschaltet und eine Gleich- und Wechselspannung an der Spitze moduliert wird.

$$\Delta U = \Delta U_{\text{DC}} + U_{\text{AC}} \sin(\omega t) \quad (3.15)$$

ΔU : am Cantilever anliegende Spannung

U_{AC} : Amplitude der Wechselspannung

ΔU_{DC} : Potentialdifferenz zwischen der Spitze und der Oberfläche

Die Frequenz der angelegten Wechselspannung entspricht gewöhnlich der Grundresonanzfrequenz des Cantilevers ω_0 . Die Spitze und die Oberfläche bilden eine Kapazität C , dessen gespeicherte Energie E durch die Gleichung 3.16 gegeben ist.

$$E = \frac{1}{2} C (\Delta U)^2 \quad (3.16)$$

Die auf den Federbalken wirkende Kraft F_z kann als der Gradient der in der Kapazität gespeicherten Energie E formuliert werden.

$$F_z = -\frac{dE}{dz} = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} (\Delta U)^2 \quad (3.17)$$

$$F_z = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \left((\Delta U_{DC})^2 + 2\Delta U_{DC} U_{AC} \sin(\omega t) + (U_{AC} \sin(\omega t))^2 \right) \quad (3.18)$$

Mit $2 \sin^2(\omega t) = 1 - \cos(2\omega t)$ wird folgender Ausdruck erhalten.

$$F_z = -\frac{1}{2} \frac{dC}{dz} \underbrace{\left((\Delta U_{DC})^2 + \frac{1}{2} U_{AC}^2 \right)}_{\text{DC-Term}} - \underbrace{\frac{dC}{dz} \Delta U_{DC} U_{AC} \sin(\omega t)}_{\omega\text{-Term}} + \underbrace{\frac{1}{4} \frac{dC}{dz} U_{AC}^2 \cos(2\omega t)}_{2\omega\text{-Term}}. \quad (3.19)$$

Da der Federbalken v. a. empfindlich gegenüber den Kräften nahe der Resonanzfrequenz ist, bestimmt der ω -Term im Wesentlichen die Kraft, die die Feder in Schwingungen versetzen kann und die Gleichung 3.19 lässt sich vereinfachen.

$$F_z \approx -\frac{dC}{dz} \Delta U_{DC} U_{AC} \sin(\omega t) \quad (3.20)$$

Ist ΔU_{DC} ungleich Null, wirkt eine oszillierende Kraft auf den Federbalken. Die resultierende Schwingungsamplitude ist proportional zu $\frac{dC}{dz} \Delta U_{DC} U_{AC}$. Die Cantilevervibrationen werden wie im Intermittent-Contact-Modus detektiert und die Spannung am Cantilever via Rückkopplungsschleife soweit verändert, dass das Potential am Cantilever dem lokalen Oberflächenpotential entspricht und keine Cantilevervibrationen detektiert werden.

$$\Delta U_{DC} = 0 \quad \Rightarrow \quad F_z = 0 \quad (3.21)$$

Aus der Justierung des Potentials an der Spitze zusammen mit der lateralen Spitzenposition wird die Oberflächenpotentialverteilung erhalten, die als lokale Austrittsarbeit der Oberfläche interpretiert werden kann, wenn dem System kein elektrisches Potential aufgezwungen wird. Die erhaltene Potentialinformation trägt einen semiquantitativen Charakter. Quantitativ können die relativen Potentialdifferenzen innerhalb einer Aufnahme bestimmt werden. Aufgrund der auftretenden Kontaktpotentiale wird ein chemischer Kontrast beobachtet. Der typische Rauschpegel liegt bei zehn Millivolt, was der vertikalen Auflösung entspricht. Die Hubhöhe der Spitze sollte mindestens 10 nm über der höchsten Erhebung der Oberfläche liegen, um ein Einkoppeln der topographischen Gegebenheiten zu vermeiden. Da nur der vertikale Abstand der Spitze von der Oberfläche ermittelt

wird und die eingesetzten Spitzen gewöhnlich einen Öffnungswinkel von ca. 25° aufweisen, können v. a. steile Kanten in das Potentialsignal einkoppeln. Die Hubhöhe ist dabei ein relativer Wert, denn als die Nullhöhe wird die Cantileveramplitude im Intermittent-Contact-Modus definiert. Da es sich um eine Fernfeldwirkung handelt, hängt die laterale Auflösung nicht nur von dem äußersten Ende der Spitze, sondern zu einem gewissen Anteil auch von der Form der gesamten Spitze und zu einem geringen Anteil von der Cantilevergeometrie und dem Potential der gesamten Probe ab. Die laterale Auflösung hängt ferner von der Scanhöhe und der Geometrie der Probe ab. Insbesondere punktuelle Ladungen und eindimensionale Potentialverläufe werden stark verschmiert abgebildet.

Die Rasterkraftmikroskopie- und die Rasteroberflächenpotentialmessungen wurden an einem MultiMode-SPM mit einem „J-Scanner“ und dem NanoScope-IV-Controller von Veeco Instruments durchgeführt. Als „Sensor“ wurden metallbeschichtete Siliziumspitzen verwendet (siehe Tabelle 3.3).

Herstellerbezeichnung der Spitzen	Bezugsquelle (Hersteller)	Beschichtung	nominale freie Resonanzfrequenz [kHz]
OSCM-PT	Veeco Instruments (Olympus)	Pt	70
SCM-PIT	Veeco Instruments	Pt/Ir	75
NSC14	MikroMasch	Ti/Pt	160
NSC18	MikroMasch	Ti/Pt	75

Tab. 3.3: Für die Oberflächenpotentialmessungen verwendete Spitzen.

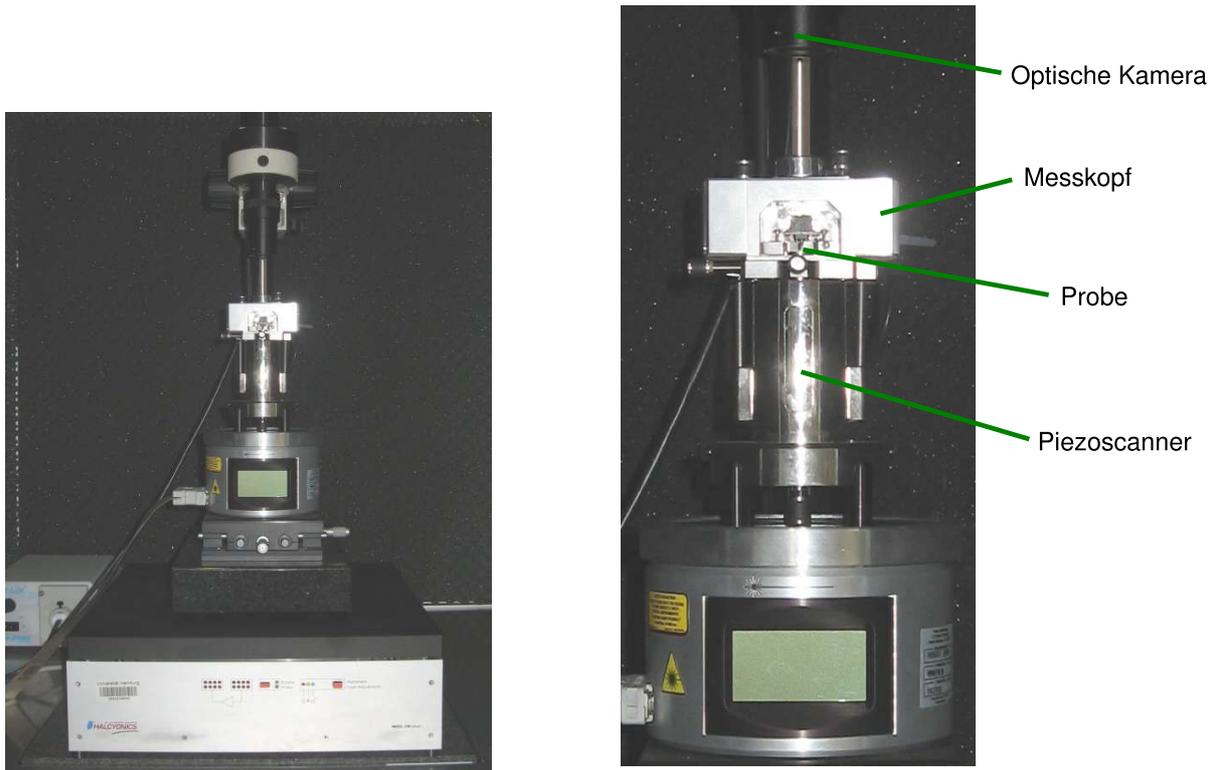


Abb. 3.13: MultiMode-Rasterkraftmikroskop von Veeco Instruments. Das Gerät ist in einer schallisolierten Box auf einem schwingungsgedämpften Tisch positioniert.

3.5.8 Elektrische Messungen

Die elektrischen Messungen wurden bei Raumtemperatur in einer abgeschirmten Box durchgeführt. Die Tieftemperaturmessungen erfolgten in einem OptistatCF-Kryostat von Oxford Instruments und in der VFTTP4 Probestation von Lake Shore Cryotronics. Die Messungen im magnetischen Feld erfolgten in der Probestation, die mit einer supraleitenden Magnetspule ausgestattet war. Das Magnetfeld konnte senkrecht zur Probenoberfläche angelegt werden. Für die Tieftemperaturmessungen im OptistatCF wurden die Proben durch Wedge-Wedge-Bonden elektrisch kontaktiert. Die Leitungen waren soweit wie möglich doppelt abgeschirmt. Als Kühlmedium wurde entweder flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium verwendet. Als Messinstrumente wurden 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer von Agilent Technologies und 4200-SCS Semiconductor Characterization System von Keithley Instruments verwendet. Die beiden Geräte stellten vier unabhängige Spannungsquellen zur Verfügung. Gleichzeitig konnten bis zu vier Spannungen mit einer Genauigkeit von wenigen μV und vier Stromstärken mit einer Präzision von wenigen fA ermittelt werden.



Abb. 3.14: Experimenteller Aufbau für die elektrischen Messungen bei tiefen Temperaturen, bestehend aus der VFTTP4 Probestation von Lake Shore Cryotronics (links) und dem 4200-SCS Semiconductor Characterization System von Keithley Instruments (rechts). In der Mitte befindet sich die Steuerungselektronik der Probestation.

Abb. 3.15: Innenansicht der Probekammer der Probestation. In der Mitte befindet sich ein Kupferblock, der elektrisch kontaktiert wurde. Die in die Kammer hineinragenden Elektroden konnten durch Mikromanipulatoren ohne Vakuumunterbrechung positioniert werden. Zur Vergrößerung stand ein Videomikroskop zur Verfügung. Das Magnetfeld wurde entlang der Probennormale angelegt. Die unter der Probe befindliche Magnetspule ist nicht sichtbar.

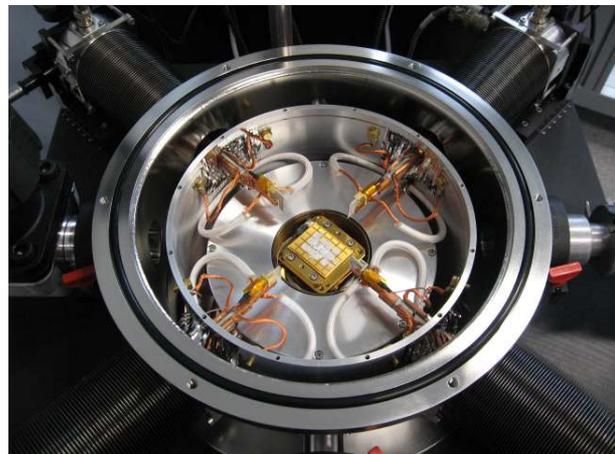




Abb. 3.16: OptistatCF-Kryostat von Oxford Instruments (links) und 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer von Agilent Technologies (rechts). In der Mitte befindet sich die elektrisch abgeschirmte Box mit Mikromanipulatoren und optischer Mikroskopkamera zur Kontaktierung der Elektroden.

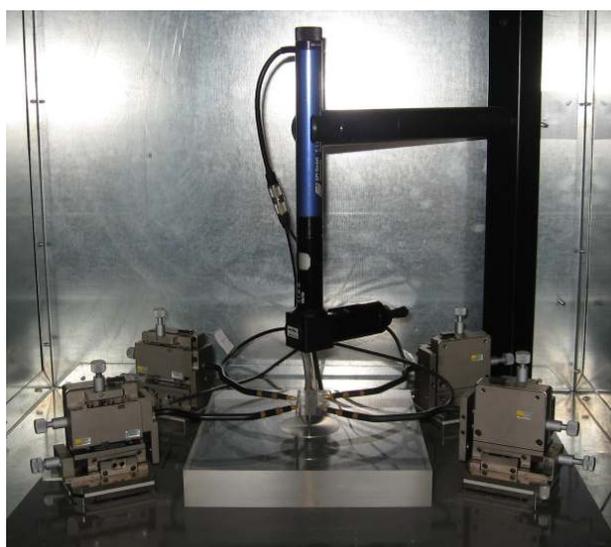
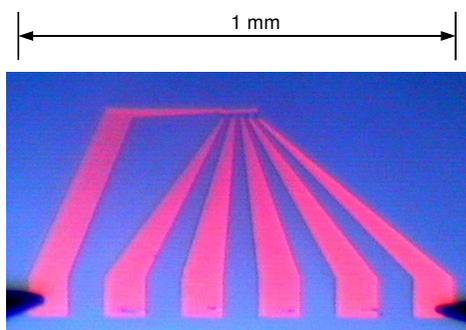
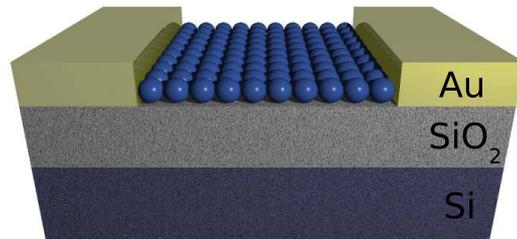


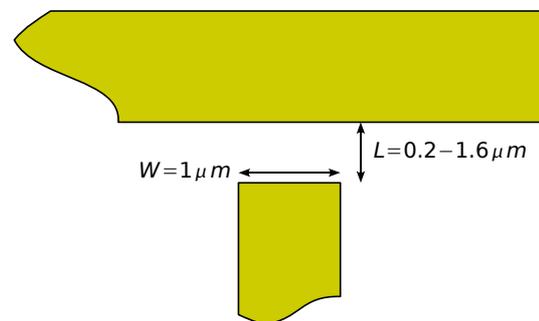
Abb. 3.17: Innenansicht der elektrisch abgeschirmten Box. Zur Positionierung der Elektroden dienten vier Mikromanipulatoren und ein Videomikroskop. Die Probenaufnahme wurde elektrisch kontaktiert.

3.6 Probendesign

Abb. 3.18: Schematische Darstellung der für die elektrischen Messungen verwendeten Substrate. Die aufgedampften Goldelektroden waren 30 nm hoch, die Dicke der Siliziumoxidschicht betrug 100 bis 400 nm.

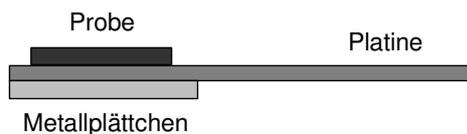


(a)

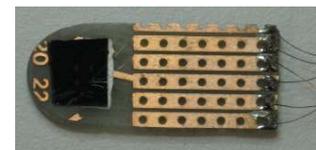


(b)

Abb. 3.19: Optische Aufnahme der Elektrodenstrukturen mit den Kontakten für Wedge-Bonden (a). Schematische Darstellung der vergrößerten Elektroden (b).



(a)



(b)

Abb. 3.20: Schematische Seitenansicht der Probe für die Tieftemperatur- und Oberflächenpotentialmessungen (a). Draufsicht auf eine verwendete Probe (b).

Es wurden unterschiedliche Goldelektrodenkonfigurationen mittels Elektronenstrahlithographie auf Silizium(100)-Wafern mit einem spezifischen Widerstand von $0.015 - 0.025 \Omega\text{cm}$ und einer thermisch erzeugten $100-400 \text{ nm}$ dicken Siliziumoxidschicht hergestellt. Für die elektrischen Messungen im Kryostaten und für die Oberflächenpotentialmessungen wurden die beschichteten Substrate auf strukturierten Platinen mit Silberleitlack geklebt (Backgateanschluss) und durch Wedge-Wedge-Bonden elektrisch mit den Platinenbahnen kontaktiert.

Die Siliziumwafer wurden von der Firma CrysTec bezogen. Das bei der Elektronenstrahl-lithographie verwendete Feingold wurde bei einer Bank erworben und hatte eine Reinheit von 99.999%. Das als Haftvermittler verwendete Aluminium stammt von Sigma-Aldrich Chemie und hatte eine Reinheit von mindestens 99.99%.

4 Berechnungen

In der Literatur wurden unterschiedliche Modelle als Näherung verwendet, um die geometrische Kapazität zu bestimmen (siehe Abschnitt 2.2.1). In [57, 76, 77] wurde z. B. die Kugelkondensatorkapazität verwendet und jeweils auf die Veröffentlichung von Ables et al. [61] verwiesen. In [78] wurde das Modell einer Hemisphäre über einer flachen Oberfläche angenommen und auf die Arbeit von Laikhtman und Wolf verwiesen [79]. Da diese Modelle die Verhältnisse in einem Nanopartikelfilm, an den Spannung angelegt wird, nur sehr ungenau wiedergeben, muss die Tunnelkontaktkapazität numerisch berechnet werden.

Zur Ermittlung der Ladungsenergie und der Coulomb-Blockade wurde die geometrische Kapazität der Partikel im Film numerisch berechnet. Für diesen Zweck wurde die Finite-Elemente-Methode (FEM) angewendet. Ferner wurde FEM verwendet, um die maximale Auflösung der Oberflächenpotentialmessungen zu bestimmen. Als Software kamen die Open-Source-Pakete Gmsh [80] als Pre- und Post-Processor und GetDP [81, 82, 83] als Solver zum Einsatz. Die Rechnungen erfolgten am Linux-Cluster des Norddeutschen Verbunds für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN).

4.1 Finite-Elemente-Methode

Finite-Elemente-Methoden (FEM) gehören zu den wichtigsten Methoden zur numerischen Lösung partieller Differentialgleichungen mit Randbedingungen. Der erste Schritt der FEM-Methode besteht darin die Geometrie der Aufgabe zu definieren und diese Domäne in einzelne Elemente (finite Elemente) so zu unterteilen, dass der gesamte Bereich abgedeckt und keine Lücken und Überschneidungen auftreten. Zusammen bilden finite Elemente ein Netzgitter (Mesh). Die verwendeten geometrischen Elemente können z. B. Dreiecke für zweidimensionale Körper und Tetraeder für dreidimensionale Gebilde sein. Die Kantenlänge der Elemente wird als charakteristische Länge bezeichnet und muss in den gebogenen Bereichen möglichst klein sein, um die Krümmung genaustens möglich abzubilden. Unter Berücksichtigung der festgelegten Randbedingungen (hier Dirichlet-Randbedingungen: direkte Vorgabe der Funktionswerte) wird die Differentialgleichung

der Problemstellung für die Elemente numerisch gelöst. Bei der Lösung wird die Kontinuitätsbedingung berücksichtigt: An jedem Knotenpunkt müssen die benachbarten Elemente den gleichen Wert besitzen. Es ergibt sich ein Gleichungssystem für jedes Element und daraus die Matrix des gesamten Lösungssystems. Die Gesamtmatrix enthält Zahlenwerte ungleich Null nur an den Knotenpunkten. Das erhaltene Gleichungssystem wird iterativ durch die Restfehlerminimierung z. B. nach Galerkin gelöst.

Bei der Behandlung elektrostatischer Probleme mit der Finite-Elemente-Methode muss die Poisson-Gleichung für das Problemgebiet gelöst werden.

$$\Delta\varphi = -\frac{\rho}{\varepsilon} \quad (4.1)$$

$\Delta = \sum_{i=1}^n \frac{\partial^2}{\partial x_i^2}$: Laplace-Operator

φ : elektrisches Potential

ρ : Ladungsdichte

ε : Dielektrizitätskonstante

Für die drei kartesischen Koordinaten nimmt die Poisson-Gleichung folgende Form an.

$$\frac{\partial^2 \varphi(x, y, z)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi(x, y, z)}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi(x, y, z)}{\partial z^2} = -\frac{\rho(x, y, z)}{\varepsilon} \quad (4.2)$$

Zur Berechnung der Kapazitäten wurde den metallischen Bestandteilen des Modells ein festes Potential zugewiesen (Dirichlet-Randbedingungen) und zwar zwischen einem und null Volt. Die Kapazität wurde als Quotient aus der Ladung Q und dem Potential φ erhalten.

$$C = \frac{Q}{\varphi} \quad (4.3)$$

Um die Verlässlichkeit des angewendeten FEM-Verfahrens abzuschätzen, wurde erst die Kapazität eines Kugelkondensators (siehe Gleichung 2.14, Seite 19) analytisch bestimmt. Für das gleiche Modell wurden FEM-Berechnungen mit unterschiedlicher charakteristischer Länge zwischen 0.1 nm und 1 nm durchgeführt. Die daraus erhaltenen Abweichungen lagen zwischen 0.6 % und unter 0.01 %. Ab einer charakteristischen Länge von 2 nm wurde eine Abweichung von 8 % ermittelt.

4.2 Berechnung der geometrischen Kapazität

Als Modell eines Partikels in einem hexagonalen Gitter wurde eine hexagonale Zelle bestehend aus einer Kugel umgeben von sechs gleichen Kugeln verwendet. Es wurde ein

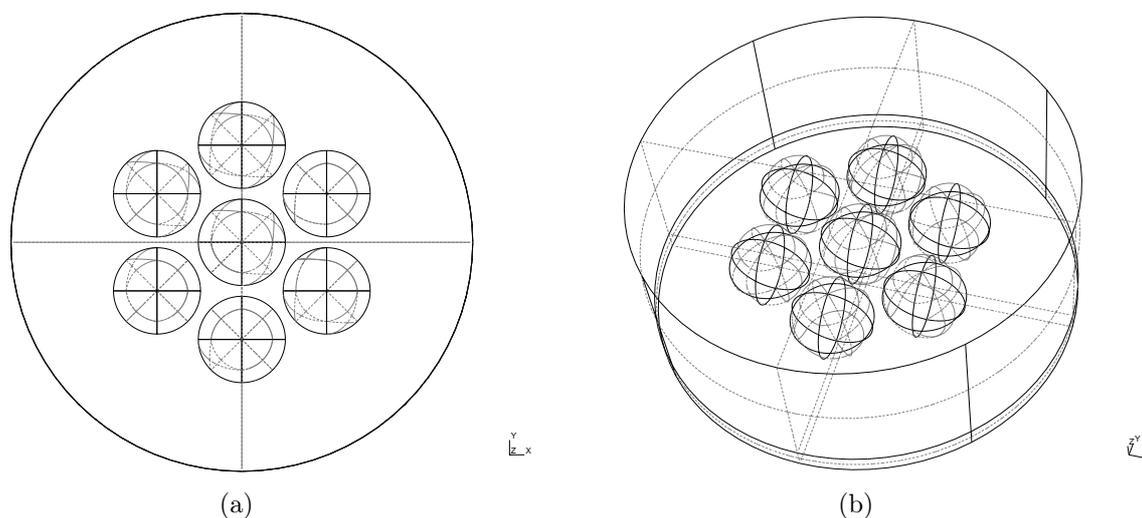


Abb. 4.1: Verwendete Geometrie.

Kugeldurchmesser von 8 nm gewählt und ein Abstand von 1 nm als der kleinste Abstand zwischen den Kugeloberflächen. Unter den Kugeln wurde eine 1 nm entfernte Unterlage definiert (Siliziumoxidschicht). Um ein möglichst glattes Gitter zu erhalten, wurde eine charakteristische Länge von 0.4 nm für die Tetraeder und die Dreiecke benutzt. Der Wert der charakteristischen Länge war begrenzt durch die Kapazität des zur Verfügung stehenden Arbeitsspeichers. Den Kugeln wurde jeweils ein definiertes elektrisches Poten-

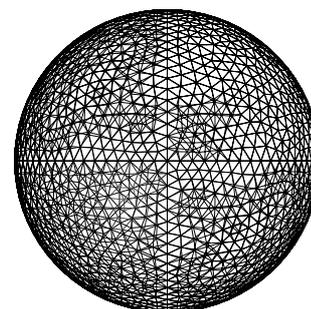


Abb. 4.2: Verwendetes Netzgitter: die Kugeloberfläche wird durch Dreiecke abgebildet. Das Volumen wird durch Tetraeder gefüllt.

tial zugeordnet und zwar so, dass ein linearer Spannungsabfall erhalten wurde. Der Siliziumoxidschicht wurde eine relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r von 4.48 [84] zugeordnet und für den Raum zwischen den Kugeln unterschiedliche Werte von eins (Luft) bis neun (Alkane) [84]. Die aus diesem Modell erhaltene Potential- und Feldverteilung sind

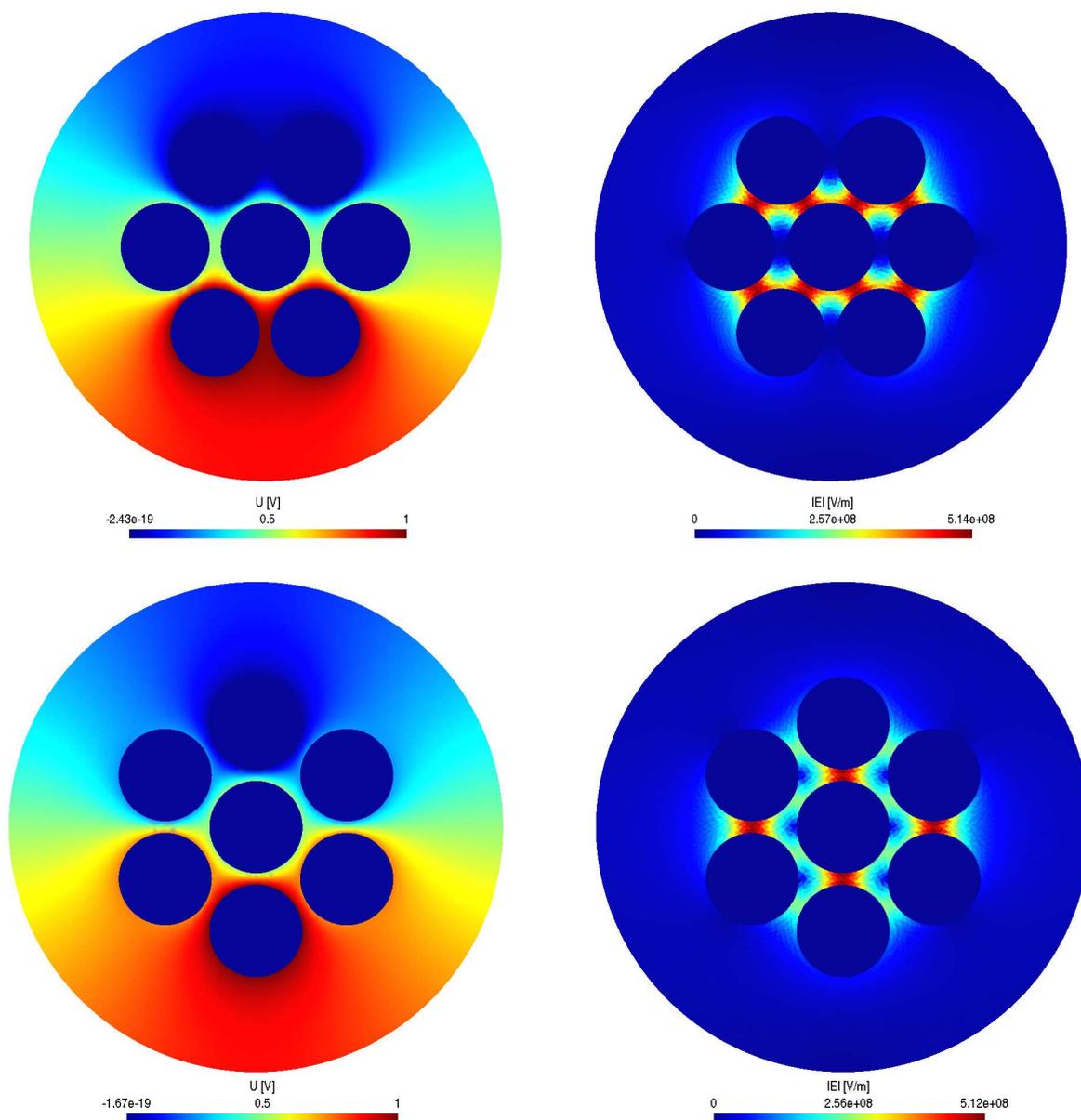


Abb. 4.3: Horizontaler Schnitt durch die berechnete Potentialverteilung zwischen den Kugeln (links) und ein Schnitt durch die Verteilung des Betrages der elektrischen Feldstärke (rechts). Die Berechnungen wurden für einen Potentialabfall bei unterschiedlicher Orientierung der Zelle durchgeführt, längs der [100]-Richtung (unten) und um 30° um die z -Achse gedreht (oben).

in Abbildung 4.3 dargestellt. Für die Kapazität der mittleren Kugel wurde ein Wert von $1.1 \cdot 10^{-23}$ F für eine relative Dielektrizitätskonstante eins erhalten. Da die Kapazität direkt proportional zur Dielektrizitätszahl ist, können die Kapazitäten für abweichende relative Dielektrizitätskonstanten durch die Multiplikation mit diesen erhalten werden. Es wurden auch Berechnungen für ein um 30° um die z-Achse gedrehtes Potentialgefälle durchgeführt, die jedoch keine nennenswerte Abweichung der erhaltenen Kapazitäten zeigten. Da der Wert der geometrischen Kapazität im Vergleich zur Eigenkapazität für eine Kugel mit dem gleichen Durchmesser ($1.2 \cdot 10^{-18}$ F) mehrere Größenordnungen kleiner ist, wird die Gesamtkapazität eines Partikels im betrachteten hexagonalen zweidimensionalen Supergitter durch die Eigenkapazität der Partikel bestimmt und die geometrische Kapazität kann vernachlässigt werden. Bei welcher Partikelgröße die geometrische Kapazität nicht mehr vernachlässigbar wird, wurde ermittelt, indem die geometrischen Kapazitäten für unterschiedliche Partikelradien, bei sonst gleichbleibenden Parametern (1 nm Partikelabstand, $\varepsilon = \varepsilon_0$) berechnet wurden (vgl. Abbildung 4.4). Da die Kugeloberfläche mit dem

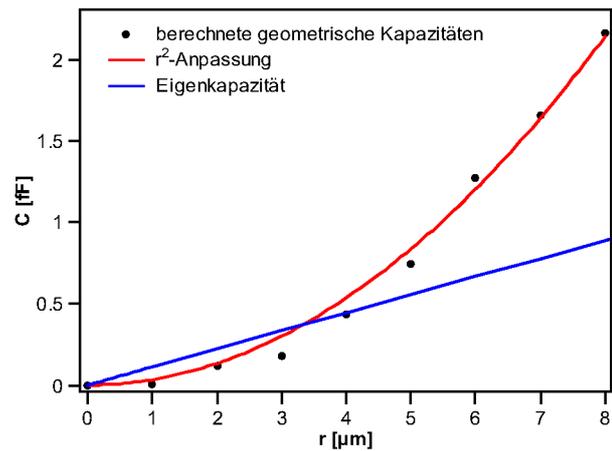


Abb. 4.4: Auftragung der berechneten geometrischen Kapazitäten gegen den Partikelradius mit der parabolischen Anpassung. Der Schnitt mit der Eigenkapazität liegt bei $3.643 \mu\text{m}$.

Quadrat des Kugelradius wächst, sollte die geometrische Kapazität C_{geo} proportional dem Quadrat des Partikelradius r sein, während die Eigenkapazität C_{eigen} proportional vom Radius abhängt.

$$C_{\text{geo}} \propto r^2 \quad C_{\text{eigen}} = 4\pi\varepsilon r \quad (4.4)$$

Die parabolische Anpassung zeigte eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten und ergab die Proportionalitätskonstante. Gleichsetzen von C_{geo} mit C_{eigen} ergab den Partikelradius $3.643 \mu\text{m}$, bei dem die Eigenkapazität der geometrischen entspricht. Erst bei größeren Partikelradien übersteigt die geometrische Kapazität die Eigenkapazität. Da beide Kapazitäten proportional zur Dielektrizitätszahl sind, werden sie auch gleichermaßen beeinflusst. Es muss noch die Frage geklärt werden, wie der Partikelabstand das Verhältnis

der Eigen- und der geometrischen Kapazität beeinflusst. Dazu wurden Berechnungen für unterschiedliche Partikelabstände durchgeführt mit charakteristischen Längen von 0.3 nm. Die erhaltenen Daten wurden durch ein Polynom angepasst (siehe Abbildung 4.5).

$$C(\delta) = a + b\delta^{-1} + c\delta^{-2} \quad (4.5)$$

$$a = 8.6 \cdot 10^{-24} \text{ F} \quad (4.6)$$

$$b = -2.5 \cdot 10^{-32} \text{ Fm} \quad (4.7)$$

$$c = 1.5 \cdot 10^{-40} \text{ Fm}^2 \quad (4.8)$$

δ : kürzester Abstand zwischen den Partikeloberflächen

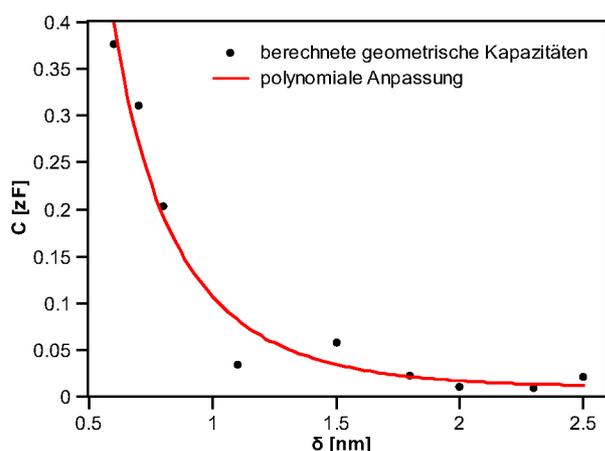


Abb. 4.5: Abhängigkeit der berechneten geometrischen Kapazität von dem Partikelabstand in einem hexagonalen Supergitter.

Für die Abhängigkeit der Kapazität von den beiden Variablen ließ sich folgender Ausdruck ermitteln.

$$C_{\text{geo}}(r, \delta) = 6.25 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-2} \varepsilon_r (a + b\delta^{-1} + c\delta^{-2}) r^2 \quad (4.9)$$

Die physikalisch sinnvollen Werte für den Partikelabstand liegen im Bereich zwischen 0.2 nm und einigen nm, da bei kleineren Abständen metallisches Verhalten auftritt und bei höheren Werten der Widerstand so groß wird, dass kein Stromfluss auftreten würde. Das heißt, die geometrische Kapazität kann den Wert der Eigenkapazität bei Partikelradien kleiner $3.643 \mu\text{m}$ nur für Partikelabstände kleiner 1 nm übertreffen. Für den Extremfall eines Abstands von 0.2 nm ergab sich daraus ein Wert von 482 nm für den Partikelradius. Mit anderen Worten: die geometrische Kapazität für sphärische Partikel in einem hexagonalen Supergitter beginnt gegenüber der Eigenkapazität der Partikel erst für Partikeldurchmesser größer $1 \mu\text{m}$ zu dominieren.

Bei kleinen Strukturen können die nach der klassischen Elektrostatik berechneten Werte für die Kapazität von den experimentell gefundenen Werten abweichen. Während im klassischen Modell davon ausgegangen wird, dass das elektrische Feld den Leiter nicht durchdringt, kann das Feld in den Leiter bis in eine Tiefe, die durch die Thomas-Fermi-Abschirmlänge beschrieben wird, eindringen [85]. Die Abschirmlänge ist eine Funktion der Zustandsdichte und macht sich erst bei Nanostrukturen aufgrund ihrer geringen Größe bemerkbar. Da durch diesen Effekt die Eigenkapazität der Partikel auch beeinflusst wird, gilt die oben getroffene Aussage, dass die geometrische Kapazität gegenüber der Eigenkapazität bei Partikeln von wenigen Nanometern Durchmesser vernachlässigbar ist, weiterhin.

Der Versuch die Ladungsenergie der Partikel in einem Nanopartikelfilm aus der geometrischen bzw. der Eigenkapazität zu erhalten, muss scheitern, solange die statische Dielektrizitätszahl des die Partikel umgebenden Mediums nicht bekannt ist. In der Literatur wurden z. B. Ladungsenergien aus der Kugelkapazität ermittelt [57, 76, 77] und stets auf die Arbeit von Abeles verwiesen [61]. Die Feldverteilung in Nanopartikelfilmen wird durch ein solches Modell nur sehr ungenau wiedergegeben, ein Umstand der bereits bei Abeles Erwähnung fand [61]. Erhalten wurden jedoch sinnvolle Werte, da die Dielektrizitätszahl günstig gewählt wurde, ohne den genauen Wert für das betrachtete System zu kennen. Aus dem gleichen Grund müssen auch die Arbeiten kritisch gesehen werden, in denen die Ladungsenergie aus der Kapazität einer Hemisphäre über einer ebenen Fläche berechnet wurde [86].

4.3 Bestimmung der lateralen Auflösung der Oberflächenpotentialmessungen

Bei den Rasteroberflächenpotentialmessungen wirkt auf die metallbeschichtete Spitze eine oszillierende Kraft, die als Signal für die Rückkopplungsschleife verwendet wird. Diese Kraft ist proportional dem elektrischen Feld zwischen der Spitze und der Oberfläche. Zur Bestimmung der lateralen Auflösung wurde ein zweidimensionales Modell der Spitze bestehend aus einer Halbkugel mit einem Radius von 15 nm – entsprechend dem äußeren Ende der Spitze – und einem Trapez entsprechend einem Konus mit einem Öffnungswinkel von 20° erstellt. Die Werte für die Geometrie der Spitze stammen vom Cantilever-Hersteller (Veeco Instruments). Die verwendete charakteristische Länge war 1.5 nm. Unter dem äußeren Ende der Spitze wurde in einem definierten Abstand die Probenoberfläche durch eine Linie simuliert. Zwischen der Spitze und der Probenoberfläche wurde ein Potential von

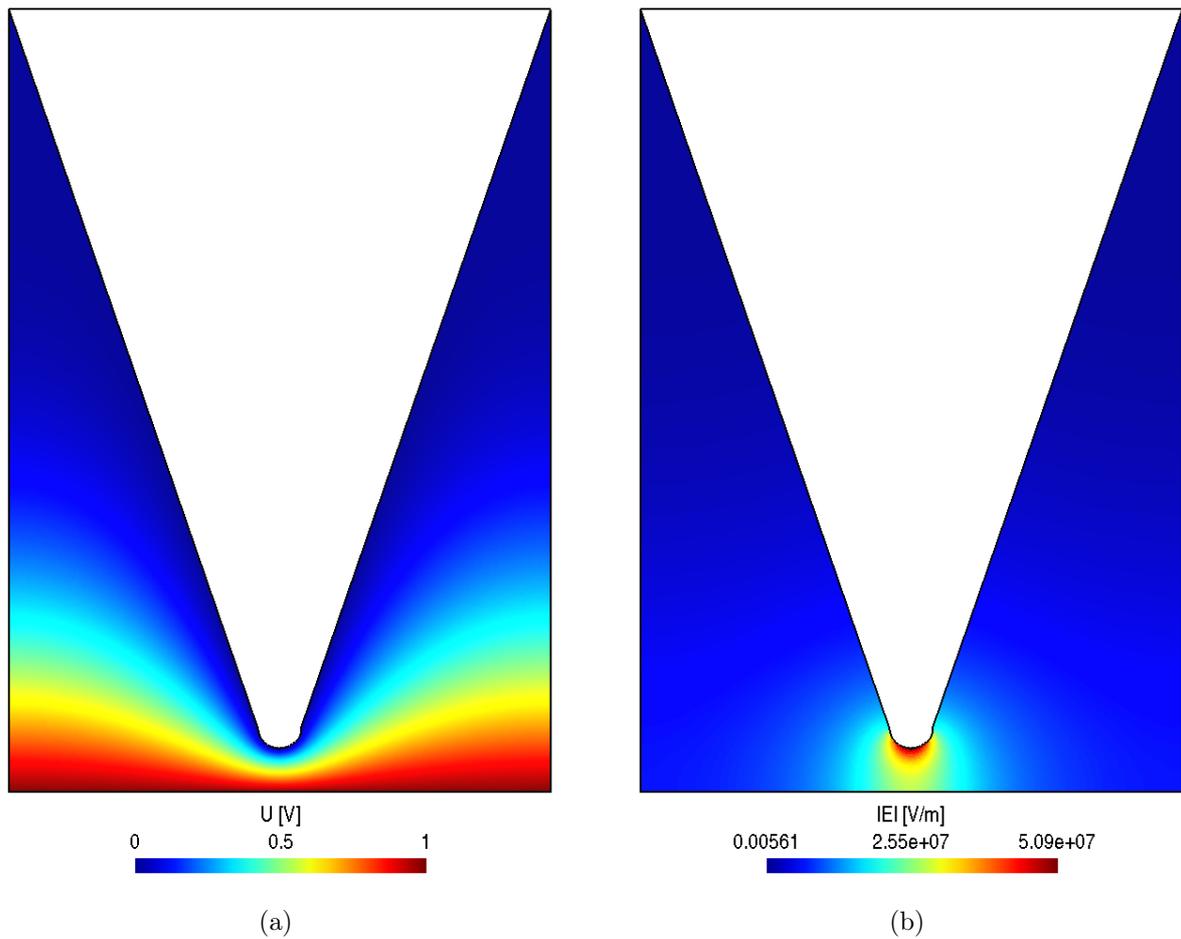


Abb. 4.6: Berechnete Potentialverteilung (a) und die Verteilung des elektrischen Feldes (b) für einen Abstand von 30 nm zwischen der Spitze und der Oberfläche für eine Potentialdifferenz von 1 V.

1 V festgelegt und daraus die Potentialverteilung berechnet (siehe Abbildung 4.6). Entlang einer 0.1 nm über der Probenoberfläche definierten Linie wurden die Werte für das elektrische Feld extrahiert. Aus der Halbwertsbreite der Lorentz-Anpassung (siehe Abbildung 4.7) wurde die laterale Auflösung für unterschiedliche Abstände zwischen der Spitze und der Probenoberfläche berechnet. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 4.1 zusammengefasst. Um den Einfluss der Oberflächengeometrie auf die Potentialmessungen zu studieren, wurde ein Querschnitt durch die Elektroden mit der experimentell verwendeten Geometrie (siehe Abschnitt 3.6) simuliert. Die resultierenden Potential- und Feldverteilung sind in der Abbildung 4.8 dargestellt. Aus der Potentialverteilung wurden die Potentialwerte entlang einer Linie bei einem konstanten Abstand zur Oberfläche extrahiert. Die Vorgehensweise entspricht dabei einer Scanlinie bei Oberflächenpotentialmessungen zwischen zwei Elektroden bei angelegter Spannung. Der erhaltene Potentialverlauf ist für unterschiedli-

Tab. 4.1: Ergebnisse der Rechnungen für die laterale Auflösung Δx in Abhängigkeit von dem Abstand der Spitze von der Probenoberfläche d , mit dem Bestimmtheitsmaß der Lorentz-Anpassung R^2 .

d [nm]	Δx [nm]	R^2
1	11	0.998
5	26	0.998
10	40	0.998
20	65	0.999
30	87	0.999

che Abstände zur Oberfläche in der Abbildung 4.9 dargestellt. An den Elektrodenkanten sollte der Potentialverlauf vom linearen Verhalten abweichen und kann an dieser Stelle Artefakte aufweisen, die auf die Oberflächengeometrie zurückzuführen sind.

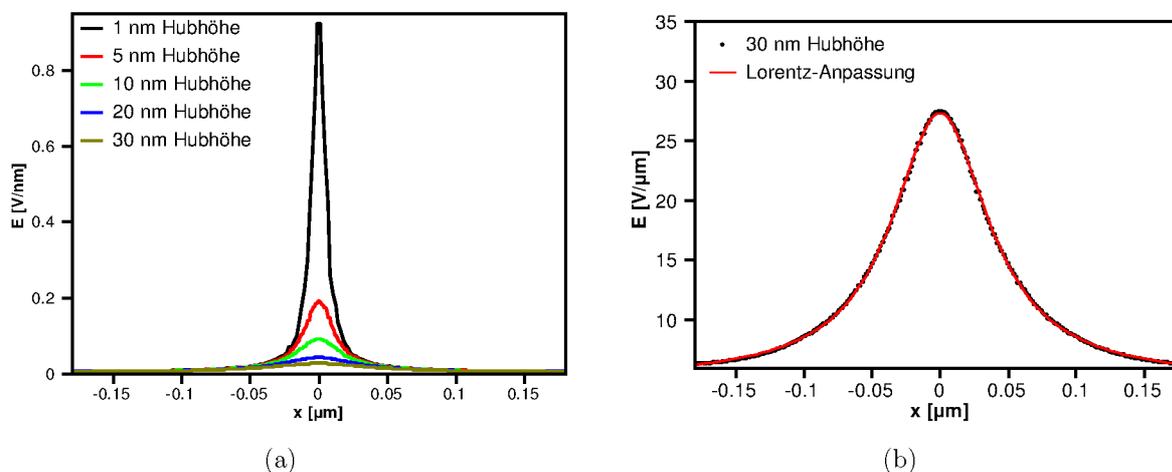


Abb. 4.7: Werte aus den Schnitten durch das berechnete elektrische Feld zwischen einer idealen Spitze und einer Bodenplatte bei unterschiedlichen Abständen der Spitze vom Boden (a) und die Werte mit einer Lorentz-Anpassung für 30 nm Abstand (b).

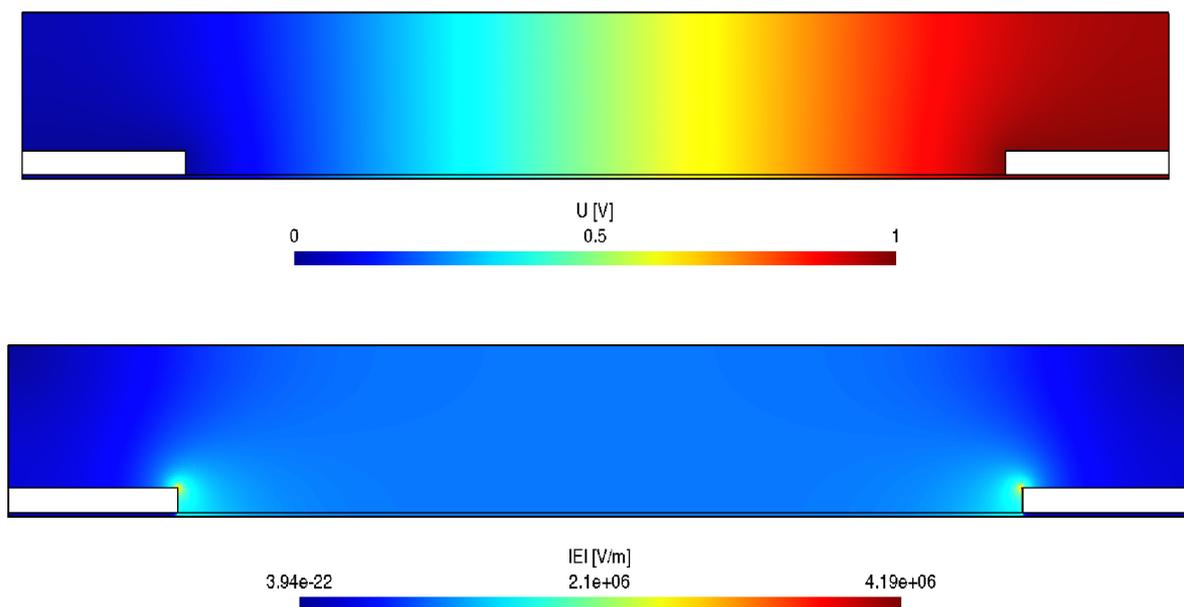


Abb. 4.8: Ergebnis der Kalkulation für zwei Elektroden. Oben ist die Potentialverteilung dargestellt, in der Mitte die Verteilung des elektrischen Feldes. Das höchste elektrische Feld tritt an den Elektrodenkanten auf.

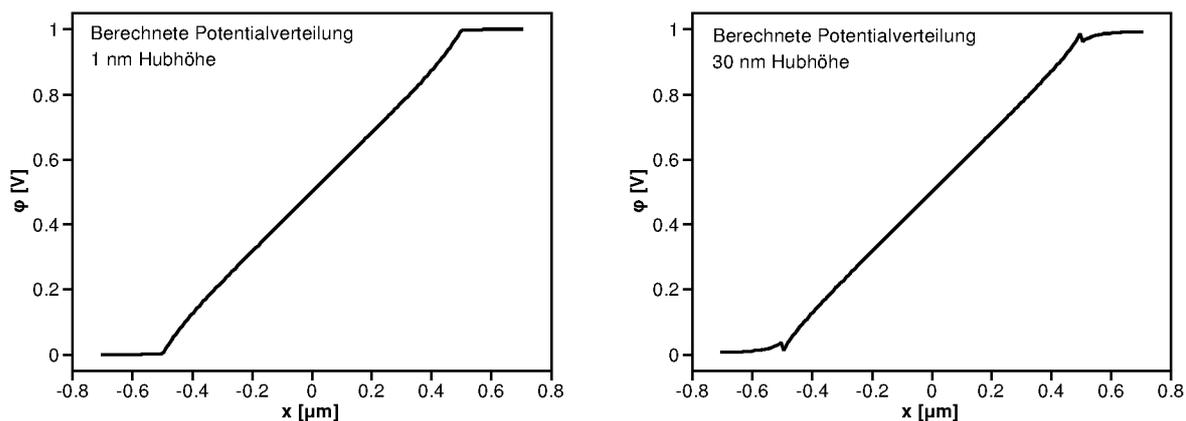


Abb. 4.9: Schnitte durch die berechnete Potentialverteilung für unterschiedliche Hubhöhe parallel zur Oberflächentopographie. Bei höheren Hubhöhen treten eher Potentialartefakte auf als bei geringerer.

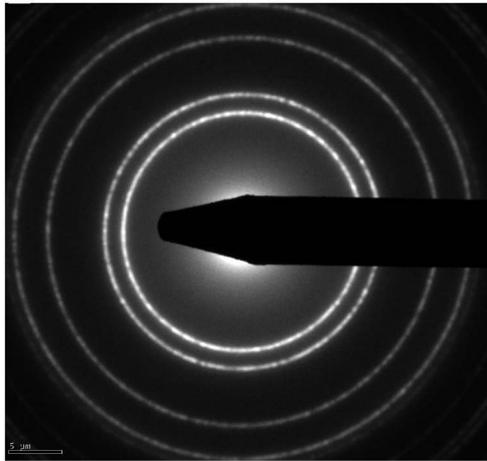
5 Experimentelle Ergebnisse und Diskussion

5.1 Synthese und Charakterisierung der Cobalt-Platin-Nanopartikel

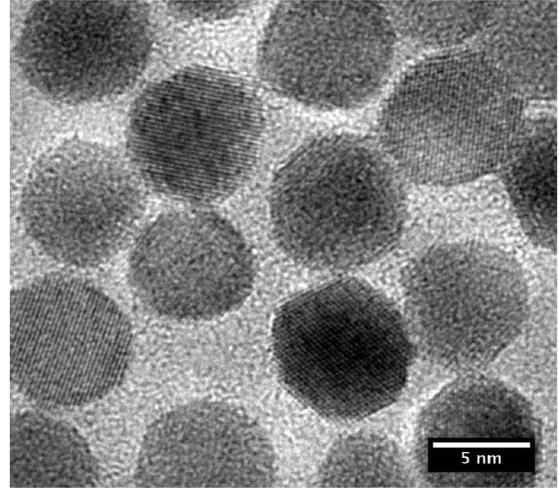
Es wurden mehrere Synthesen von Cobalt-Platin-Partikeln durchgeführt (siehe Abschnitt 3.1). Die Größe der Partikel wurde durch die Temperatur der vorgelegten Lösung beim Einspritzen der Cobaltcarbonyllösung eingestellt. Kleinere Partikel wurden hergestellt, indem bei 483 K eingespritzt wurde, während die mittleren Partikel durch Einspritzen bei 453 K und die großen bei 423 K synthetisiert wurden. Die erhaltenen Partikel wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie, energiedispersiver Röntgenspektroskopie und Pulver-Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

5.1.1 Transmissionselektronenmikroskopie

In den transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten die Partikel aufgrund ihrer Dicke und der enthaltenen Cobalt- und Platinatome einen hohen Kontrast. Durch die Zugabe des Cobaltprecursors bei erhöhter Temperatur wurden kleine runde Partikel erhalten. Die durch die Precursorzugabe bei 453 K erhaltenen mittelgroßen Partikel waren ebenfalls rund, während die bei 423 K synthetisierten Partikel groß und kubisch waren (siehe Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4). Die Elektronenbeugung (Abbildung 5.1(a)) wies auf ein chemisch ungeordnetes fcc-Gitter hin. Die Teilchenzusammensetzung wurde durch energiedispersive Röntgenspektroskopie bestimmt: $\text{Co}_{14-22}\text{Pt}_{86-78}$. Die statistische Auswertung von mehreren transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen erlaubte die Bestimmung der mittleren Partikelgröße und der Größenverteilung. Die entsprechenden Histogramme sind in den Abbildungen 5.2, 5.3 und 5.4 dargestellt und die Ergebnisse in Tabelle 5.1 zusammengefasst.



(a)

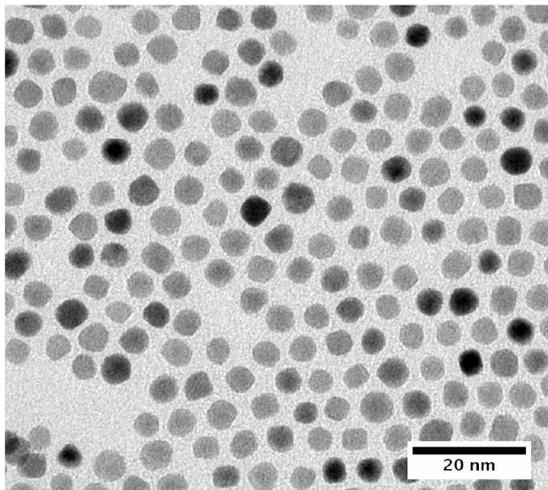


(b)

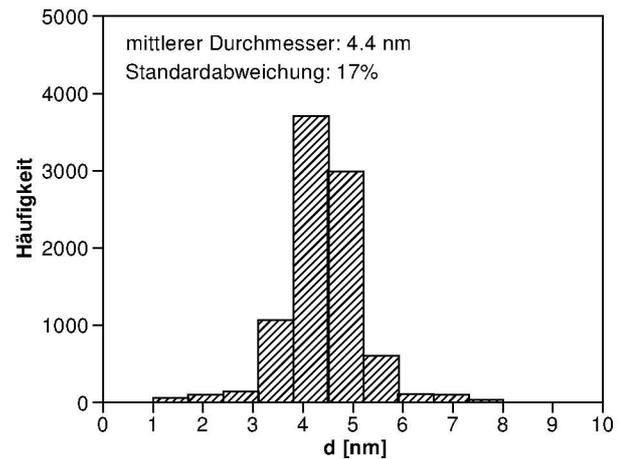
Abb. 5.1: Die Elektronenbeugung (a) zeigte für alle Partikel ein kubisches Gitter. In den hochaufgelösten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen (b) sind die Kristallebenen deutlich sichtbar.

	d [nm]	Δd [%]
kleine Partikel:	4.4	17
mittelgroße Partikel:	7.6	20
große Partikel:	10.4	13

Tab. 5.1: Mittlere Partikeldurchmesser d aus der statistischen Auswertung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen und die zugehörigen relativen Standardabweichungen Δd als Maß für die Größenverteilung.



(a)



(b)

Abb. 5.2: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von den kleinen Partikeln (a) und die Größenverteilung aus der statistischen Auswertung (b).

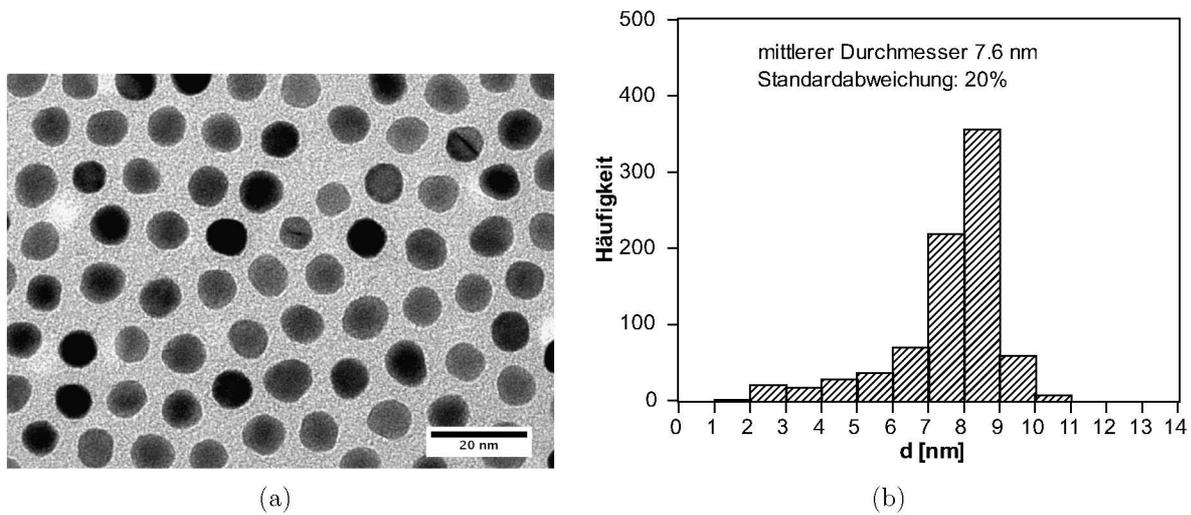


Abb. 5.3: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von den mittelgroßen Partikeln (a) und die Größenverteilung aus der statistischen Auswertung (b).

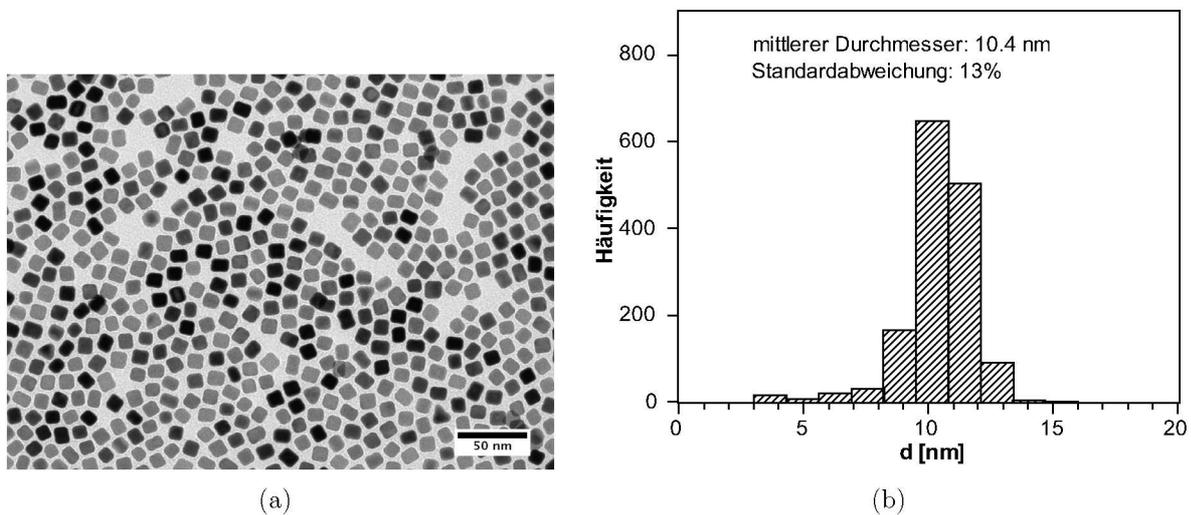


Abb. 5.4: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahme von den großen Partikeln (a) und die Größenverteilung aus der statistischen Auswertung (b). Die großen Partikel wiesen allerdings eine kubische Form auf.

5.1.2 Pulver-Röntgendiffraktometrie

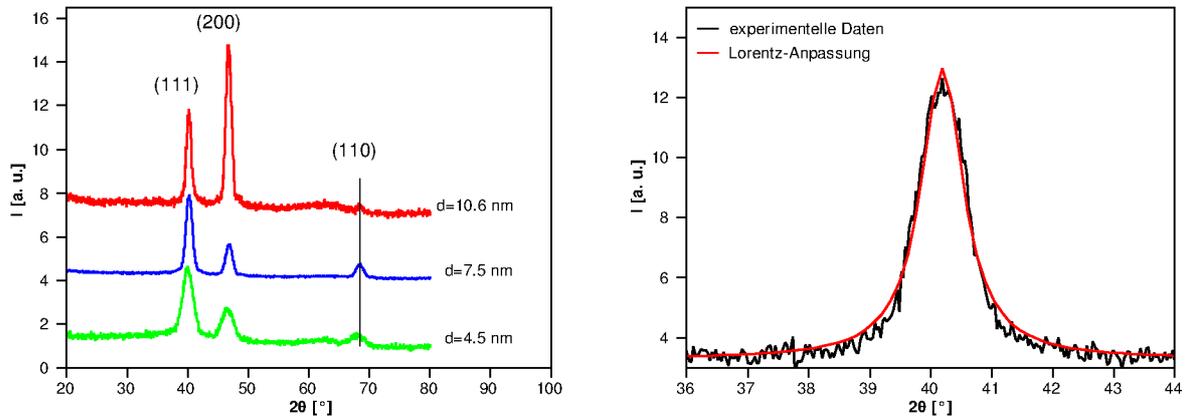


Abb. 5.5: Röntgendiffraktogramme von unterschiedlichen Teilchen mit der Zuordnung der Reflexe. Die Durchmesser d der Partikel wurden aus dem Lorentz-Fit des (111)-Signals berechnet.

Für Pulver-Röntgendiffraktometrie wurde die Partikellösung mehrfach auf einem Siliziumträgern eingetrocknet. Die erhaltenen Diffraktogramme mit der Zuordnung der Reflexe sind in der Abbildung 5.5 dargestellt. Zur Bestimmung des mittleren Partikeldurchmessers wurde die im Abschnitt 3.5.2 beschriebene Auswertung nach der Debye-Scherrer durchgeführt. Dazu wurde jeweils eine Lorentz-Anpassung an das (111)-Signal (bei $2\theta=40^\circ$) vorgenommen und aus der Halbwertsbreite der Anpassung der mittlere Partikeldurchmesser nach der Gleichung 3.7 für sphärische Partikel und nach der Gleichung 3.8 für die kubischen Partikel erhalten. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 5.2 zusammengefasst. Die berechneten Partikeldurchmesser stimmen gut mit denen aus der statistischen Auswertung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen überein.

	d [nm]
kleine Partikel:	4.5
mittelgroße Partikel:	7.5
große Partikel:	10.6

Tab. 5.2: Partikeldurchmesser d aus der Auswertung des XRD-Signals bei $2\theta=40^\circ$ nach Debye-Scherrer.

5.2 Charakterisierung der Nanopartikelfilme

Die lokale Morphologie der mit der Langmuir-Blodgett-Methode abgeschiedenen Nanopartikelfilme (siehe Abschnitt 3.2.1) wurde mittels Rasterelektronenmikroskopie untersucht. Die weitreichende Ordnung in den Filmen wurde mittels Röntgenstreuung unter streifenförmigem Einfall ermittelt.

5.2.1 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen zeigten, dass die Cobalt-Platin-Partikel Monolagen mit zufällig verteilten Löchern im Film ausbilden. Die Teilchen wiesen eine lokale Organisation in einzelnen gegeneinander verdrehten hexagonalen Domänen des Supergitters auf (siehe Abbildung 5.7, 5.6 und 5.8). Auf den mit den Goldelektroden strukturierten Oberflächen ließen sich die Partikel unter Erhalt der Filmmorphologie abscheiden. An den Elektrodenkanten waren die Filme etwas ungeordneter (siehe Abbildung 5.7 und 5.6).

Es wurden Fourier-Transformationen der elektronenmikroskopischen Aufnahmen angefertigt, die drei Ringe zeigten. Aus dem Radius des inneren Rings konnte der mittlere Partikelabstand ermittelt werden, der unter Berücksichtigung des Partikeldurchmessers aus der Pulver-Röntgendiffraktometrie und der Transmissionselektronenmikroskopie (siehe Tabelle 5.2 und 5.1) erhalten wurde und einen Wert um 1 nm ergab.

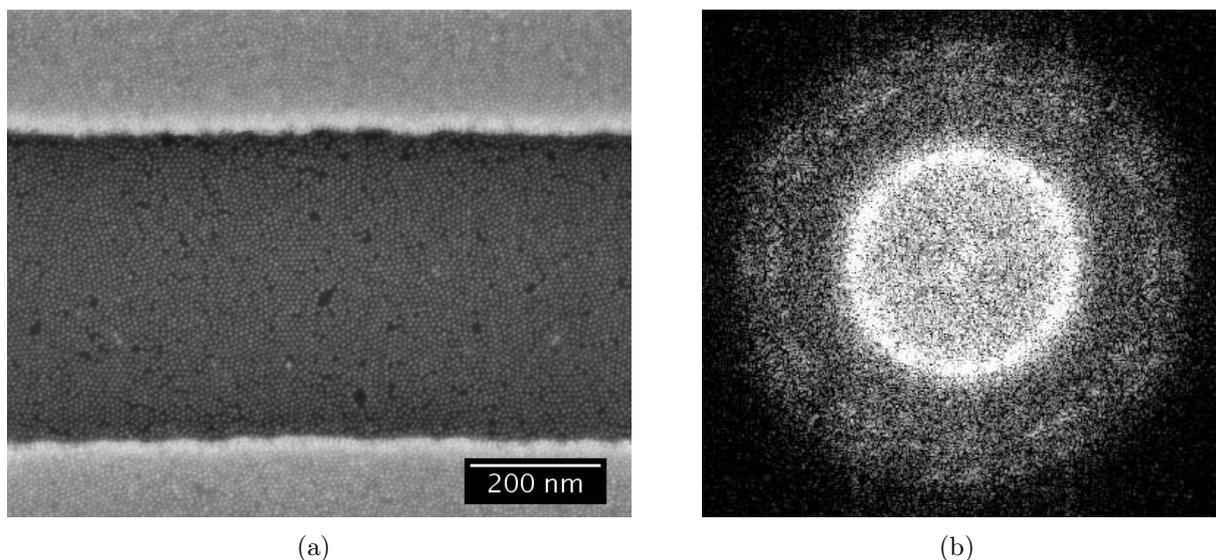


Abb. 5.6: Rasterelektronenmikroskopische Nahaufnahme eines Nanopartikelfilms zwischen zwei Goldelektroden (a) und eine typische Fourier-Transformation.

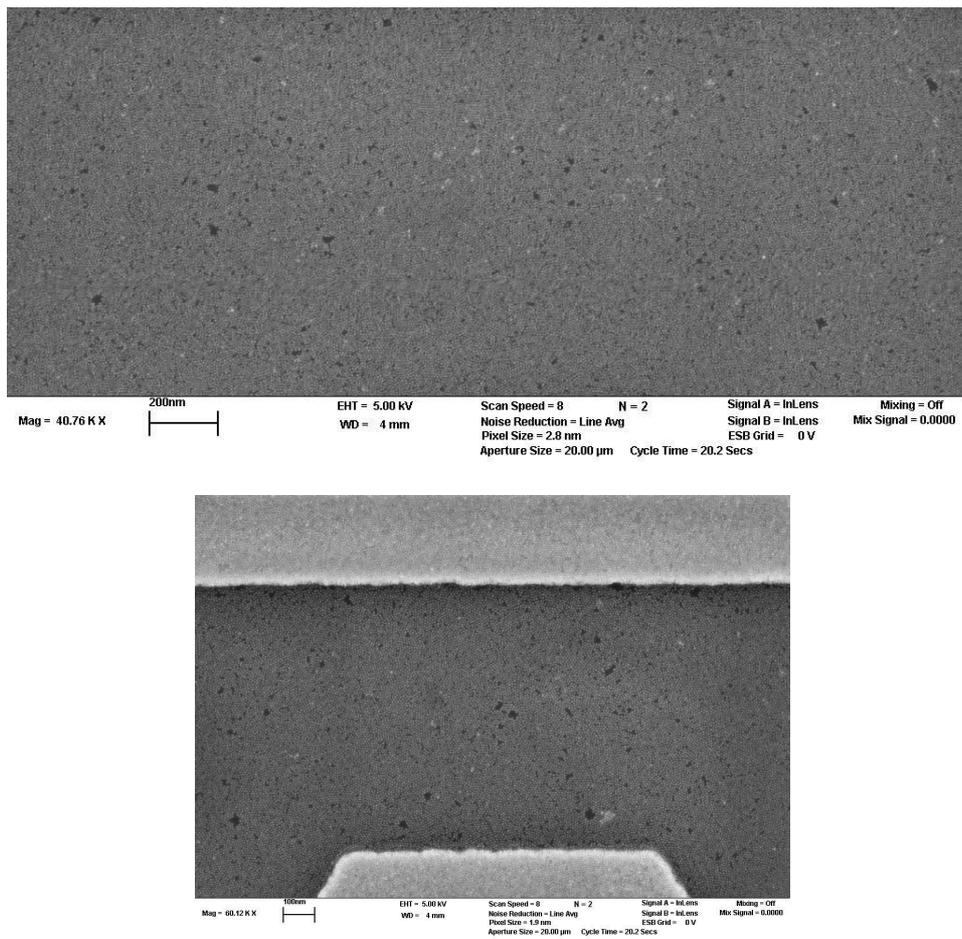


Abb. 5.7: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von typischen Nanopartikelfilmen. In der unteren Aufnahme sind die mittels Elektronenstrahlolithographie erzeugten Golddektroden sichtbar.

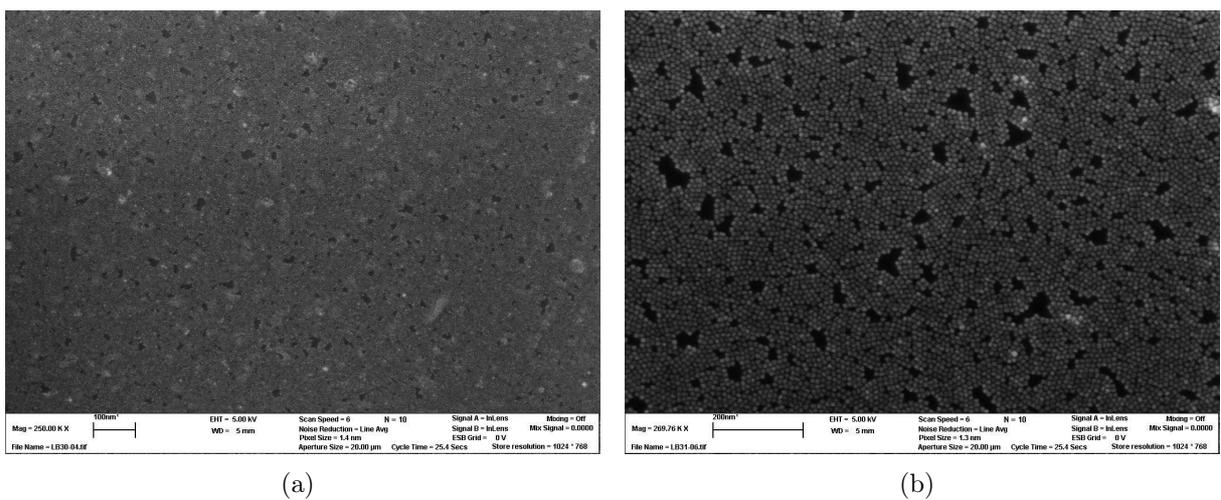


Abb. 5.8: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von den Filmen aus kleinen (a) und großen Nanopartikeln (b).

5.2.2 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall

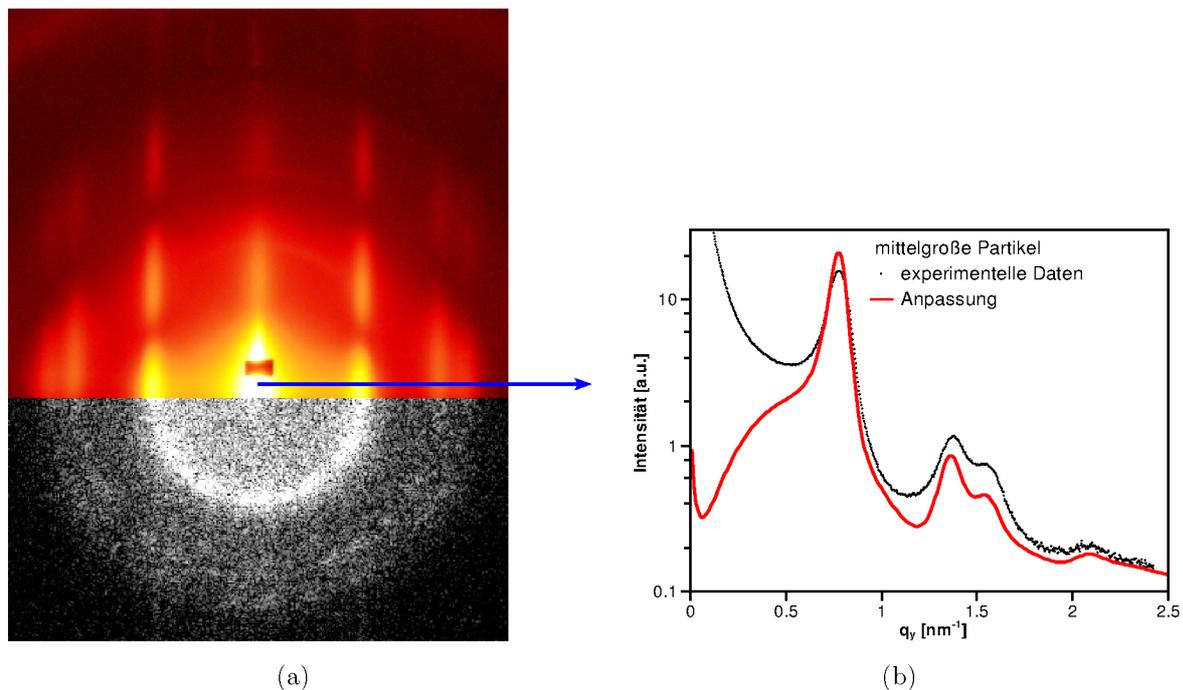


Abb. 5.9: Röntgen-Streubild an einem Cobalt-Platin-Nanopartikelfilm in der GISAXS-Geometrie mit angedeutetem Schnitt für die quantitative Auswertung (a). Unter dem Streubild ist die Hälfte der Fourier-Transformation aus der rasterelektronenmikroskopischen Aufnahme so angeordnet, dass die Übereinstimmung der Reflexe sichtbar wird. Rechts ist der Schnitt durch das Streubild entlang der angedeuteten Linie mit der entsprechenden Anpassung abgebildet (b).

Zur Bestimmung der weitreichenden Ordnung der Nanopartikelfilme ist die Röntgenstreuung besser geeignet als die Elektronenmikroskopie. Die Aufnahmen wiesen auf einen hohen weitreichenden Ordnungsgrad in den Filmen hin (siehe Abbildung 5.9(a)). Die Reflexe deuteten auf ein hexagonales Gitter hin. Zur quantitativen Auswertung wurden Schnitte, wie in der Abbildung 5.9(a) dargestellt, durch das Streubild angefertigt. Durch die Anpassung der erhaltenen Schnitte konnte der Partikelabstand, Partikelradius und die Partikelform bestimmt werden (vgl. Abbildung 5.9(b)). Als Modell für die Anpassung diente ein zweidimensionales hexagonales Gitter von Kugeln. Für den Durchmesser der mittelgroßen Partikel wurde ein Wert von 7.9 nm gefunden, der nur geringfügig über den Werten aus der Röntgendiffraktometrie und der statistischen Auswertung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen liegt. Die aus der Auswertung der Röntgenstreubilder erhaltene relative Standardabweichung der Partikelradien lag für die mittelgroßen Partikel zwischen sieben und neun Prozent. Dieser Wert ist ungefähr halb

so groß wie der Wert, der aus der statistischen Auswertung der transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen erhalten wurde. Diese Diskrepanzen sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass für die Filmabscheidung die Nanopartikellösungen zusätzlich gewaschen wurden, was zur Fokussierung der Größenverteilung führt, da die kleineren Partikel bei der Zentrifugation nicht vollständig gefällt werden und mit dem Überstand verworfen werden. Ferner wirkt die Ausbildung des zweidimensionalen Supergitters größenfokussierend. Der ermittelte Abstand der Partikeloberflächen lag zwischen 0.7 und 1.6 nm. Für die relative Dislokation der Partikel wurden Werte zwischen acht und zwölf Prozent erhalten. Für die mittelgroßen Partikel wurde eine geringfügige Abweichung von der Kugelform gefunden. Die Partikel waren entlang der Substratnormale leicht abgeflacht. Das könnte darauf zurückgeführt werden, dass die Partikel keine ideale Kugelform besitzen und bei der Filmabscheidung sich mit der abgeflachten Seite auf dem Substrat zum Liegen kommen.

Die Röntgenstreusignale konnten mit den fouriertransformierten rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen korreliert werden (siehe Abbildung 5.9(a)). Aus der Lage des ersten Röntgenstreusignals konnte wie aus dem Durchmesser der Fourier-Transformation der elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Partikelabstand ermittelt werden. Die Röntgenstreuungsmessungen zeigten jedoch im Vergleich mit der elektronenmikroskopischen Analyse eine höhere Auflösung und erlaubten ferner die Bestimmung weiterer Filmeigenschaften (siehe oben).

5.3 Elektrische Messungen

Es wurden Gleichstrommessungen an den Nanopartikelfilmen, die auf mit Goldelektroden strukturierten Siliziumsubstraten abgeschieden wurden, bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt (siehe Abbildung 5.10). Da beobachtet wurde, dass die rasterelektronenmikroskopischen Messungen die elektrischen Eigenschaften der Nanopartikelfilme verändern, wurden die elektrischen Messungen stets vor der Rasterelektronenmikroskopie durchgeführt. Wie im Abschnitt 5.4 gezeigt wird, werden durch den Elektronenstrahl die partikelumgebenden Liganden entfernt oder zumindest zerstört. Das beeinflusst die Tunnelbarrieren zwischen den Partikeln erheblich.

Die Leckströme, die über das Backgate gemessen wurden, lagen gewöhnlich drei Größenordnungen oder mehr unter den zwischen den Goldelektroden gemessenen Stromstärken. Die für unterschiedliche Elektrodenabstände durchgeführten Messungen zeigten, dass der Elektrodenabstand nur die Stromstärke beeinflusst, nicht jedoch die Filmleitfähigkeit. Wie im Abschnitt 2.2.2 beschrieben wurde, findet der Spannungsabfall nur im Raum zwischen

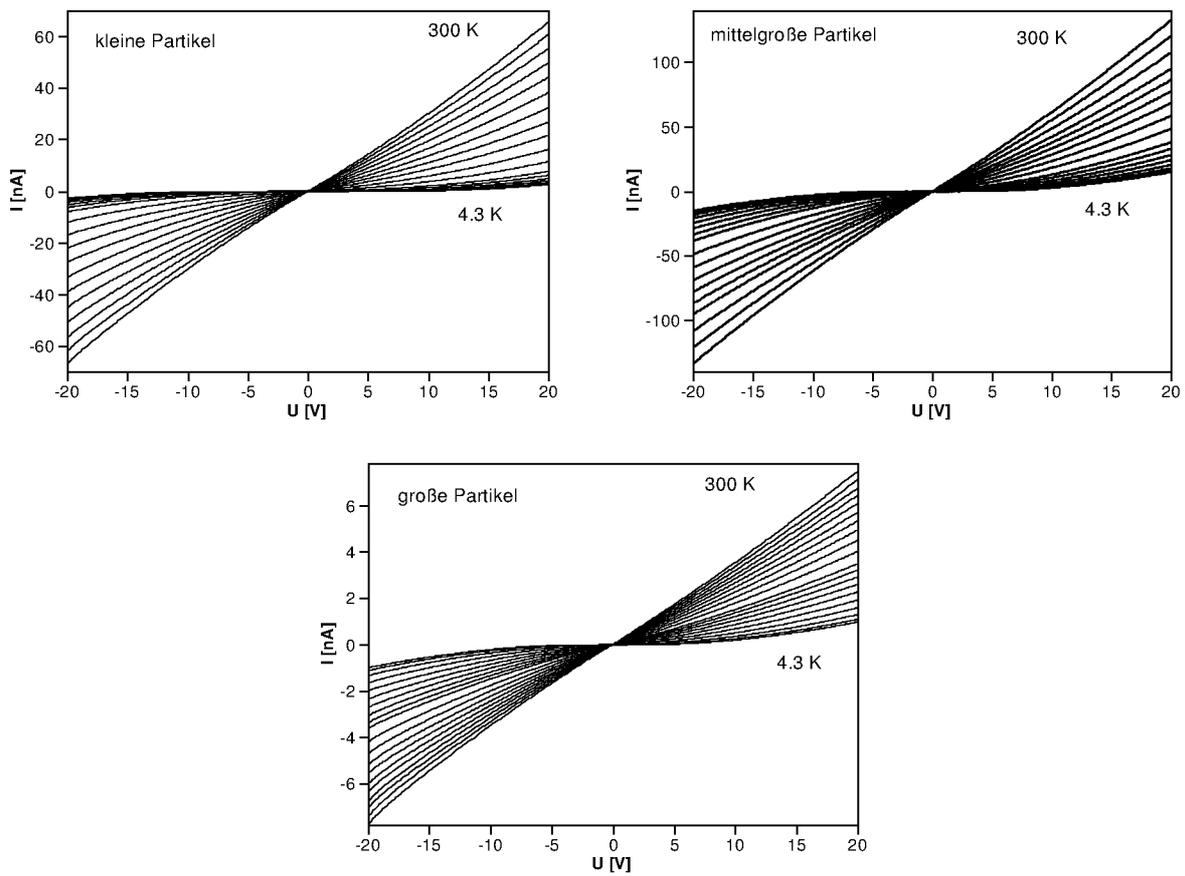


Abb. 5.10: Ergebnisse aus den Gleichstrommessungen bei unterschiedlichen Temperaturen an Nanopartikelfilmen mit unterschiedlicher Partikelgröße.

den Nanopartikeln statt. Für 20 V, die bei den Versuchen maximal an den Elektroden angelegt wurden, liegt die maximale Feldstärke zwischen den Partikeln im Bereich von 110 bis $230 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$, je nach Teilchengröße und Elektrodenabstand.

Die Strom-Spannungskennlinien waren bei allen Temperaturen symmetrisch und ergaben für den Widerstand einer Teilchenseite nach der Gleichung 2.21 bei Raumtemperatur Werte im Bereich von einigen $\text{G}\Omega$. Die Leitfähigkeit aller Filme verringerte sich mit sinkender Temperatur.

Während die Strom-Spannungskennlinie bei Raumtemperatur annähernd linear verläuft, wurde bei tiefen Temperaturen eine ausgeprägte Coulomb-Blockade beobachtet (siehe Abbildungen 5.11 und 5.12). Durch die Gatespannung sollte sich der Wert der Coulomb-Blockade verändern lassen. Es ließ sich jedoch keine Abhängigkeit der Ströme von der Backgatespannung ($\pm 20 \text{ V}$) bis zu Temperaturen von 4.3 K beobachten. Vermutlich tritt der Gateeffekt erst bei tieferen Temperaturen auf. Die Blockadespannung war eine Funktion der Temperatur. Die Ermittlung der Coulomb-Blockade aus den erhaltenen Daten war also nicht sinnvoll, da je nach gewählter Temperatur unterschiedliche Werte erhalten wurden. Die Bestimmung durch Extrapolation war ebenfalls nicht möglich, da die Strom-Spannungskennlinie auch bei höheren Spannungen nicht linear war.

Sollte sich die Strom-Spannungskennlinie durch ein Potenzgesetz beschreiben lassen, kann aus der Steigung im $\log(I)$ - $\log(U)$ -Plot der entsprechende Exponent erhalten werden (siehe Abbildung 5.13). Bei Raumtemperatur wurde aus der Steigung der linearen Anpassung ein Exponent von eins bestimmt (siehe Tabelle 5.3). Der Verlauf ist also an-

	Steigung
kleine Partikel:	1.031
mittelgroße Partikel:	0.966
große Partikel:	1.005

Tab. 5.3: Steigung aus der linearen Regression der $\log(I)$ - $\log U$ -Plots der Strom-Spannungskennlinien bei 300 K.

nähernd linear (ohmsches Verhalten). Bei tieferen Temperaturen treten deutliche systematische Nichtlinearitäten auf (siehe Abbildung 5.13). Die erste Ableitung der Strom-Spannungskennlinien zeigt jedoch, dass der Kurvenverlauf vom linearen Verlauf auch bei Raumtemperatur abweicht (siehe Abbildung 5.11).

Das resonante Tunneln, das sich als Stufen in der Strom-Spannungskennlinie, bzw. als Spitzen in der ersten Ableitung bemerkbar machen sollte, wurde nicht beobachtet. Da beim Auftreten von Cotunnelvorgängen, bei denen die Elektronen über einen virtuellen Zwischenzustand tunneln, die Strom-Spannungskennlinie durch ein Potenzgesetz mit einem Exponenten drei oder größer beschrieben wird [87], konnte Cotunneln im experimentell erfassten Temperaturbereich ausgeschlossen werden.

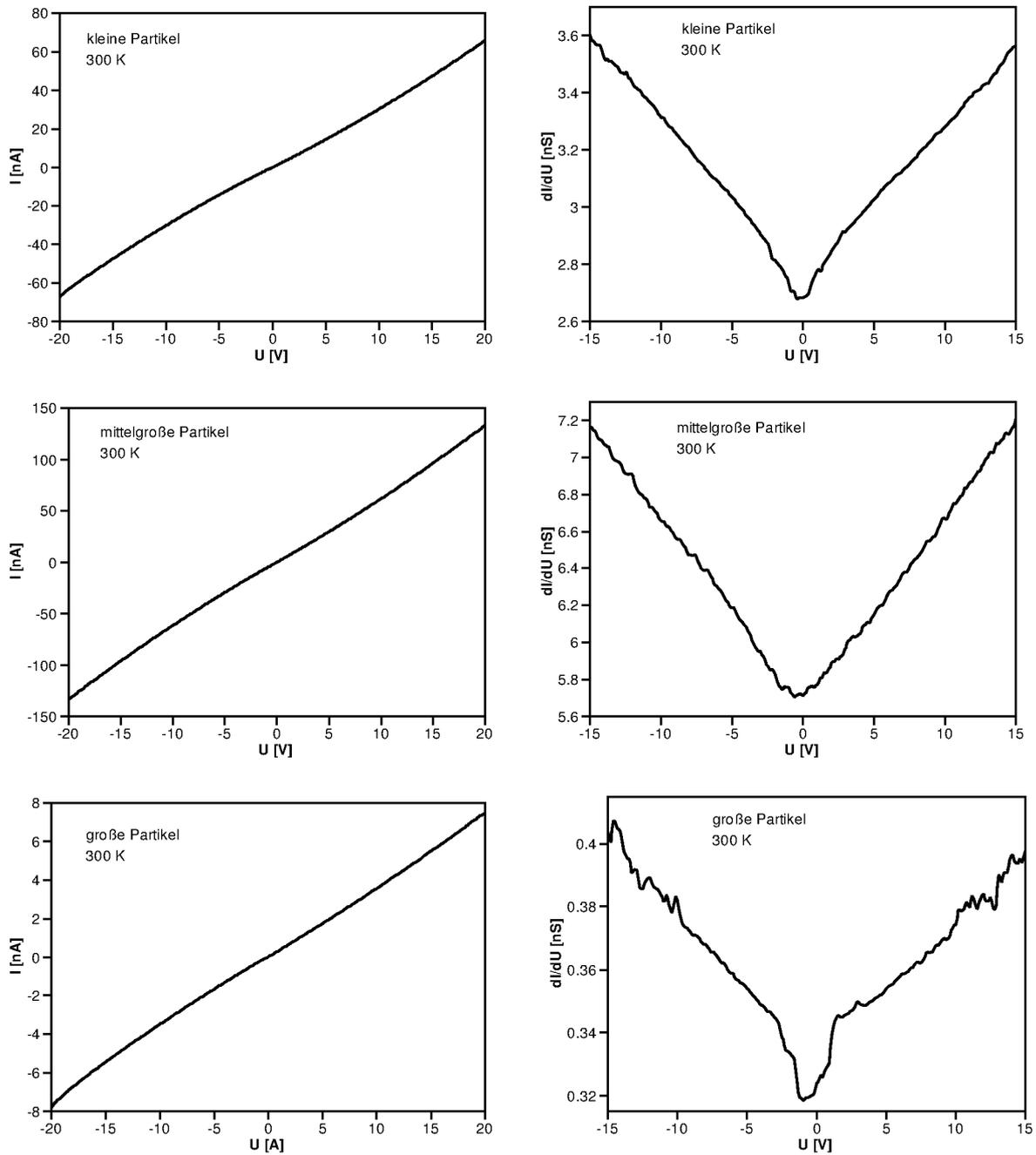


Abb. 5.11: Strom-Spannungskennlinien für die Nanopartikelfilme (links) mit den differentiellen Leitwerten (erste Ableitung) bei 300 K (nicht auf die Elektrodengeometrie normiert).

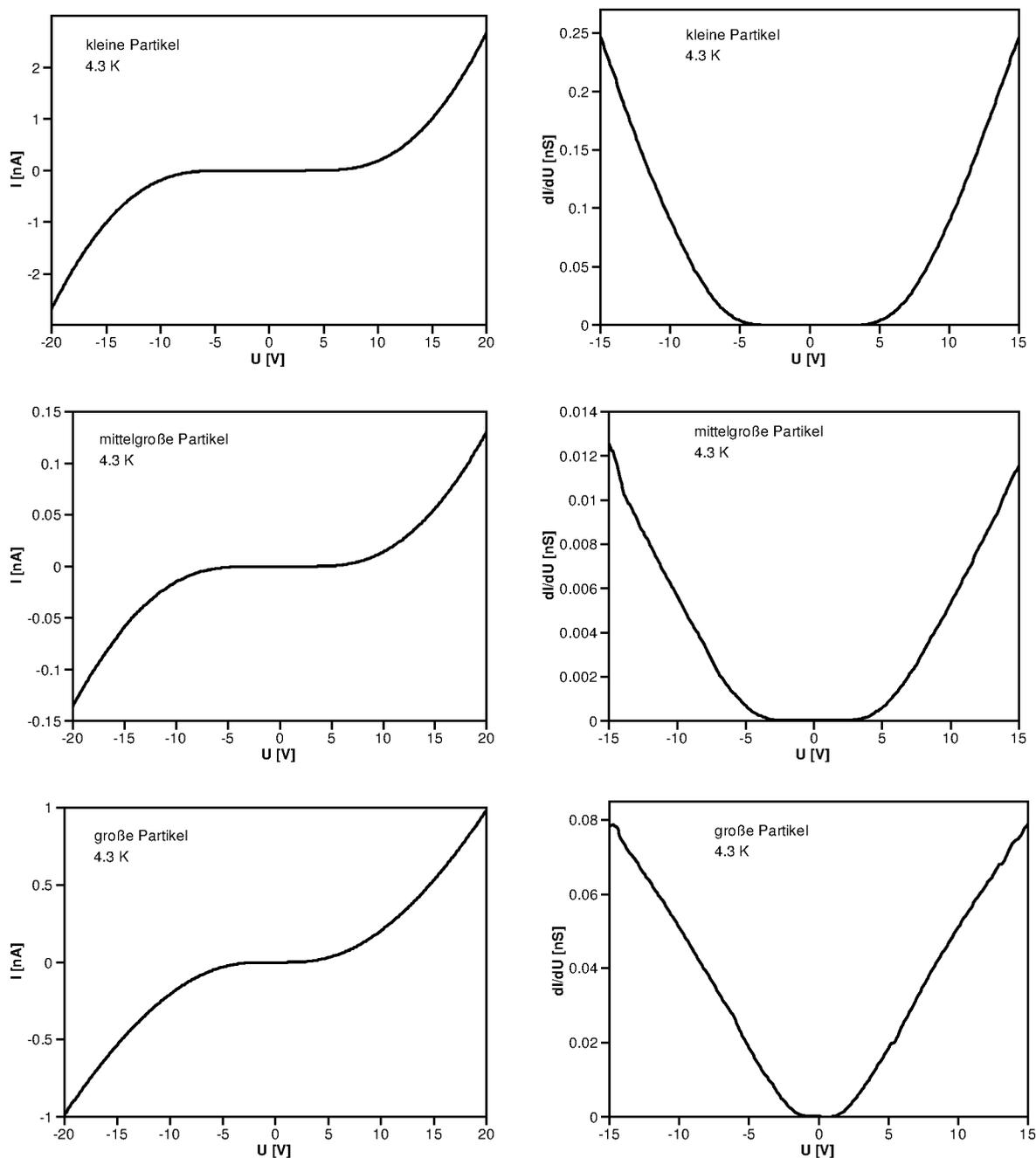


Abb. 5.12: Strom-Spannungskennlinien für die Nanopartikelfilme (links) mit den differentiellen Leitwerten (erste Ableitung) bei 4.3 K (nicht auf die Elektrodengeometrie normiert).

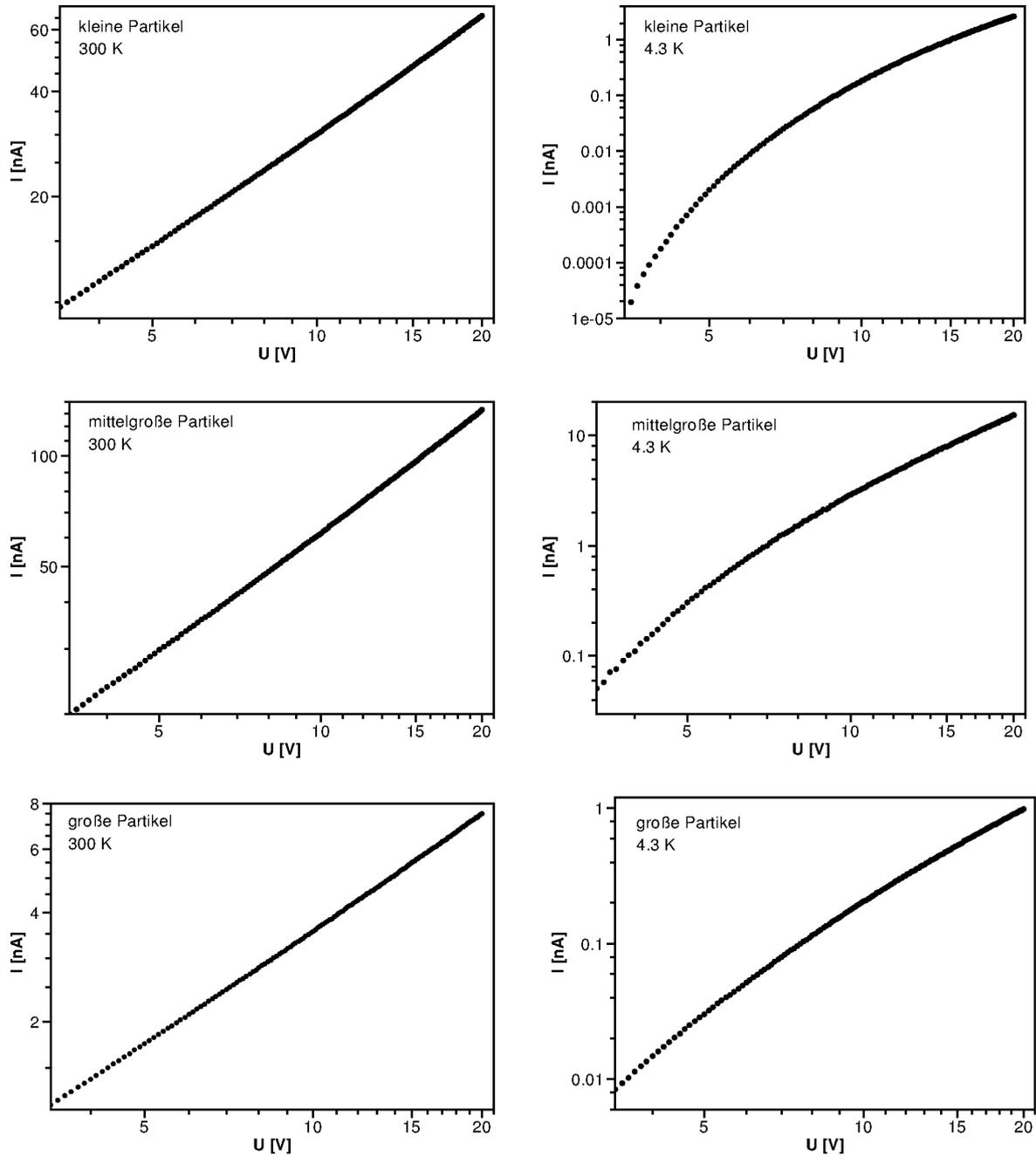


Abb. 5.13: $\log(I)$ - $\log(U)$ -Plots der unterschiedlichen Nanopartikelfilme bei 300 K (links) und bei 4.3 K (rechts).

Nach dem Middelton-Wingreen-Modell (siehe Abschnitt 2.2.5) sollte für den Dimensionalitätsexponent $\zeta = 1$ der differentielle Leitwert eine Waagerechte ergeben, was bei den untersuchten Systemen nicht der Fall ist. Das Middelton-Wingreen-Modell scheint also nicht anwendbar zu sein, sowohl bei Raumtemperatur als auch bei tiefen Temperaturen. Die Abweichung der Strom-Spannungskennlinie vom linearen Verlauf bedeutet auch, dass die konventionelle Theorie nicht anwendbar ist.

Dagegen lassen sich die bei Raumtemperatur erhaltenen Daten durch die Gleichung 2.26 (S. 23) beschreiben, die Elektronenhopping zwischen (räumlich) benachbarten Energieniveaus in Halbleitern beschreibt (siehe Abbildung 5.14). Die Strom-Spannungskennlinien bei 4.3 K ließen sich durch die Fowler-Nordheim-Gleichung, insbesondere außerhalb der Blockadespannung anpassen (siehe Abbildung 5.14).

$$I \propto \frac{U^2}{d} \exp\left(-\frac{4d\sqrt{2me_0\varphi^3}}{3\hbar U}\right) \quad (5.1)$$

d : Breite der Tunnelbarriere

m : effektive Elektronmasse

e_0 : Elementarladung

φ : Austrittsarbeit

Die Fowler-Nordheim-Gleichung beschreibt den Tunnelübergang der Elektronen von der Fermikante eines Metalls in das Leitungsband eines Dielektrikums oder den Übergang von im Dielektrikum eingeschlossenen Elektronen in das Leitungsband [88]. Die Tunnelemission, die durch die Fowler-Nordheim-Gleichung beschrieben wird, ist temperaturunabhängig und wird von der angelegten Spannung dominiert [88].

Für metallische Nanopartikelfilme wurde in der Literatur die Abweichung der Strom-Spannungskennlinie vom ohmschen Verhalten auf die Verringerung der Tunnelbarrieren durch das elektrische Feld zurückgeführt [54, 61, 58]. Nach dem Neugebauer-Webb-Modell sollte beim Auftreten der Tunnelbarrierenunterdrückung ein anderer Zusammenhang zwischen dem Leitwert und der Spannung auftreten, als nach dem Abeles-Modell.

$$\text{Neugebauer-Webb-Modell:} \quad \sigma \propto \exp\left(\sqrt{U}\right) \quad (5.2)$$

$$\text{Abeles-Modell:} \quad \sigma \propto \exp\left(-\frac{1}{U}\right) \quad (5.3)$$

Um die beiden Fälle zu unterscheiden, wurden Anpassungen nach den beiden Modellen an

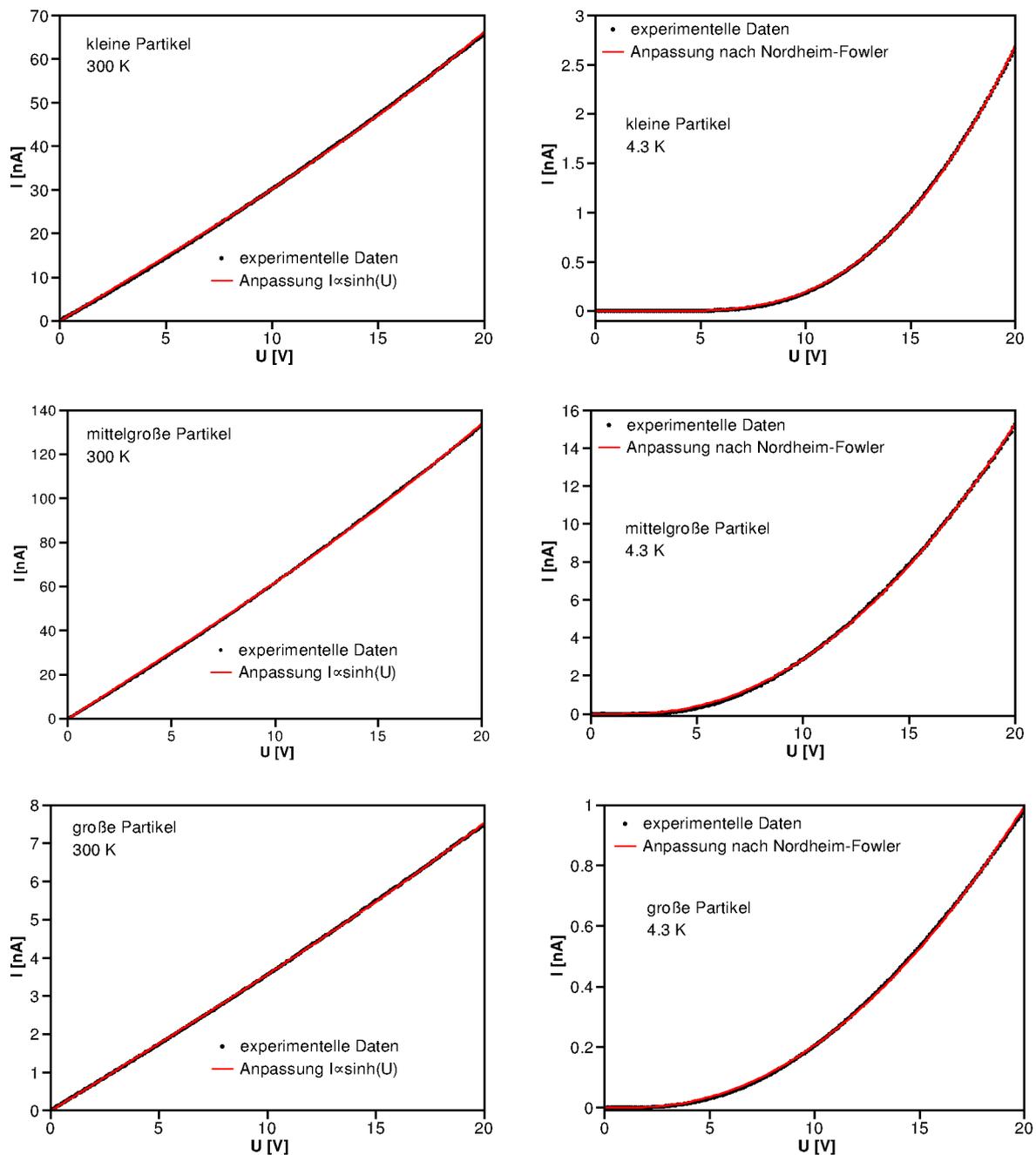


Abb. 5.14: Anpassung der bei Raumtemperatur erhaltenen Strom-Spannungskennlinien nach dem Modell für ungeordnete Halbleiter, in denen die Elektronenübertragung zwischen räumlich benachbarten Zuständen erfolgt (links) und die Strom-Spannungskennlinien der unterschiedlichen Partikelfilme bei 4.3 K mit der Anpassung nach Fowler-Nordheim (rechts).

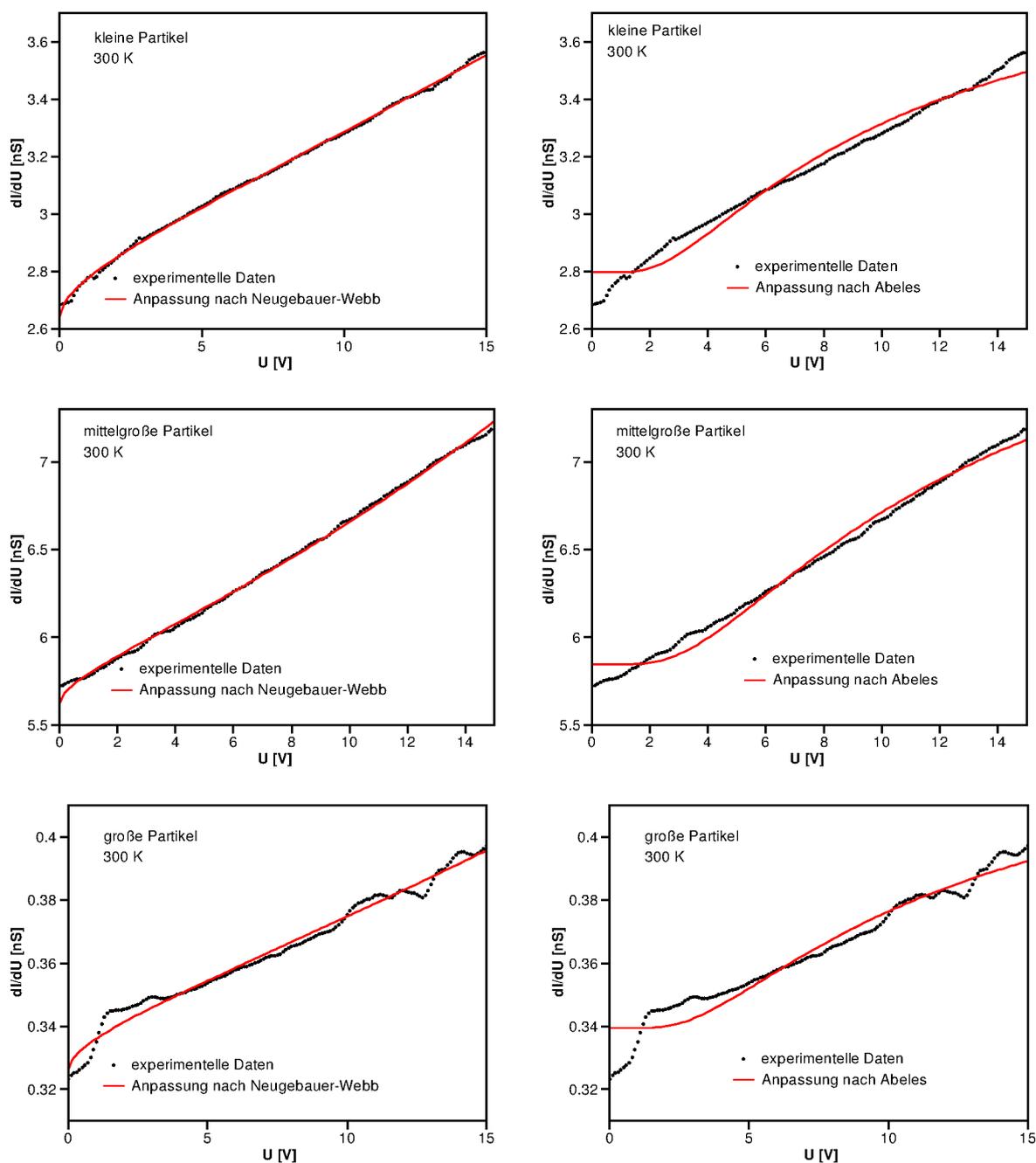


Abb. 5.15: Anpassungen der differentiellen Leitwerte bei 300 K nach unterschiedlichen Modellen. Die Anpassung nach dem Abeles-Modell weicht stärker von den experimentellen Daten ab.

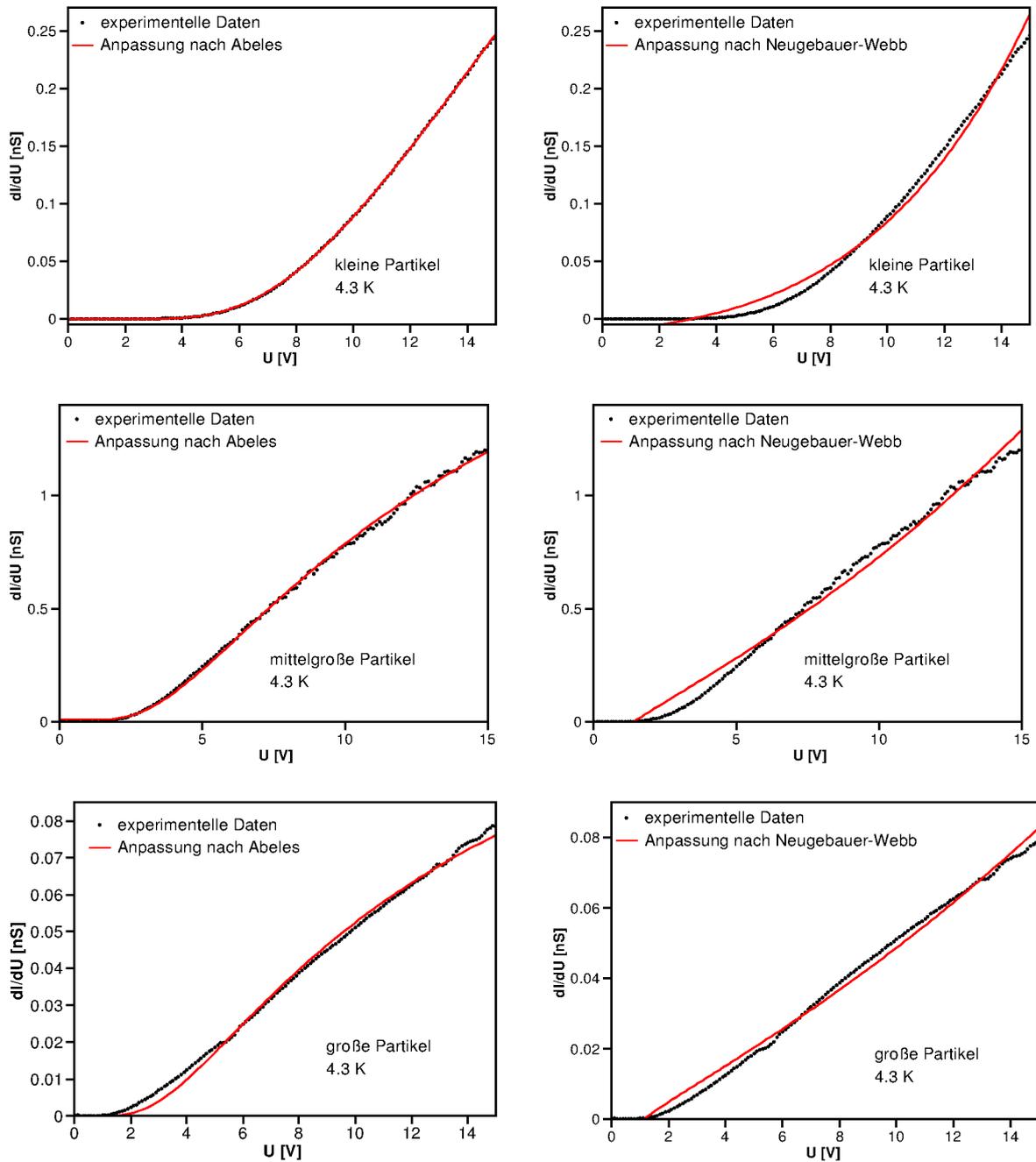


Abb. 5.16: Anpassungen der differentiellen Leitwerte bei 4.3 K nach unterschiedlichen Modellen. Die Anpassung nach dem Abeles-Modell beschreibt die experimentellen Daten besser als die Anpassung nach dem Neugebauer-Webb-Modell.

den experimentellen Daten vorgenommen (siehe Abbildung 5.15 und 5.16). Die Anpassung nach dem Neugebauer-Webb-Modell zeigte eine bessere Übereinstimmung mit den bei Raumtemperatur erhaltenen experimentellen Daten, während die bei 4.3 K ermittelten Werte sich besser durch die Anpassung nach dem Abeles-Modell beschreiben ließen. Die Abweichungen bei geringen Spannungen könnten auf das Erreichen der Auflösungsgrenze des Messaufbaus zurückzuführen sein.

Anhand der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit lassen sich verschiedene Transportmodelle unterscheiden.

$$\text{Neugebauer-Webb:} \quad \sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.4)$$

$$\text{Abeles:} \quad \sigma \propto \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.5)$$

$$\text{Mott:} \quad \sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{D+1}}\right] \quad (5.6)$$

Während die Auftragungen der Nullvoltleitwerte gegen die Temperatur nach dem Neugebauer-Webb-Modell geringe Abweichungen vom linearen Verhalten ergaben, zeigten die Auftragungen nach den Modellen mit einem Temperaturexponenten größer eins (nach Abeles und Mott) größere Abweichungen (siehe Abbildung 5.17). Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_a wurden zuerst die Nullvolt-Leitfähigkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt, indem die Steigung der Strom-Spannungskennlinien für $U = 0$ V ermittelt wurde. Nach Neugebauer-Webb wurden anschließend Arrhenius-Plots angefertigt (siehe Abbildung 5.17). Dazu wurden die Werte für Temperaturen ≥ 50 K verwendet, da bei tieferen Temperaturen die Nullvoltleitwerte sich innerhalb der Coulomb-Blockade befinden und keine sinnvollen Werte erhalten werden konnten. Die aus den Arrheniusplots erhaltenen Aktivierungsenergien für unterschiedliche Filme sind in der Tabelle 5.4 zusammengefasst. Zur Verifizierung der Reproduzierbarkeit wurden zehn Filme mit den mittelgroßen Partikeln hergestellt und die Aktivierungsenergie aus der linearen Regression der Arrheniusplots ermittelt. Die erhaltenen Werte lagen alle zwischen 18.3 meV und 20.0 meV.

	E_a [meV]
kleine Partikel:	35.8
mittelgroße Partikel:	20.0
große Partikel:	12.2

Tab. 5.4: Aktivierungsenergien E_a aus der linearen Anpassung der Arrhenius-Plots für unterschiedliche Nanopartikelfilme.

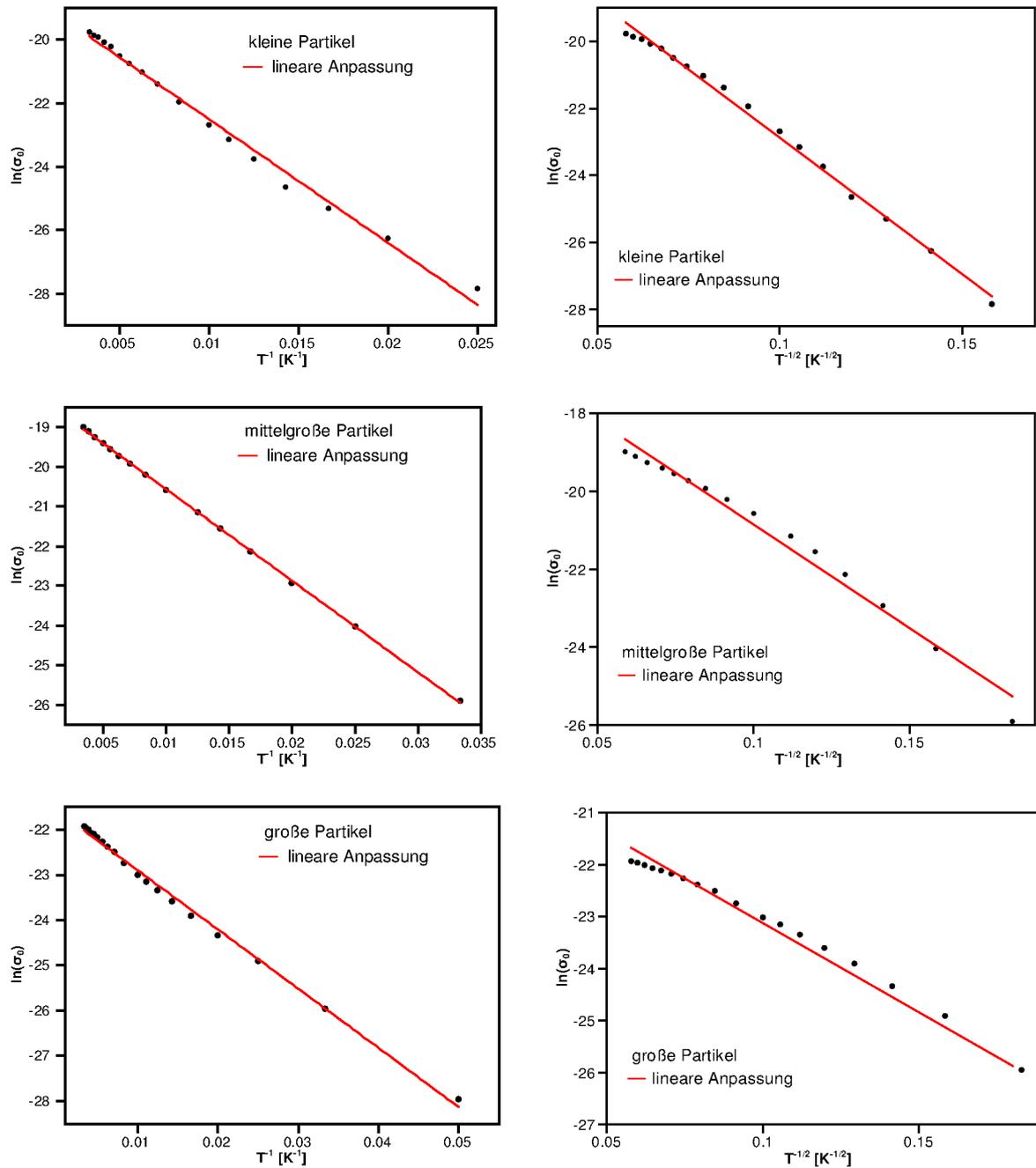


Abb. 5.17: Auftragungen der Nullvolt-Leitwerte nach dem Neugebauer-Webb-Modell (links) und nach dem Abeles-Modell (rechts) mit linearen Anpassungen. Die Auftragung nach dem Mott-Modell ergab noch größere Abweichungen vom linearen Verhalten als nach dem Abeles-Modell.

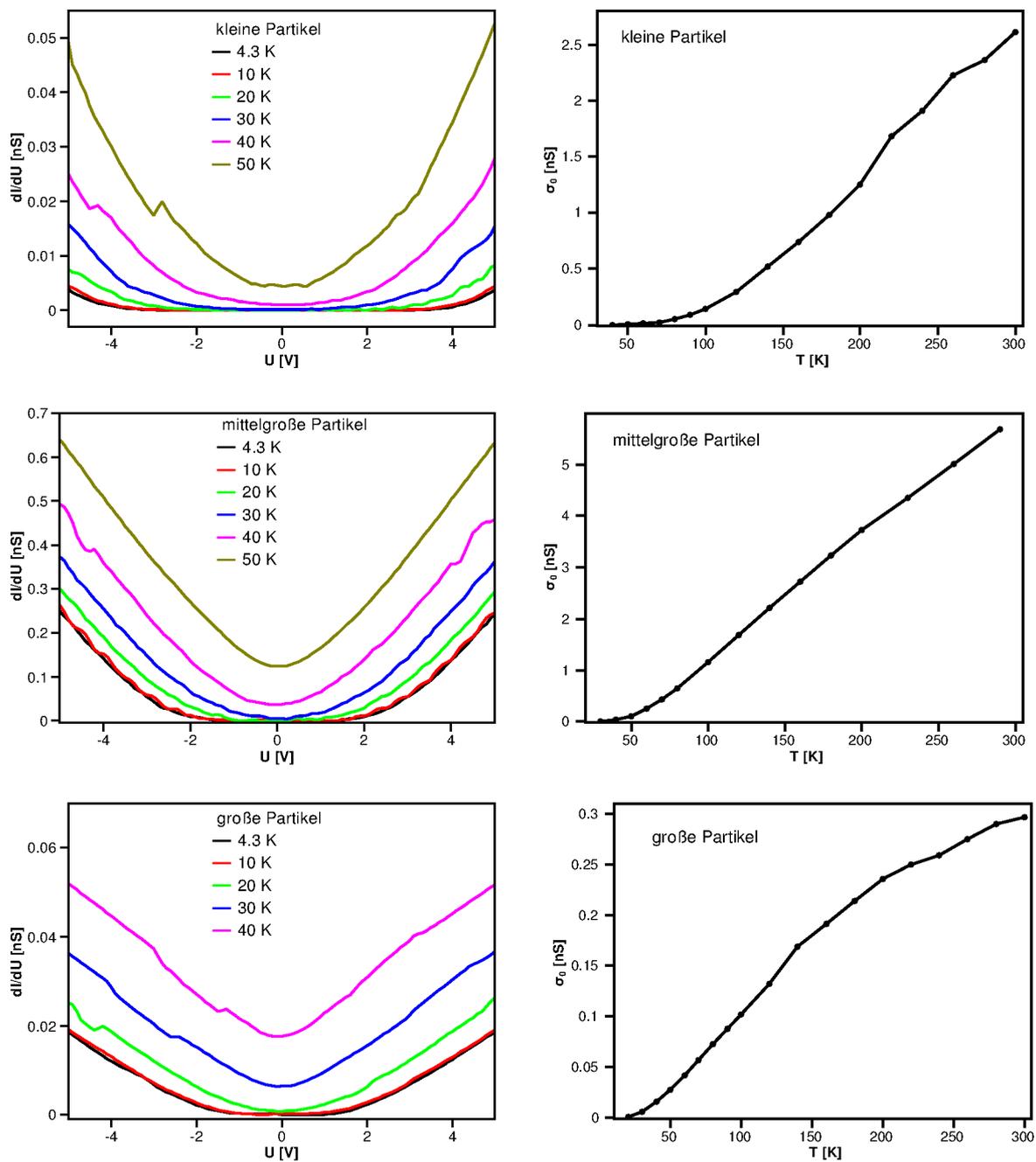
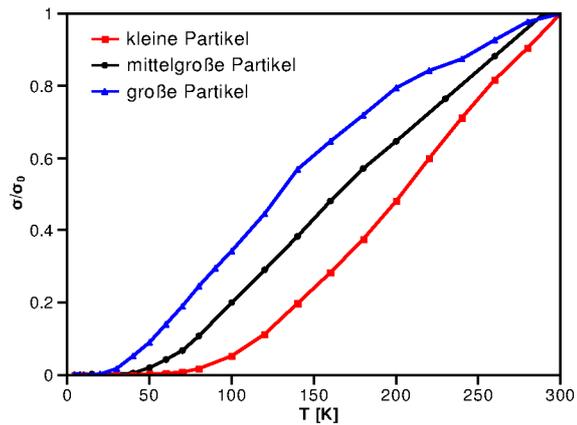


Abb. 5.18: Entwicklung der differentiellen Leitfähigkeit mit der Temperatur (links) und der Verlauf der Nullvoltleitfähigkeiten σ_0 zwischen 40 und 300 K (rechts).

Abb. 5.19: Auftragung der auf die jeweiligen Raumtemperaturwerte normierte Leitfähigkeiten gegen die Temperatur für unterschiedliche Filme.



Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur für Temperaturen < 50 K zu untersuchen, wurde der Logarithmus der Leitfähigkeit bei 4 V gegen den Kehrwert der Temperatur und gegen den Kehrwert der Wurzel aus der Temperatur aufgetragen (siehe Abbildung 5.20 und vgl. Abbildung 5.18). Die Spannung von 4 V wurde gewählt, da hier der Strom für alle Filme deutlich außerhalb der Coulomb-Blockade lag. Deutliche Abweichungen vom linearen Verhalten traten dabei bei beiden Auftragungen auf, v. a. bei tieferen Temperaturen zeigten die Filme ein zunehmend temperaturunabhängiges Verhalten. Das heißt bei niedrigen Temperaturen lässt sich der Transport weder durch das Neugebauer-Webb- noch durch das Abeles-Modell beschreiben. Bei tiefen Temperaturen kann der Elektronentransport am ehesten als Tunnelemission beschrieben werden (vgl. Diskussion auf S. 76). Das Auftreten einer Nullvolt-Leitfähigkeit in den differentiellen Leitwerten zwischen 30 und 40 K deutete ebenfalls auf eine Änderung des Transportmechanismus bei tiefen Temperaturen hin (vgl. Abbildung 5.18), wobei diese Übergangstemperatur von der Partikelgröße bzw. von der Größe der Aktivierungsenergie abhing (siehe Abbildung 5.19). Bei kleineren Partikeln war diese Temperatur höher als bei den großen Partikeln (vgl. Abbildung 5.19). Bei tiefen Temperaturen, werden die Elektronen nicht ausreichend thermisch angeregt, um zwischen zwei Partikeln zu springen (Hopping). Bei diesen Temperaturen wird der gemessene Strom auf feldverstärktes temperaturunabhängiges Tunneln zurückzuführen (vgl. Diskussion auf S. 76).

Wie im Abschnitt 4.2 erörtert, lässt sich die Ladungsenergie aus der Eigenkapazität berechnen. Der Wert der Dielektrizitätskonstante ϵ_r des Mediums ist hier allerdings nicht bekannt, lässt sich aber aus den Aktivierungsenergien ermitteln.

$$E_a = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon_r r} \quad \Leftrightarrow \quad \epsilon_r = \frac{e_0^2}{8\pi\epsilon_0 r E_a} \quad (5.7)$$

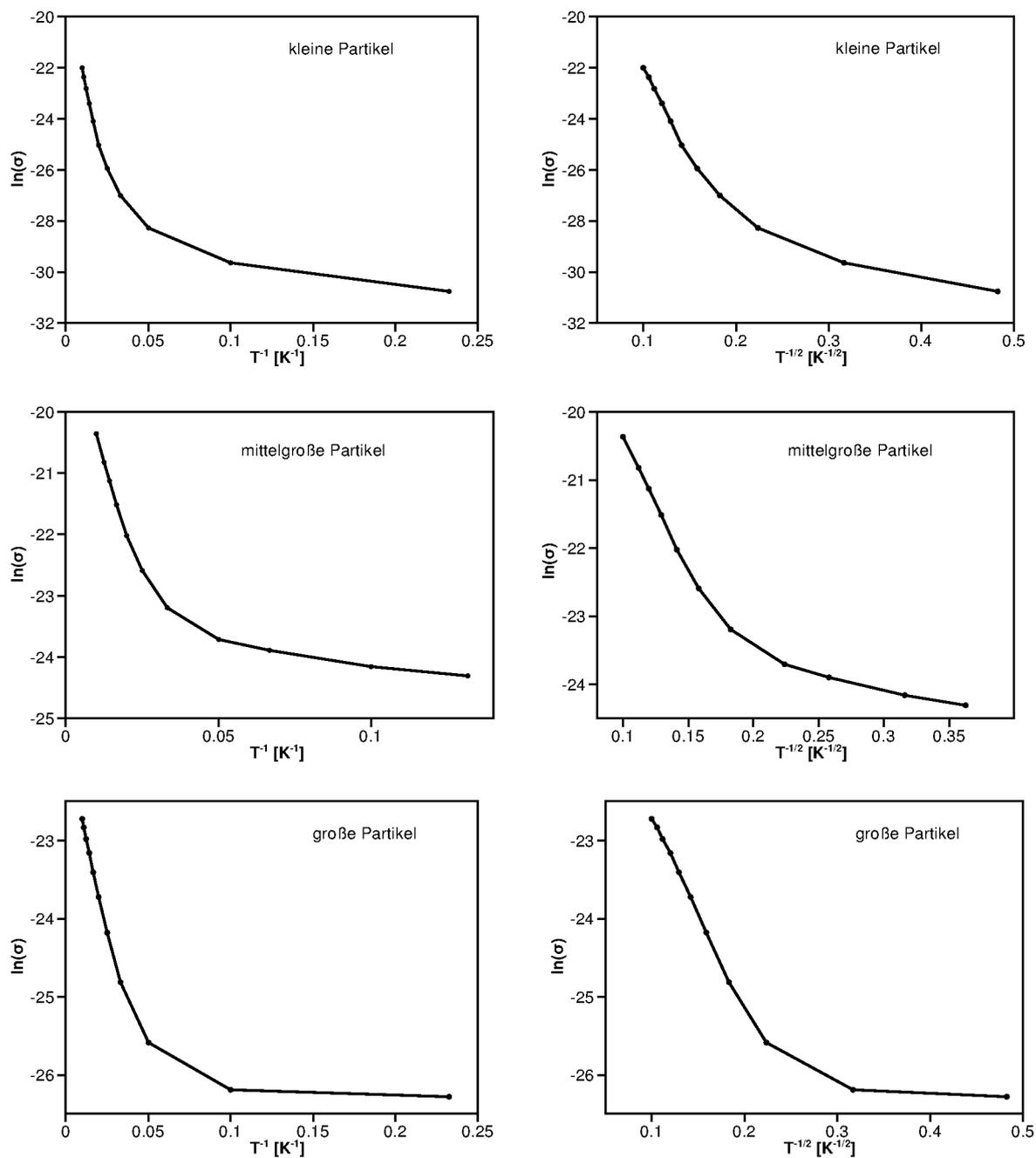


Abb. 5.20: Auftragungen nach dem Neugebauer-Webb-Modell (links) und nach dem Abeles-Modell (rechts) für eine Spannung von 4 V im Temperaturbereich zwischen 4.3 und 100 K.

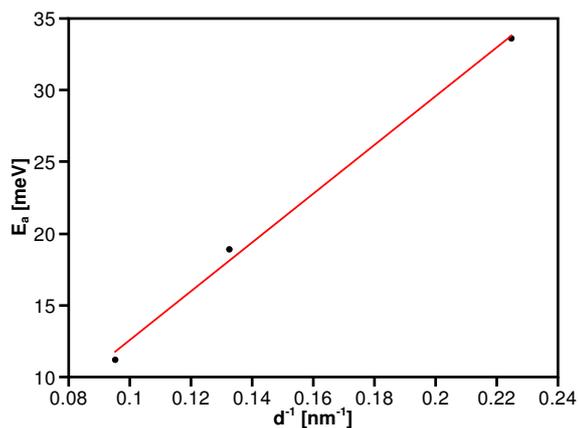
Die aus der Gleichung 5.7 erhaltene Werte sind in der Tabelle 5.5 zusammengefasst. Vermutlich weicht der Wert aus der Aktivierungsenergie für die großen Partikel etwas mehr

Tab. 5.5: Aus der Gleichung 5.7 mit den Werten aus der Tabelle 5.4 erhaltene Werte für die relative Dielektrizitätskonstante ϵ_r für den Raum zwischen den Nanopartikeln.

	ϵ_r
kleine Partikel:	9.2
mittelgroße Partikel:	9.5
große Partikel:	11.4

von den beiden anderen Werte ab, weil die großen Partikel nicht sphärisch sind. Zum Vergleich: 1-Hexadecylamin besitzt eine relative statische Dielektrizitätszahl von 2.71 (328 K), für Diethylenglycol, das als Subphase bei der Filmabscheidung verwendet wurde, wird in Literatur ein Wert von 31.82 (293 K) angegeben [84]. Der hohe Wert der ermittelten Dielektrizitätskonstante suggeriert, dass zwischen den Partikeln ein nicht vernachlässigbarer Anteil von Diethylenglycol vorliegt, der wesentlich zur Polarität des Raumes zwischen den Partikeln beiträgt. Allerdings kann sich die Dielektrizitätszahl einer Monolage wesentlich von dem Wert eines dreidimensionalen Körpers unterscheiden. Für selbstorganisierte Monolagen von Alkanthiolen wurde in der Literatur z. B. ein Wert von 2.7 gefunden [89]. Die in der Tabelle 5.5 aufgeführten Werte können zumindest als ein Richtwert dienen. Bei den in dieser Arbeit angestellten Betrachtungen wurde ferner die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante nicht berücksichtigt [84]. Die Aktivierungsenergie ist also zusätzlich eine Funktion der Temperatur.

Abb. 5.21: Auftragung der Aktivierungsenergie E_a gegen den Kehrwert der Partikeldurchmesser mit der linearen Anpassung.



Wie die Gleichung 5.7 zeigt, sollte die Aktivierungsenergie proportional dem Kehrwert der Partikeldurchmesser sein. Die entsprechende Auftragung verifiziert diese Annahme (siehe Abbildung 5.21), was als ein Beleg für den durch die Coulomb-Blockade bestimmten Ladungstransport gewertet werden kann. Dadurch wird auch die Annahme, dass die Aktivierungsenergie von der Eigenkapazität der Partikel abhängt, untermauert. Allerdings

ist die lineare Anpassung kritisch zu betrachten, da nur drei Werte aufgetragen wurden ($R^2 = 0.987$).

Zur Untersuchung der Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie wurden die Werte für unterschiedliche Spannungen zwischen den Elektroden ermittelt und gegen die Spannung aufgetragen (siehe Abbildung 5.22). Nach Neugebauer-Webb und nach Abels wird die Feldabhängigkeit durch unterschiedliche Ausdrücke beschrieben.

$$\text{Neugebauer-Webb-Modell:} \quad E_a \propto -\sqrt{U} \quad (5.8)$$

$$\text{Abels-Modell:} \quad E_a \propto \frac{1}{U^2} \quad (5.9)$$

Die Anpassung nach dem Neugebauer-Webb-Modell beschreibt die Daten im betrachteten Temperaturbereich, zwischen 50 und 300 K besser als die Anpassung nach Abels (nicht abgebildet). Allerdings ließen sich die Kurven besser durch eine exponentiell abnehmende Funktion beschreiben (siehe Abbildung 5.22 und 5.23). Das deutet zusammen mit der Nichtlinearität der Strom-Spannungskennlinien darauf hin, dass die effektiven Tunnelbarrieren zwischen den Nanopartikeln durch das elektrische Feld verringert werden. Die maximale Feldstärke zwischen den Partikeln lag bei den Versuchen im Bereich von 110 und $230 \frac{\text{V}}{\mu\text{m}}$. Damit wurde die Austrittsarbeit der Partikel vermutlich nicht überschritten. Zum Vergleich, die Austrittsarbeit φ von Platin beträgt 5.65 eV [84]. Dennoch ließ sich die Strom-Spannungskennlinie durch die Fowler-Nordheim-Gleichung beschreiben, die für höhere Spannungen hergeleitet wurde ($U > e_0\varphi$). Im einfachsten Fall ist eine Tunnelbarriere rechteckig und wird unter Einwirkung des elektrischen Feldes trapezoid. Werden die Bildladungen berücksichtigt, sieht die Form der Tunnelbarriere allerdings anders aus (vgl. [90]). Das Potential der Bildladungen ist hyperbolisch. Es rundet die Ecken der Rechteckbarriere ab und reduziert die Barrierebreite (siehe Abbildung 5.24). Da der Abstand zwischen den Oberflächen der benachbarten Partikel sehr gering ist, wird die Tunnelbarriere durch die Bildladungen stark beeinflusst. Dadurch werden die effektiven Tunnelbarrieren bereits bei geringen Spannungen durch das elektrische Feld merklich beeinflusst. Wird der Strom in einzelnen bevorzugten Pfaden übertragen, tunneln die Elektronen ohnehin durch die Barrieren mit dem geringsten Widerstand.

Zusammenfassend lässt sich der Ladungstransport in den untersuchten Nanopartikel-filmen folgendermaßen beschreiben. Die Filme zeigen das Transportverhalten von intrinsischen Halbleitern, mit einem negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands. Die Transporteigenschaften der Filme lassen sich durch die für ungeordnete Halbleiter, bei denen die zum Transport beitragenden Ladungen thermisch erzeugt werden, aufgestellten Gleichungen beschreiben. Bei Temperaturen über 40 K findet ein einfach thermisch ange-

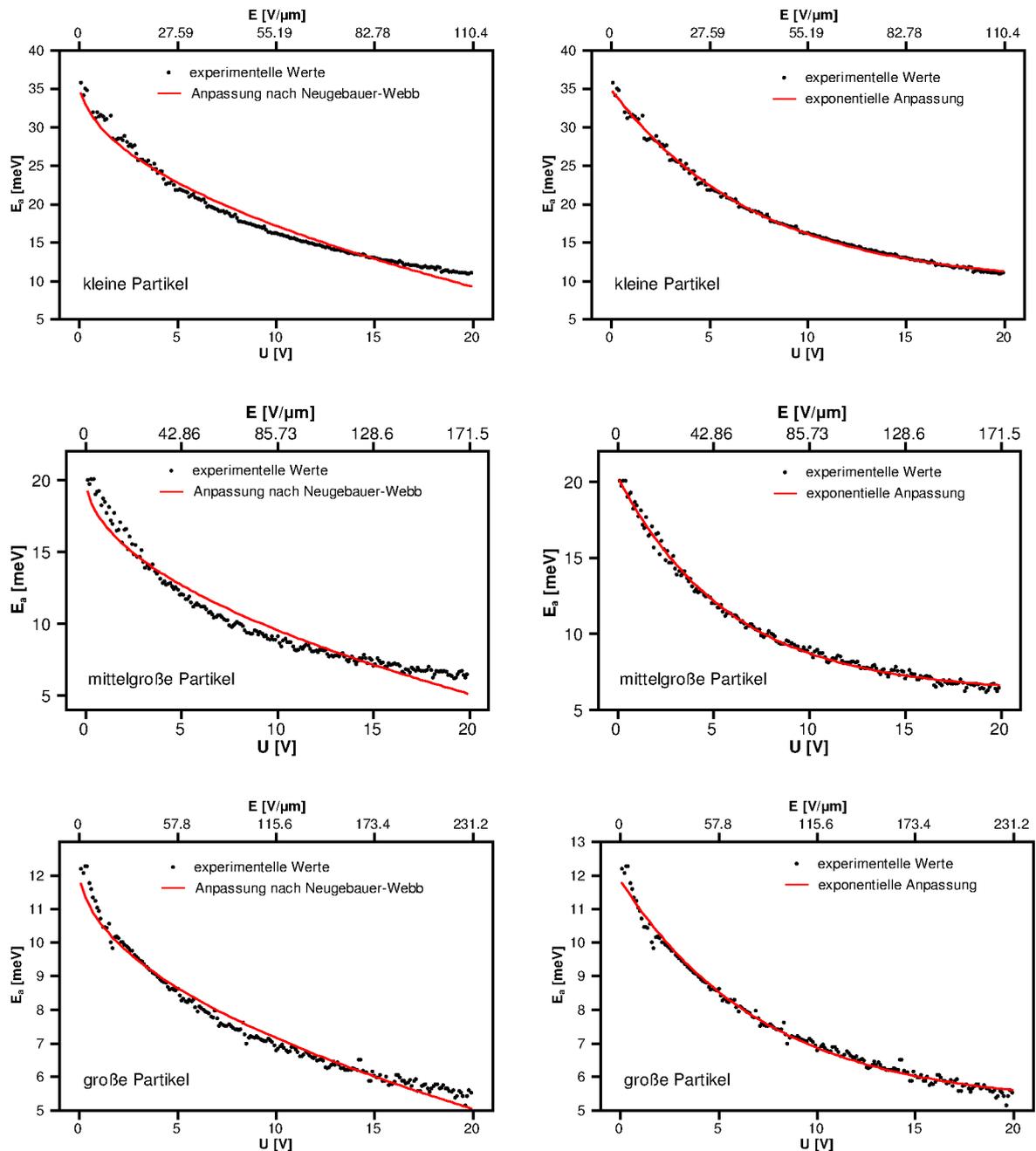


Abb. 5.22: Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E_a von der angelegten Spannung im Bereich zwischen 50 und 300 K, mit der Anpassung nach Neugebauer-Webb (links) und mit exponentieller Anpassung (rechts). Die Anpassung nach dem Abeles-Modell ist nicht dargestellt, da sie die experimentellen Daten wesentlich schlechter beschrieb als die Anpassung nach dem Neugebauer-Webb-Modell. In der oberen Abszisse ist jeweils das zwischen den Partikeln herrschende elektrische Feld eingetragen.

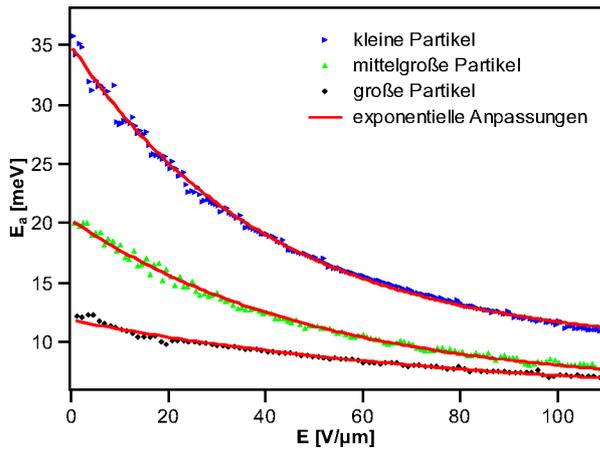


Abb. 5.23: Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie für unterschiedliche Partikelgrößen.

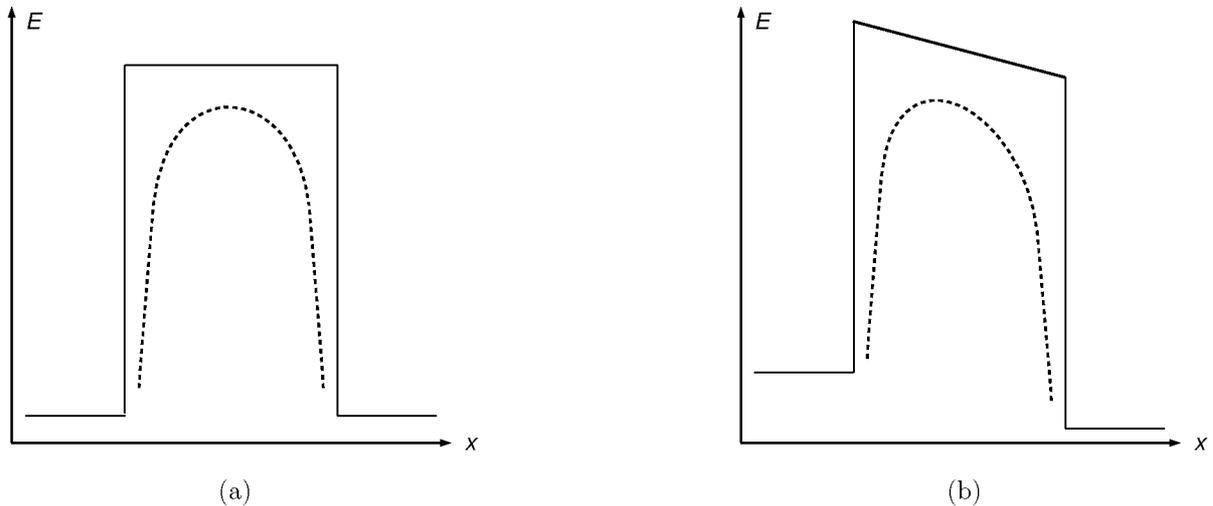


Abb. 5.24: Energiediagramm einer Tunnelbarriere ohne (a) und mit (b) angelegter Spannung. Die Abbildung veranschaulicht, wie die trapezoide Barriereform (durchgehende Linien) durch die Bildladungen verändert wird (gestrichelte Linien), Abbildung nach [90].

regtes Elektronenhopping zwischen den räumlich benachbarten Partikeln statt, das gut durch das Neugebauer-Webb-Modell beschrieben wird, aber auch in intrinsischen Halbleitern beobachtet wurde. Bei Temperaturen < 40 K treten die Elektronen annähernd temperaturunabhängig durch eine sich im elektrischen Feld verringernde Tunnelbarriere, wobei die Übergangstemperatur zwischen den beiden Transportmechanismen von der Partikelgröße und damit von der Ladungsenergie der Partikel abhängt. Die Beobachtungen lassen sich als ein Zusammenspiel der thermisch aktivierten Ladungseffekte und der Tunnel-

vorgänge interpretieren. Die im Abschnitt 2.2.6 eingeführte Gleichung beschreibt diesen Zusammenhang.

$$\sigma = \sigma' \exp(-\beta\delta) \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (5.10)$$

β : Elektrontunnelkoeffizient

δ : (mittlerer) Partikelabstand

Während bei tiefen Temperaturen der Tunnelterm überwiegt, fängt bei steigender Temperatur der thermisch aktivierter Term an die bestimmende Größe zu sein.

Nicht möglich war es, die Coulomb-Blockade aus der Blockadespannung zu bestimmen, da dieser Wert temperaturabhängig war. Die Schwellenspannung ließ sich auch nicht durch eine Extrapolation bestimmen, weil die Strom-Spannungskennlinie auch bei höheren Spannungen nicht linear war.

5.3.1 Elektrische Messungen für variablen Partikelabstand

Um den Einfluss des Partikelabstands auf die Transporteigenschaften der Nanopartikelfilme zu untersuchen, wurden Filme aus den mittelgroßen Partikeln bei unterschiedlichen Oberflächendrücken abgeschieden. Diese Vorgehensweise hatte jedoch nur einen geringen Einfluss auf den Partikelabstand oder führte zur Ausbildung von Multilagen. Deshalb wurden die Liganden durch n-Alkanamine unterschiedlicher Kettenlänge ersetzt, um die chemische Zusammensetzung der Partikeloberfläche so wenig wie möglich zu beeinflussen (siehe Abschnitt 3.3). Verwendet wurden Liganden mit größerer (1-Octadecylamin) und kleinerer Kettenlänge (1-Tetradecylamin, 1-Dodecylamin) im Vergleich zum 1-Hexadecylamin, das bei der Synthese eingesetzt wurde.

Qualitativ waren alle Strom-Spannungskennlinien gleich. Die Temperaturabhängigkeit war ebenfalls qualitativ die gleiche. Es konnte jedoch eine vom Partikelabstand abhängige Filmleitfähigkeit beobachtet werden. Nach der Gleichung 5.10 sollte bei konstanter Temperatur die Leitfähigkeit exponentiell mit größer werdendem Partikelabstand abnehmen. Die experimentell erhaltenen Daten bestätigen diese Annahme (vgl. Abbildung 5.25).

Aus den Messungen bei Temperaturen zwischen 50 und 300 K wurden Arrheniusplots erstellt und die Aktivierungsenergie bestimmt. Dabei wurde gefunden, dass die Aktivierungsenergie im Bereich zwischen 18.3 und 18.9 meV lag. Die Aktivierungsenergie ist also unabhängig vom Partikelabstand und hängt, wie im Abschnitt 4.2 gezeigt und durch die elektrischen Messungen bestätigt wurde, nur von der Partikelgröße ab, da der thermisch aktivierte Term in diesem Temperaturbereich überwiegt.

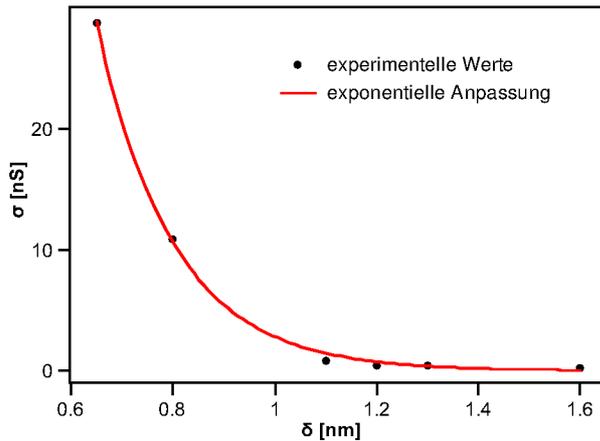


Abb. 5.25: Abhängigkeit des Filmleitwerts vom mittleren Partikelabstand δ (kürzester Abstand zwischen benachbarten Partikeloberflächen) mit einer exponentiellen Anpassung für die mittelgroßen Partikel.

5.3.2 Elektrische Messungen im magnetischen Feld

Es wurden Magnetowiderstandsmessungen an den Nanopartikelfilmen bei Magnetfeldstärken von ± 2.5 T längs der Probennormale bei 4.3 K Probertemperatur durchgeführt.

Nach Shklovskii [91] sollte die Leitfähigkeit in dotierten Halbleitern vom senkrecht zur Transportrichtung angelegten Magnetfeld abhängen. Das Magnetfeld staucht die Elektronenwellenfunktionen in Transportrichtung und verringert dadurch das Überlappungsintegral, was zur Abnahme der Leitfähigkeit führt [91]. Das Magnetfeld wirkt auf die transportierten Ladungen über eine charakteristische Länge l , die von der Magnetfeldstärke H abhängt.

$$l = \sqrt{\frac{\Phi_0}{H}} \quad \Phi_0 = \frac{h}{2e_0} \quad (5.11)$$

Φ_0 : Magnetflussquantum

Werden die Ladungen auf einer Streulänge kleiner als l übertragen, wird die Leitfähigkeit vom Magnetfeld nicht beeinflusst.

Die untersuchten Filme zeigten keine Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom magnetischen Feld. Da für die Magnetfeldstärken von 2.5 T die charakteristische Länge 28.7 nm entspricht, werden die Ladungen in den untersuchten Nanopartikelfilmen elastisch über Distanzen kleiner als 28.7 nm (weniger als drei Nanopartikel) übertragen. Es findet also inelastischer Elektronentransport zwischen benachbarten Nanopartikeln statt.

5.4 Thermische Behandlung der Nanopartikelfilme

Die Ligandenhülle beeinflusst die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Nanopartikel [26, 27, 28, 29]. Auch die katalytischen Eigenschaften werden durch die Liganden

verändert [30], da die katalytisch aktiven Stellen durch die Liganden blockiert werden können. Die Liganden können erst nach der Partikelabscheidung entfernt werden. Deshalb kommen als Methoden zur Ligandenentfernung Sauerstoffplasma, Waschen mit Lösungsmitteln und thermische Behandlung in Frage. Im Sauerstoffplasma würde das Cobalt der Partikel oxidiert und beim Waschen besteht die Gefahr die Partikel von der Oberfläche zu entfernen. Die thermische Behandlung erscheint auch angesichts der einfachen Anwendung als die Methode der Wahl.

Die auf Siliziumsubstraten abgeschiedenen Partikelmonolagen wurden jeweils 30 Minuten auf die gewünschte Temperatur unter Vakuum erhitzt, um die Oxidation von Cobalt zu verhindern. Anschließend wurden die Filme bei Raumtemperatur charakterisiert.

5.4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen zeigten für die auf den Siliziumwafern abgeschiedenen Filme, dass beim Erhitzen bis 623 K kleine Risse in den Partikelfilmen entstanden (siehe Abbildung 5.26). Ab 673 K waren Agglomerate aus ca. fünf bis acht Teilchen zu beobachten (vgl. Abbildung 5.27). Die Anwendung der Fourier-Transformation lieferte den mittleren Teilchenabstand, der bis 623 K gleich blieb. Nach Erhitzen auf 673 K war das ursprüngliche Signal stark verbreitert (vgl. Abbildung 5.27 (c)). Es wurde beobachtet, dass in Bereichen in denen vor dem Erhitzen die Liganden durch den Elektronenstrahl entfernt oder zerstört wurden, die Partikelagglomeration bei deutlich niedrigeren Temperaturen (400 K) auftritt (siehe Abbildung 5.28). Die Liganden bestimmen also wesentlich die Agglomerationstemperatur.

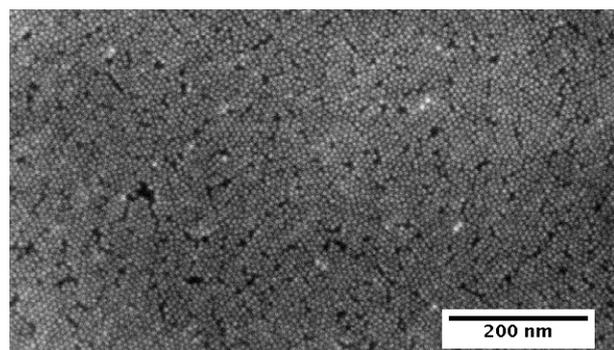


Abb. 5.26: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines auf 500 K erhitzten Films. Es sind Risse im Film zu erkennen, die vor dem Erhitzen nicht beobachtet wurden.

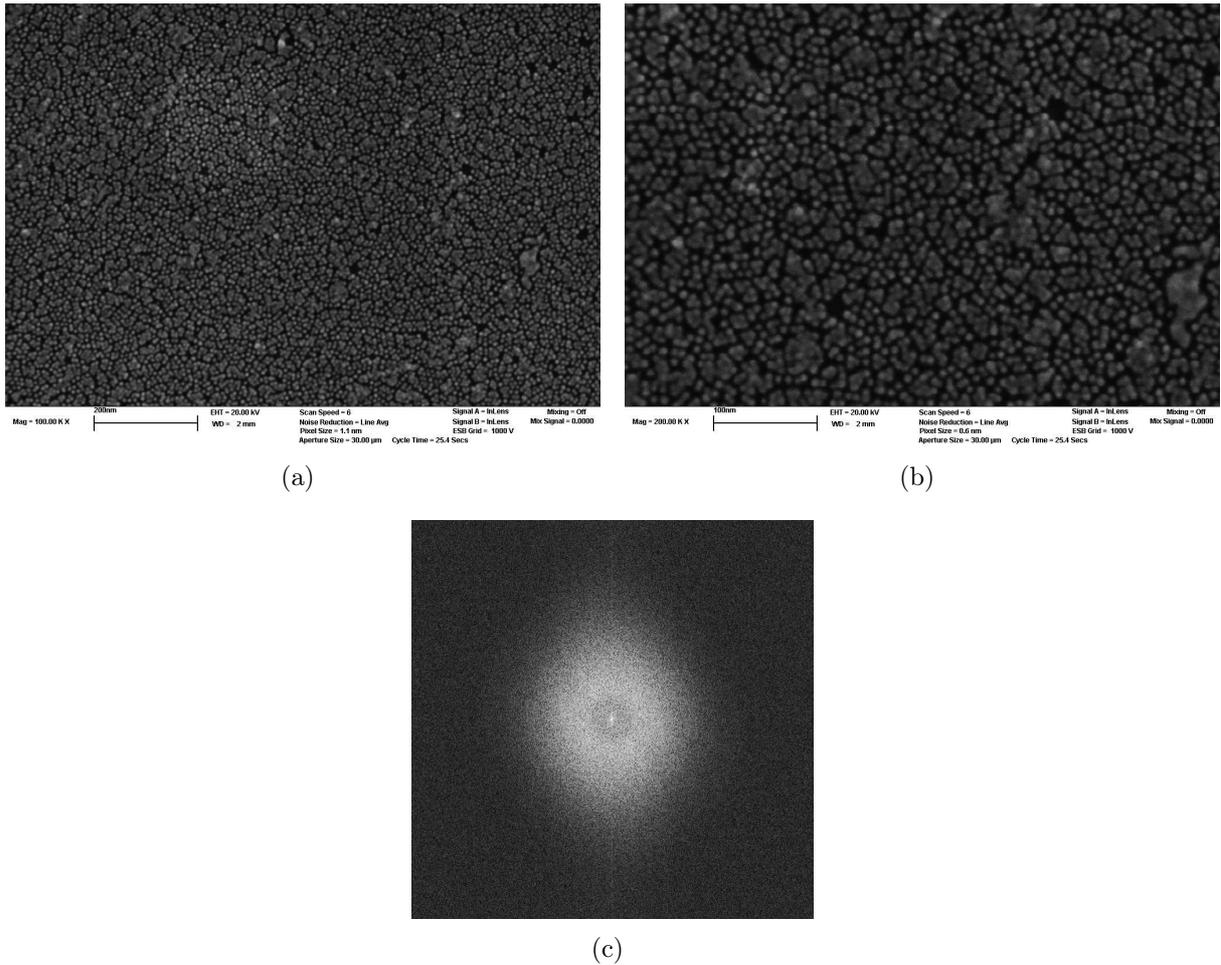


Abb. 5.27: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen eines auf 673 K erhitzten Films. In der Abbildung (c) ist die entsprechende Fourier-Transformation dargestellt.

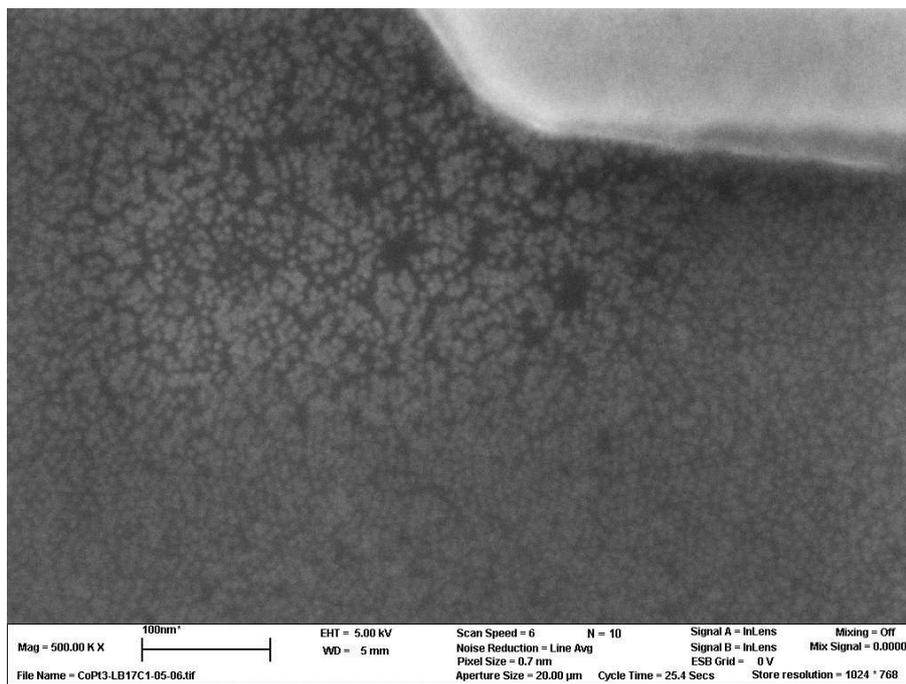


Abb. 5.28: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Partikelfilms, bei dem in einem Bereich (oben links) vor dem Erhitzen auf 520 K die Liganden zerstört wurden. Im Bereich, in dem die Liganden entfernt wurden, ist deutliche Partikelagglomeration erkennbar, während der Film im unversehrten Bereich intakt blieb. In der oberen rechten Ecke ist die Kante einer Goldelektrode zu erkennen.

5.4.2 Transmissionselektronenmikroskopie

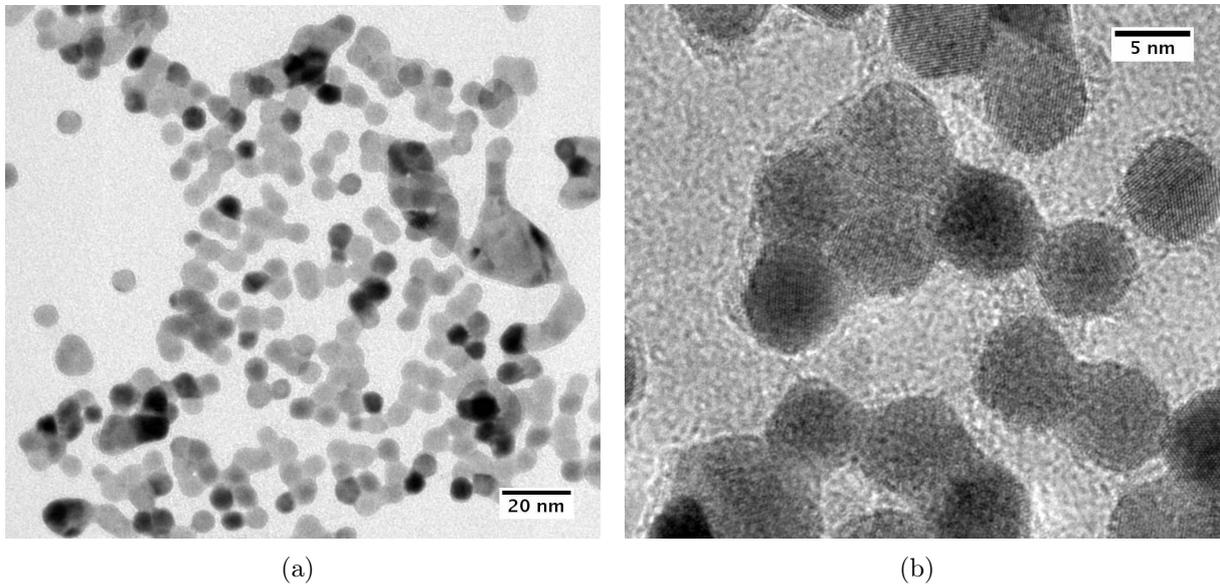


Abb. 5.29: Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Nanopartikeln auf einem Kohlenstoffträger, erhitzt bei 673 K.

In den transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen waren alle Partikel vor dem Erhitzen als einzelne Partikel unterscheidbar. In den auf 673 K erhitzten Nanopartikelfilmen zeigten sich Agglomerate aus mehreren Partikeln (siehe Abbildung 5.29).

Es wurde Elektronenbeugung an den Nanopartikelagglomeraten durchgeführt, die keine Gitterveränderungen gegenüber nicht erhitzten Partikeln zeigte (vgl. Abbildung 5.1). Die Agglomerate sind also größere Kristalle mit dem gleichen chemisch ungeordneten fcc-Kristallgitter wie die nicht erhitzten Nanopartikel.

5.4.3 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall

Bei der Röntgenstreuung wurden keine strukturellen Veränderungen in den Filmen bis 623 K beobachtet. Erst ab 673 K trat eine deutliche Veränderung in den Reflexen auf (siehe Abbildung 5.30 und 5.31). Da in der Röntgenstreuanalyse die periodischen Filmstrukturen über mehrere mm^2 gemittelt werden und der mittlere Partikelabstand sich nicht änderte, konnte die bei der Rasterelektronenmikroskopie beobachtete Bildung von Rissen in den Nanopartikelfilmen nicht erfasst werden (vgl. Abbildung 5.26). Die Bestimmung des Formfaktors aus den Schnitten durch die Streubilder ergab, dass bis 623 K keine Formänderung der Teilchen auftritt.

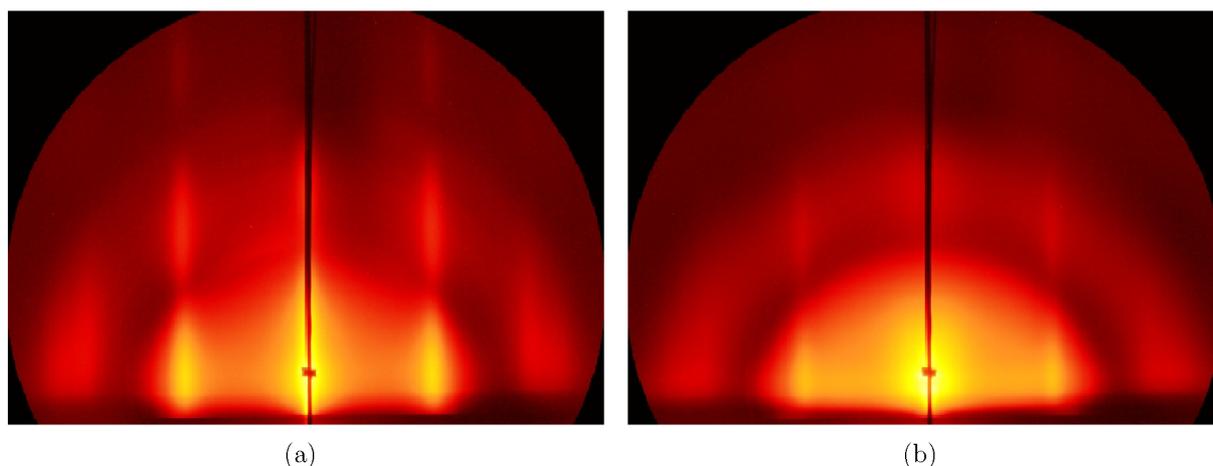


Abb. 5.30: Röntgen-Streubild eines unbehandelten Nanopartikelfilms (a) und nach Erhitzen der Probe bei 673 K (b).

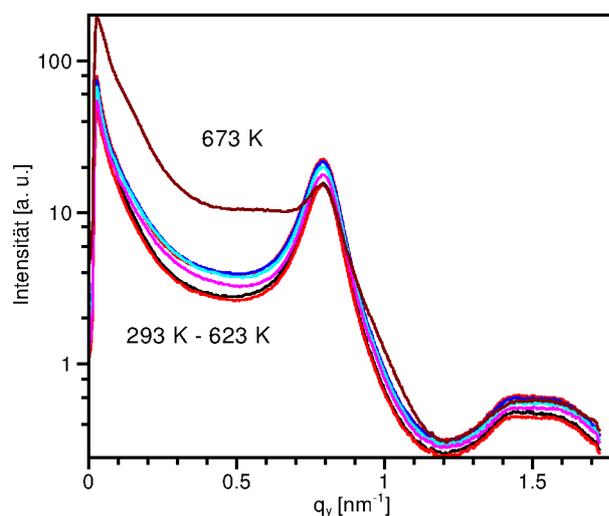


Abb. 5.31: Querschnitte durch die Röntgen-Streubilder nach Erhitzen bei unterschiedlichen Temperaturen.

5.4.4 Thermogravimetrie

Zum besseren Verständnis der Vorgänge beim Erhitzen wurde die einmal gewaschene Teilchenlösung thermogravimetrisch untersucht. Die erste Ableitung der thermogravimetrischen Messung zeigte ein großes Signal bei 490 K und ein breiteres Signal zwischen 600 und 690 K (vgl. Abbildung 5.32). Die beiden Signale entsprechen der Ablösung von 1-Hexadecylamin und 1-Adamantancarbonsäure von der Partikeloberfläche bei unterschiedlichen Temperaturen, entsprechend ihrer unterschiedlichen Bindungsenergie [63]. Die Koaleszenz findet also erst statt, wenn alle Liganden von der Partikeloberfläche entfernt werden. Für diese These spricht auch die Beobachtung, dass bei der Rasterelektronenmikroskopie an den Stellen, an denen die Liganden von dem Elektronstrahl bei vorhergegangenen Messungen entfernt wurden, die Nanopartikel bereits bei 400 K beginnen zu

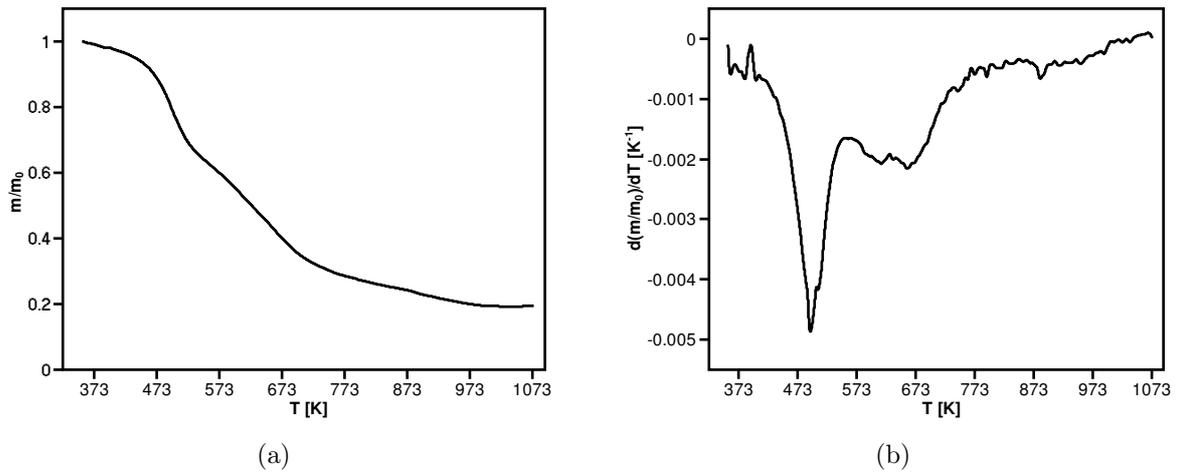


Abb. 5.32: Ergebnis der thermogravimetrischen Messung (a) und die entsprechende erste Ableitung (b). Gemessen wurde an einer einmal gewaschenen Partikellösung im Stickstoffstrom bei einer Aufheizrate von 20 K/min.

koaleszieren, während der Film auf den unversehrten Flächen intakt blieb (siehe Abbildung 5.28). Allerdings befindet sich in den abgeschiedenen Nanopartikelfilmen zusätzlich das bei der Langmuir-Blodgett-Methode als Subphase verwendete Diethylenglycol, das bei der Thermogravimetrie nicht erfasst wird.

5.4.5 Elektrische Charakterisierung

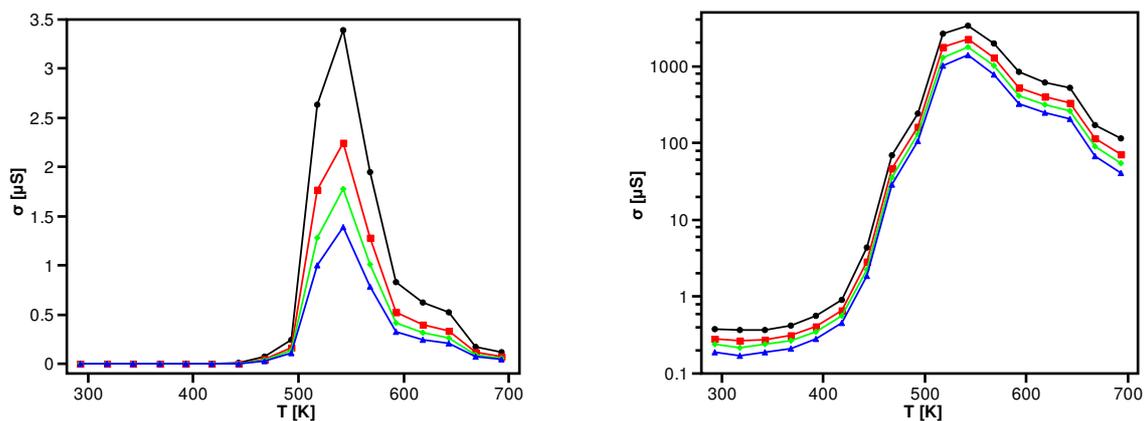


Abb. 5.33: Entwicklung der Filmleitfähigkeit nach thermischer Behandlung für unterschiedliche Elektrodenabstände. Kleinere Elektrodenabstände führten zu größeren Leitfähigkeiten bei qualitativ gleichem Verhalten.

Es wurde untersucht, wie sich die elektrischen Eigenschaften der Nanopartikelfilme nach thermischer Behandlung ändern. Dazu wurden die Filme auf den mit den Goldelektroden

strukturierten Siliziumwafern abgeschieden und Strom-Spannungskurven bei Raumtemperatur nach thermischer Behandlung aufgenommen.

Die Leitfähigkeit der Nanopartikelfilme erhöhte sich, bis ein Maximum bei 520 bis 570 K erreicht wurde (siehe Abbildung 5.33). Dieser Wert lag um bis zu vier Größenordnungen über der Leitfähigkeit der unbehandelten Filme. Bei höheren Temperaturen sank die Leitfähigkeit wieder, um bei noch höheren Temperaturen auf einen Wert zu sinken, der zwei bis drei Größenordnungen höher lag als die Leitfähigkeit der nicht erhitzten Proben.

Die beobachteten Effekte können auf strukturelle und/oder chemische Veränderungen im Film zurückgeführt werden. Die chemische Änderung führt makroskopisch gesehen zur Veränderung der Dielektrizitätszahl des Mediums zwischen den Partikeln. Mikroskopisch betrachtet, ändern sich die Tunnelbarrieren zwischen den Partikeln.

Elektrische Messungen bei Temperaturen zwischen 50 und 300 K wurden an einer auf 520 K erhitzten Probe durchgeführt. Aus der linearen Regression der entsprechenden Arrhenius-Plots wurde eine Aktivierungsenergie von 16.9 meV erhalten. Im Vergleich dazu wurde die Aktivierungsenergie vor der thermischen Behandlung zu 18.9 meV bestimmt. Diese Veränderung ist allerdings ungeeignet, um die Erhöhung der Filmleitfähigkeit zu erklären, da anhand der Änderung der Aktivierungsenergie eine Zunahme der Leitfähigkeit um lediglich 8 % zu erwarten wäre. Zur weiteren Diskussion kann die Gleichung 5.10 herangezogen werden. Die Entfernung der Liganden bei 520 K beeinflusst offensichtlich den Tunnelterm stärker als den thermisch aktivierten Term. Der Tunnelterm wird vom Partikelabstand und vom Elektrontunnelkoeffizient bestimmt. Der Elektrontunnelkoeffizient hängt seinerseits von der Austrittsarbeit des Materials ab (siehe Gleichung 2.33, S. 26). Zur Auslösung der beobachteten Leitfähigkeitszunahme müsste sich nach den Gleichungen 5.10 und 2.33 die Austrittsarbeit des Materials um rund 4.5 eV abnehmen. Zum Vergleich: für die Austrittsarbeit von Platin wird in der Literatur ein Wert von 5.65 eV angegeben [84]. Eine solche Veränderung der Austrittsarbeit aufgrund der chemischen Veränderungen an der Partikeloberfläche erscheint wenig wahrscheinlich. Es bleibt noch zu untersuchen, ob die Änderung der Partikelabstände zur beobachteten Leitfähigkeitszunahme führen kann. Dafür ist nach den Gleichungen 5.10 und 2.33 eine Verringerung der Partikelabstände um 0.75 nm notwendig. Die Röntgenstreuung unter streifendem Einfall zeigte zwar keine Veränderungen bis 623 K, kann jedoch lokale Strukturunterschiede nicht wiedergeben, da über mehrere mm^2 gemittelte Werte erhalten werden. Die Rasterelektronenmikroskopie ist ihrerseits nicht empfindlich genug, um Veränderungen kleiner als ein nm sicher zu detektieren. Es konnte jedoch die Entstehung von Rissen in den Nanopartikelfilmen beobachtet werden. Ohne einen direkten Beweis liefern zu können, müssen die beim Erhitzen beobachteten Effekte auf die thermisch angeregten Verschiebungen der Na-

nopartikel im Film zurückzuführen sein, die zur Ausbildung von Pfaden bzw. Bereichen mit lokal geringerem Partikelabstand führen. Denkbar wäre folgendes Szenario. Während beim Erhitzen mikroskopische Filmrisse entstehen, ordnen sich die Nanopartikel in einzelnen Domänen lokal besser an, was zur erhöhten Filmleitfähigkeit führt, solange die Risse den Film zwischen den Elektroden nicht vollständig unterbrechen. Bei weiter steigender Temperatur werden die Risse größer und gehen nach und nach ineinander über, was zur Verringerung der Filmleitfähigkeit führt. Die Entstehung von großen Rissen zwischen den Elektroden könnte die bei einigen Proben beobachteten Artefakte in den Leitfähigkeit-Temperaturkurven erklären.

5.5 Rasteroberflächenpotentialmessungen

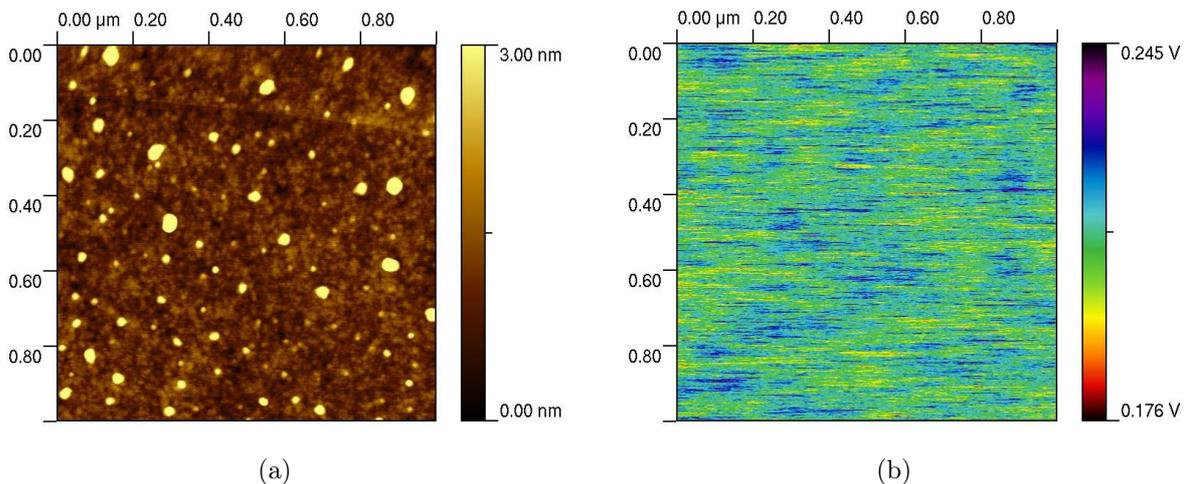


Abb. 5.34: Oberflächenpotentialverteilung auf einem der verwendeten Siliziumsubstrate (b) und die rasterkraftmikroskopisch im Intermittent-Contact-Modus ermittelte Topographie der Oberfläche (a).

An den abgeschiedenen Nanopartikelfilmen wurden Rasteroberflächenpotentialmessungen bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Oberflächenpotentiale zeigen lokale Unterschiede in der Austrittsarbeit der Oberfläche. Zur Kontrolle erfolgten auch Messungen an Siliziumsubstraten, die für die Partikelabscheidung verwendet wurden. Auf den Siliziumsubstraten war nur Rauschen zu erkennen (siehe Abbildung 5.34). Selten beobachtete parasitäre Ladungen konnten auf oberflächliche Verunreinigungen der Substrate zurückgeführt werden. Wie im Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, hängt die Auflösung der Oberflächenpotentialmessungen von der Hubhöhe der Spitze über der Probenoberfläche ab. Diese Abhängigkeit konnte auch experimentell qualitativ bestätigt werden (siehe Abbildung 5.35).

Um einerseits Einkoppeln der Topographie in die Potentialmessungen zu verhindern, andererseits möglichst hohe Auflösung zu erreichen, wurden die Potentialmessungen auf den Partikelfilmen bei Hubhöhen zwischen ein und fünf nm durchgeführt, was einer maximalen Auflösung zwischen elf und 26 nm entsprechen sollte (siehe Tabelle 4.1, S. 61).

Messungen an Filmen, die aus Nanopartikeln unterschiedlicher Größe bestanden, zeigten keine Abhängigkeit der Potentialverteilung von der Partikelgröße (siehe Abbildung 5.36). Dagegen zeigten die Messungen an Filmen mit unterschiedlichem mittleren Partikelabstand systematische Veränderungen (siehe Abbildung 5.37). Während im Film mit kleinem Partikelabstand große Äquipotentialflächen sichtbar waren, verschwimmen die Potentialunterschiede mit größer werdendem Partikelabstand, bis bei großen Abständen die Äquipotentialdomänen kaum größer als einzelne Partikel werden. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass bei geringen Partikelabständen sich die Teilchen in einzelnen Bereichen so nah kommen, dass der Widerstand zwischen den Partikeln innerhalb dieser Bereiche sehr gering wird und die Nanoteilchen stark elektronisch koppeln. Ähnliches wurde in der Arbeitsgruppe um J. R. Heath an Silbernanopartikeln ebenfalls beobachtet und als domänenlokalisierendes Verhalten bezeichnet [46, 23] (siehe Abschnitt 2.2.2). Bei größeren Partikelabständen ist der Widerstand zwischen den Nanoteilchen so groß, dass der Elektronenaustausch ausbleibt und die Partikel voneinander elektrisch isoliert bleiben. Der Partikelabstand in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Filmen war stets so groß, dass kein metallisches Verhalten beobachtet wurde (siehe Abschnitt 5.3).

Es wurden ferner Potentialmessungen bei angelegter Spannung an den Partikelfilmen durchgeführt. Dazu wurde an die Goldelektroden Spannung angelegt und durch die Potentialänderung durch Oberflächenpotentialmessungen verfolgt (siehe Abbildung 5.38). Die Messungen zwischen den Goldelektroden erforderten eine Hubhöhe der Spitze von mindestens 30 nm, was wie im Abschnitt 4.3 gezeigt wurde zur maximalen Auflösung von rund 90 nm führt (siehe Tabelle 4.1 auf S. 61). Die Auflösung wurde zusätzlich dadurch verringert, dass es zum Metallabtrag an der Spitze an den Elektrodenkanten kam. Da die Auflösung jedoch insbesondere durch das äußerste Ende der Spitze bestimmt wird, hat die Veränderung am Ende der Spitze einen ausgeprägten Einfluss auf die Auflösung (vgl. Abbildung 4.6, S. 60). Hochaufgelöste Oberflächenpotentialmessungen konnten deshalb nur in Bereichen ohne angelegte externe Spannung durchgeführt werden. Qualitativ konnten die Änderungen der externen Spannung wiedergegeben werden (siehe Abbildung 5.38). Die Potentialquerschnitte für unterschiedliche Spannungswerte sind in der Abbildung 5.39 dargestellt. Da das Potentialsignal von vielen Parametern abhängt, wie z. B. von der genauen Form der Spitze, sind vergleichende Betrachtungen nur innerhalb einer Messreihe möglich (vgl. Abbildungen 5.38 und 5.39).

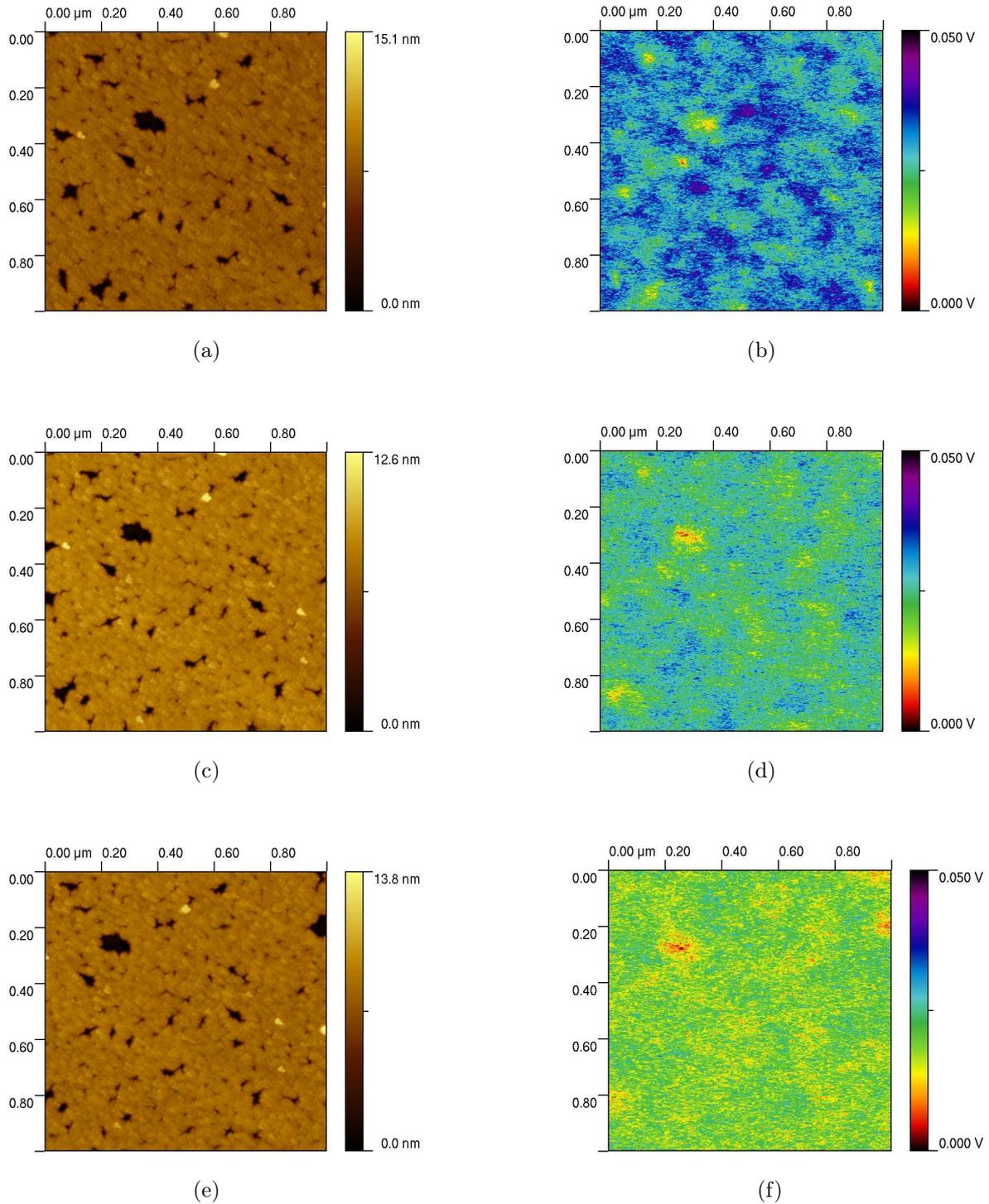


Abb. 5.35: Abhängigkeit der Auflösung der Rasteroberflächenpotentialmessungen von dem Scanabstand der Spitze zur Probenoberfläche. Die größeren Löcher im Partikelfilm sind in der Potentialverteilung sichtbar. Die Auflösung der Potentialmessungen verringerte sich deutlich mit größer werdender Hubhöhe der Spitze (5 nm (a), 10 nm (b), 20 nm (c)).

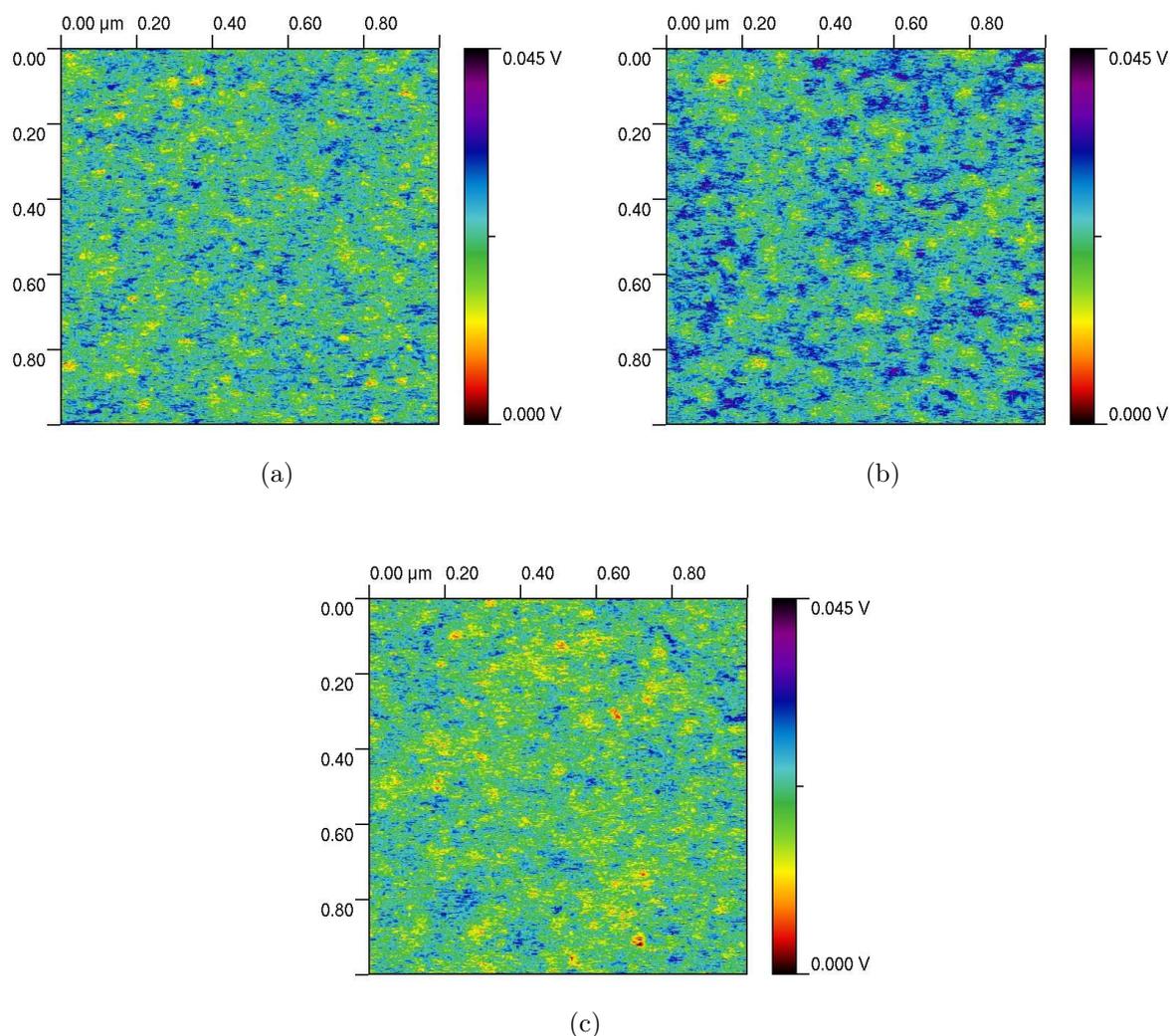


Abb. 5.36: Oberflächenpotentiale über unterschiedlichen Nanopartikelfilmen, bestehend aus kleinen (a), mittelgroßen (b) und großen Partikeln (c).

Wie im Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, sollten bei angelegter Spannung an den Elektrodenkanten Spikes und Verbiegung des linearen Spannungsverlaufs bei den Oberflächenpotentialmessungen auftreten, die nicht auf die Berührung der Spitze mit den Elektroden zurückzuführen sind, sondern auf die Feldverteilung an den Elektrodenkanten. Dieses Verhalten konnte experimentell bestätigt werden (siehe Abbildung 5.40).

Die Potentialmessungen zwischen den Elektroden zeigten eine inhomogene von der anliegenden Spannung abhängige Potentialverteilung (siehe Abbildung 5.41). Die Potentialverteilung wurde bei erhöhten Spannungen homogener, was den Schluss nahe legt, dass die Gleichung 2.21 zur Berechnung des Widerstands einer Partikelseite nur bei Spannungen von mehreren Volt anwendbar ist, da bei geringeren Spannungen der Ladungstransport

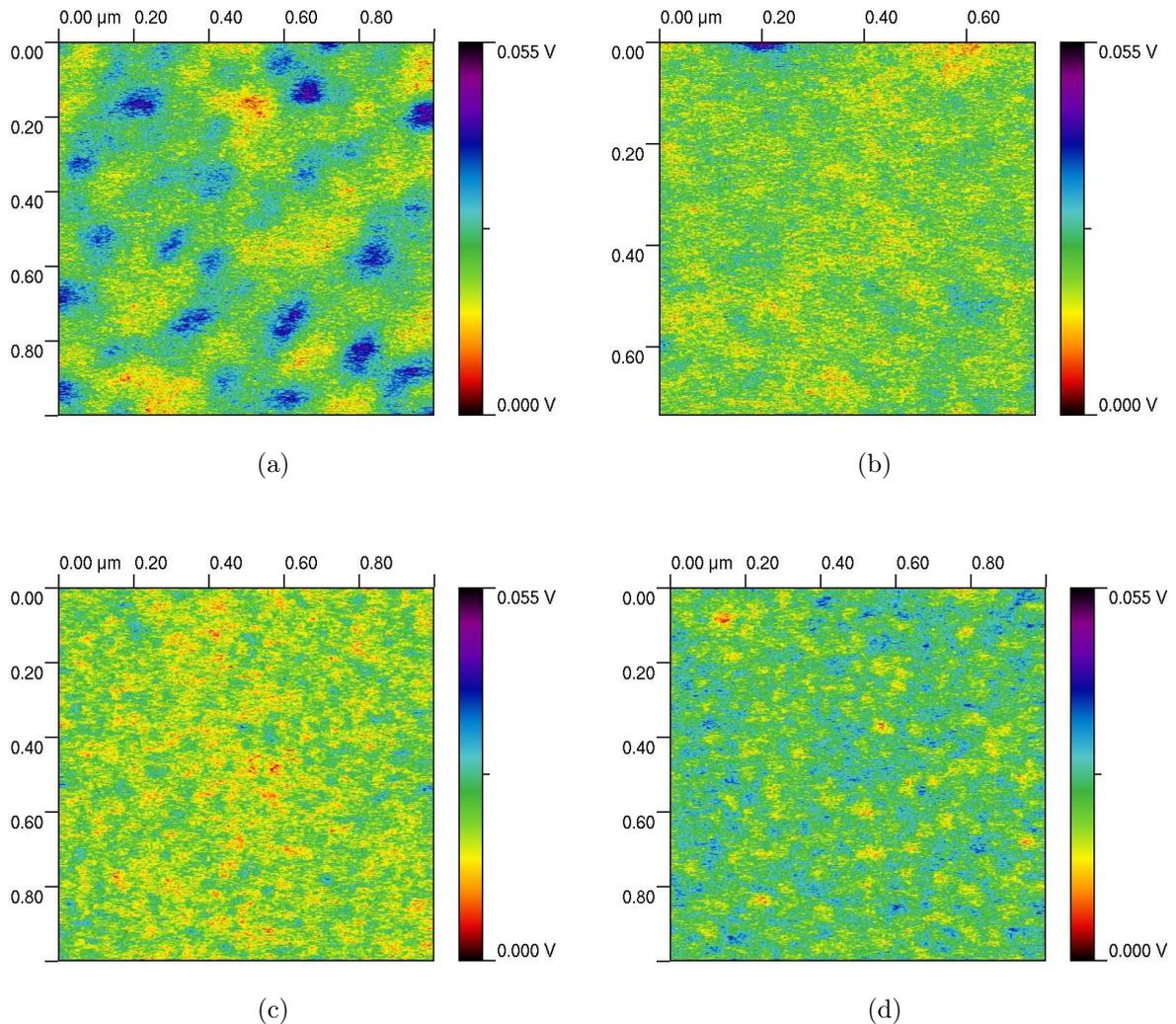


Abb. 5.37: Oberflächenpotentialverteilung über Nanopartikelfilmen mit unterschiedlichem mittleren Partikelabstand: 0.7 nm (a), 1 nm (b), 1.3 nm (c) und 1.6 nm (d).

im Film nicht homogen, sondern eher in einzelnen Pfaden oder zumindest durch bevorzugte Filmbereiche erfolgt, was auf eine Verteilung der Widerstände zwischen den Partikeln zurückzuführen ist. Die begrenzte Auflösung der Methode erlaubte dabei keine genauere Unterscheidung. Da die Filmleitfähigkeit exponentiell von dem Partikelabstand abhängt, genügen geringe Abweichungen in den Partikelabständen, damit bevorzugte Leitungspfade im Film entstehen. Wie im Abschnitt 5.3 gezeigt wurde, werden die Tunnelbarrieren zwischen den Partikeln von dem angelegten elektrischen Feld unterdrückt. Das führt dazu, dass die Unterschiede in den Tunnelbarrieren nivelliert werden und bei erhöhten Spannungen der Ladungstransport im Film gleichmäßiger erfolgt.

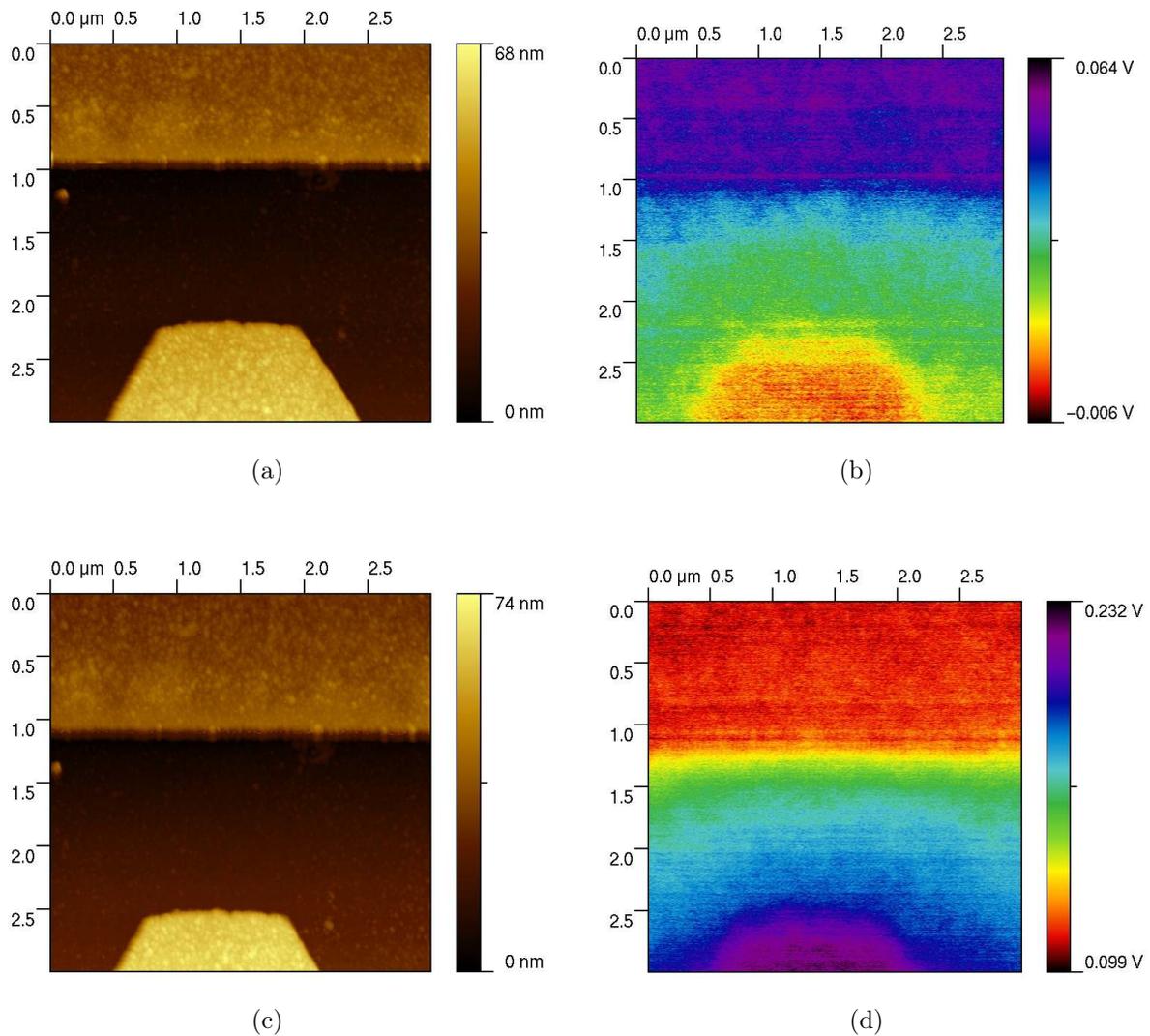


Abb. 5.38: Links ist die Topographie der Nanopartikelfilme mit den Elektroden abgebildet, während rechts die ermittelte Potentialverteilung dargestellt ist. Während der Aufnahme der Abbildung (b) war an der unteren Elektrode eine Spannung von -1 V angelegt. Für die Aufnahme des Bildes (d) waren an der unteren Elektrode $+1\text{ V}$ angelegt. Die obere Elektrode war stets geerdet. Die an den Elektroden angelegte Spannung konnte qualitativ wiedergegeben werden.

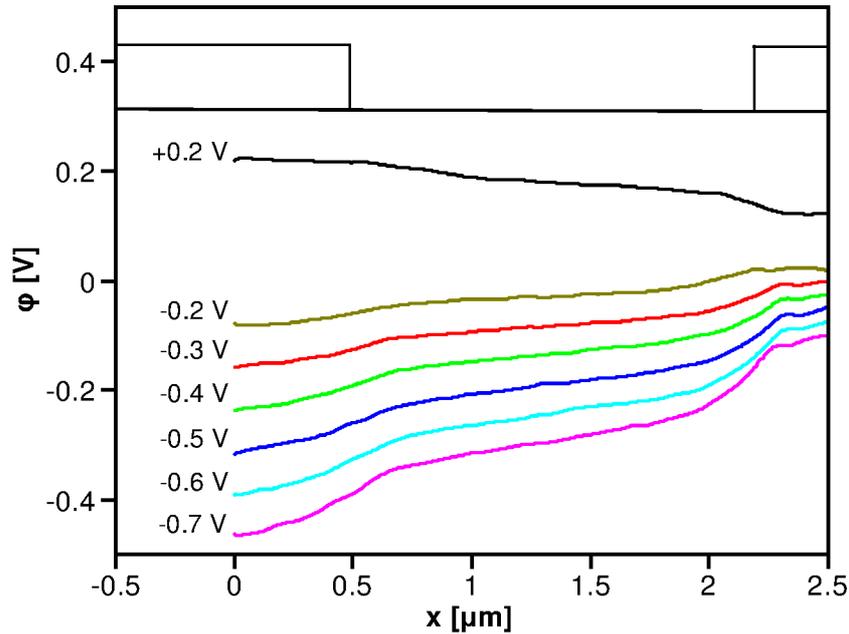


Abb. 5.39: Vertikaler Schnitt durch die gemessene Potentialverteilung zwischen zwei Elektroden. Die Lage der Elektroden ist im oberen Bereich angedeutet. Während an die linke Elektrode unterschiedliche Spannungen angelegt wurden, war die rechte Elektrode geerdet.

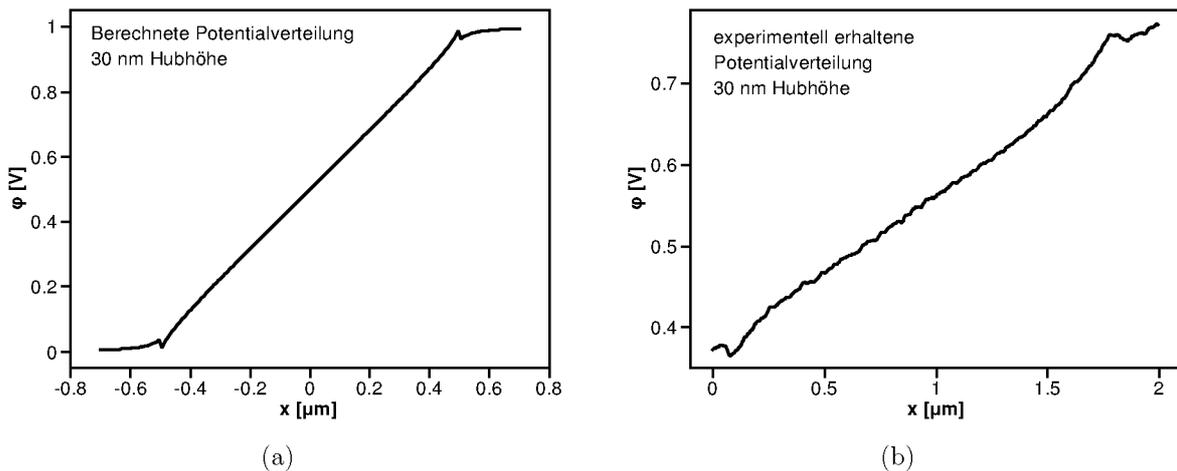


Abb. 5.40: Berechneter Potentialquerschnitt zwischen zwei Elektroden bei angelegter Spannung (a) und experimentell erhaltener Querschnitt (b). Die Lage der Elektrodenkanten ist an den auftretenden Spikes erkennbar.

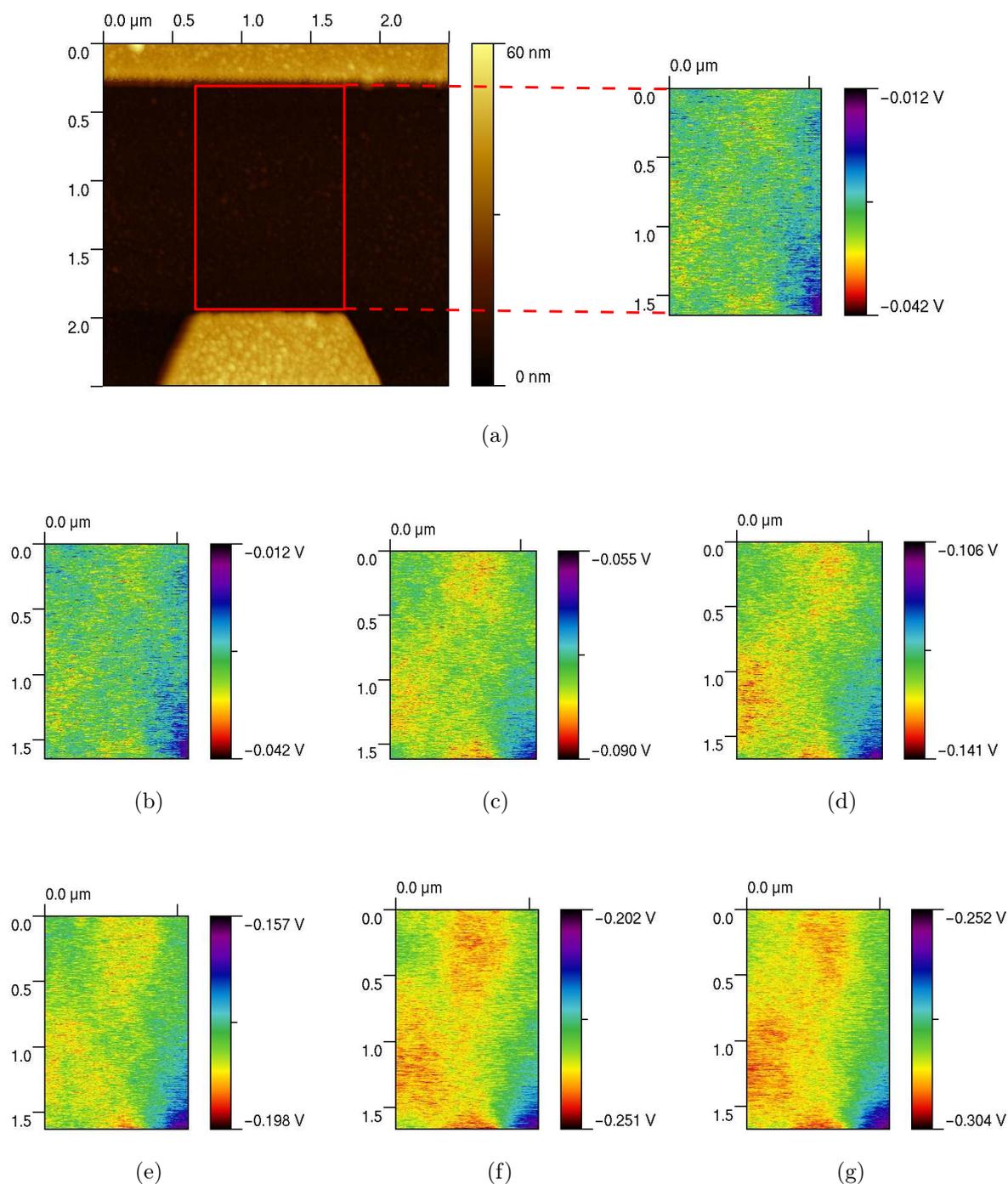


Abb. 5.41: In der Abbildung (a) ist die Topographie mit den Goldelektroden und dem Ausschnitt zwischen den Elektroden, für den die Oberflächenpotentiale ermittelt wurden, dargestellt. Die obere Elektrode lag stets auf Erdpotential, während die Spannung der unteren Elektrode variiert wurde. Für die Potentialdarstellung wurde nur der Bereich zwischen den Elektroden gewählt und der lineare Potentialgradient subtrahiert, um den Kontrast zu erhöhen. Die Spannung wurde sukzessiv erhöht, von -0.2 V (b) über -0.3 V (c), -0.4 V (d), -0.5 V (e), -0.6 V (f) bis -0.7 V (g).

6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Cobalt-Platin-Nanokristalle unterschiedlicher Größe organometallisch synthetisiert. Die Partikelgröße wurde mittels Injektionstemperatur des Cobaltprecursors variiert. Nanopartikel wurden durch Transmissionselektronenmikroskopie, Elektronenbeugung und Pulver-Röntgendiffraktometrie charakterisiert.

Die Langmuir-Blodgett-Methode erlaubte die Abscheidung der Nanopartikel auf Siliziumsubstraten. Die so hergestellten Filme wurden durch Rasterelektronenmikroskopie und Röntgenstreuung unter streifendem Einfall charakterisiert. Die Nanopartikel bildeten auf den Substraten geordnete Monolagen. Die Partikel waren dabei in einzelnen hexagonalen, gegeneinander verdrehten Supergitterdomänen angeordnet.

Die Gleichstrommessungen an den Cobalt-Platin-Nanopartikelmonolagen haben zwischen 300 und 50 K ein Transportverhalten gezeigt, das durch die Halbleitertransportmodelle beschrieben werden kann, wobei die Ladungsenergie der Partikel an die Stelle der Bandlücke der Halbleiter tritt. Bei tieferen Temperaturen wurde ein für Dielektrika typisches Verhalten beobachtet. Dabei hing die Übergangstemperatur zwischen den beiden Zuständen von der Ladungsenergie der Partikel ab. So zeigten die Filme, bestehend aus kleineren Partikeln, den Übergang zum Halbleiterverhalten bei höheren Temperaturen im Vergleich zu Filmen bestehend aus großen Partikeln, die eine geringere Ladungsenergie besitzen. Es konnte rechnerisch und experimentell gezeigt werden, dass die Ladungsenergie der Nanopartikel nur von der Eigenkapazität der Teilchen abhängt und die geometrische Kapazität erst bei Partikeldurchmessern größer ein Mikrometer gegenüber der Eigenkapazität zu dominieren beginnt. Damit ist die Ladungsenergie nur von der Dielektrizitätszahl des partikelumgebenden Mediums und von dem Partikelradius abhängig. Im Halbleiterregime ließen sich die Filmeigenschaften durch das einfach thermisch aktivierte Elektronenhopping zwischen räumlich benachbarten Partikeln beschreiben, das von Neugebauer und Webb vorgeschlagen wurde und auch bei mäßig ungeordneten Halbleitern auftritt. Die untersuchten Filme zeigten allerdings eine vom Neugebauer-Webb-Modell abweichende exponentielle Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der angelegten Spannung, die zusammen mit der Nichtlinearität der Strom-Spannungskennlinie der Filme auf eine effektive Verringerung der Tunnelbarrieren zwischen den Partikeln durch das elektrische

Feld hindeutet. Der Ladungstransport in den untersuchten Filmen kann als ein Zusammenspiel von thermisch aktivierten Ladungseffekten und Tunnelvorgängen zwischen den Partikeln betrachtet werden. Durch das Mott-Modell für hochungeordnete Halbleiter und das Abeles-Modell, das für hochungeordnete Metall-Dielektrikumkomposite vorgeschlagen wurde, konnten die Transporteigenschaften der untersuchten Nanopartikelfilme nicht beschrieben werden.

Ferner wurde das Verhalten der abgeschiedenen Nanopartikelmonolagen unter Erwärmung untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass bis 632 K die Liganden nur teilweise von der Partikeloberfläche entfernt werden und die Partikel durch thermische Anregung sich lokal besser ordnen, was zu einer starken Erhöhung der Filmleitfähigkeit führt. Ab Temperaturen oberhalb von 623 K wurden so viele Liganden entfernt, dass die Nanopartikel agglomerierten.

Die an den Nanopartikelfilmen durchgeführten Rasteroberflächenpotentialmessungen zeigten für mittleren Partikelabstand kleiner ein Nanometer ein domainlokalisiertes Verhalten, während bei größeren Partikelabständen ein solches Verhalten nicht auftrat. Die Potentialmessungen bei angelegter externer Spannung zeigten in den untersuchten Filmen einen inhomogenen Ladungstransport. Der Ladungstransport in den Nanopartikelfilmen erfolgte in einzelnen Pfaden oder zumindest durch bevorzugte Filmbereiche, was auf eine Verteilung der Widerstände zwischen den Partikeln zurückgeführt wurde. Eine genauere Unterscheidung war aufgrund der begrenzten Auflösung der Methode dabei nicht möglich. Mit zunehmender Spannung wurden die Unterschiede der Widerstände der Tunnelbarrieren nivelliert und der Transport durch den Film erfolgte homogener. Die Auflösung und einige experimentell beobachtete Charakteristika der Oberflächenpotentialmessungen konnten durch Finite-Elemente-Rechnungen verifiziert werden.

7 Summary

In the present work an organometallic synthesis of cobalt platinum nanocrystals with different sizes was achieved. The particle size was controlled by the injection temperature of the cobalt precursor. The synthesized particles were characterized by transmission electron microscopy, electron diffraction, and x-ray diffraction.

The nanoparticles were deposited on silicon substrates by the Langmuir Blodgett method. The obtained particle monolayers were characterized by scanning electron microscopy and grazing incidence small angle x-ray scattering. The deposited particles were ordered within hexagonal, randomly oriented domains in the super lattice.

The direct current measurements on the particle monolayers showed at temperatures between 50 and 300 K properties similar to the models derived for the semiconductors. Indeed the charging energy has in the nanoparticle arrays a similar effect like the band gap in semiconductors. At lower temperatures an insulator behavior was present. The transition temperature between these two states was dependent on the particles size. Films consisting of small particles showed the semiconductor behavior at higher temperatures compared to films consisting of bigger particles which is a consequence of the higher charging energy of the smaller particles. Calculations and experimental results suggest that the electrical properties determining charging energy of the particles depends only on the selfcapacitance. The geometrical capacitance starts to be predominant in comparison to the selfcapacitance first when the particles diameter exceeds one micrometer. Therefore the particles charging energy depends only on the dielectric constant of the interparticle medium and on the particles radius. In the semiconductor regime the transport properties of the films under investigation showed a simple thermally activated electron hopping between spatially adjacent particles. This model was suggested by Neugebauer and Webb and also was found at moderately disordered semiconductors. Nevertheless the investigated nanoparticle films showed an exponential suppression of the tunneling barriers between the particles by the electric field in contrast to the more moderate suppression suggested by the Neugebauer Webb model. The charge transport properties of the probed particle films can be characterized as an interplay of thermally activated charging effects and the tunneling processes between particles. The Mott model derived for highly disordered

semiconductors as well as the Abeles model which describes the transport behavior of composites of randomly spread metal and insulator were not applicable to the examined nanoparticle monolayers.

Further on the behavior of the particle films under thermal stress was investigated. Up to annealing temperatures of 632 K only a part of the particles ligand shell was removed and the particles were mobile enough to build higher local arrangement which resulted in a distinct rise of the film conductivity. At annealing temperatures above 623 K all ligands were removed and the particles agglomerated building bigger metallic aggregates.

Scanning surface potential imaging measurements were performed on the nanoparticle monolayers. At average interparticle distances smaller than one nanometer the films showed a domain localized behavior while at bigger interparticle spaces such a regime was not observed. Surface potential measurements between biased leads showed inhomogeneous charge transport in the nanoparticle films. The electrons flow within preferred paths or at least through preferred film areas which was not possible to distinguish due to the limited resolution of the utilized technique. The inhomogeneous transport can be referred to the distribution of the particle distances with the resulting distribution of the interparticle resistances. At rising bias voltages the tunneling barriers between the particles are exponentially suppressed and the resistance differences are leveled out to some extent which resulted in homogeneous charge transport at higher voltages. The finite element calculations allowed to determine the resolution of the scanning surface potential imaging technique and allowed to predict some features observed experimentally.

Literaturverzeichnis

- [1] H. Gleiter, *Acta Mater.* **2000**, *48*(1), 1–29.
- [2] P. Moriarty, *Rep. Prog. Phys.* **2001**, *64*(3), 297–381.
- [3] C. N. R. Rao, A. K. Cheetham, *J. Mater. Chem.* **2001**, *11*, 2887–2894.
- [4] D. L. Feldheim, C. A. Foss, *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications*, Marcel Dekker, Inc., **2001**.
- [5] A. Khaleel, K. J. Klabunde, O. Koper, R. S. Mulukutla, P. Mulvaney, J. C. Parker, M. Pileni, R. Richards, G. Schmid, C. Sorensen, S. Winecki, *Nanoscale Materials in Chemistry*, (Hrsg.: K. J. Klabunde), John Wiley & Sons, Inc., **2001**.
- [6] M. A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*(5), 326–333.
- [7] M. N. Rittner, T. Abraham, *JOM* **1998**, *50*(1), 37–38.
- [8] A. N. Shipway, E. Katz, I. Willner, *ChemPhysChem* **2000**, *1*(1), 18–52.
- [9] K. K. Likharev, *Proc. IEEE* **1999**, *87*(4), 606–632.
- [10] B. D. Terris, T. Thomson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2005**, *38*(12), R199–R222.
- [11] M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, *Nature* **1992**, *360*, 547–553.
- [12] T. Vossmeier, B. Guse, I. Besnard, R. E. Bauer, K. Müllen, A. Yasuda, *Adv. Mater.* **2002**, *14*(3), 238–242.
- [13] C. R. Yonzon, D. A. Stuart, X. Zhang, A. D. McFarland, C. L. Haynes, R. P. V. Duyne, *Talanta* **2005**, *67*(3), 438–448.
- [14] T. Arai, S. Saito, H. Fukuda, T. Onai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2005**, *44*(7B), 5667–5669.
- [15] B. Gleich, J. Weizenecker, *Nature* **2005**, *435*, 1214–1217.
- [16] A.-H. Lu, E. L. Salabas, F. Schüth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*(8), 1222–1244.
- [17] A. Hu, G. T. Yee, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*(36), 12486–12487.
- [18] N. Toshima, T. Yonezawab, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 1179–1201.
- [19] L. Mo, X. Zheng, C. Huang, J. Fei, *Catal. Lett.* **2002**, *80*(3–4), 165–169.
- [20] D. Xu, W. Li, H. Duan, Q. Ge, H. Xu, *Catal. Lett.* **2005**, *102*(3–4), 229–235.

- [21] H. Gu, K. Xu, C. Xu, B. Xu, *Chem. Commun.* **2006**, 941–949.
- [22] M. A. Kastner, *Phys. Today* **1993**, *46*, 24–31.
- [23] K. C. Beverly, J. L. Sample, J. F. Sampaio, F. Remacle, J. R. Heath, R. D. Levine, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99*(2), 6456–6459.
- [24] C. P. Collier, T. Vossmeier, J. R. Heath, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*(1), 371–404.
- [25] G. Markovich, C. P. Collier, S. E. Heinrichs, F. Remacle, R. D. Levine, J. R. Heath, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*(5), 415–423.
- [26] D. A. van Leeuwen, J. M. van Ruitenbeek, L. J. de Jongh, A. Ceriotti, G. Pacchioni, O. D. Häberlen, N. Rösch, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*(10), 1432–1435.
- [27] J. Osuna, D. de Caro, C. Amiens, B. Chaudret, E. Snoeck, M. Respaud, J.-M. Broto, A. Fert, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*(35), 14571–14574.
- [28] C. S. Feigerle, A. Seiler, J. L. Peña, R. J. Celotta, D. T. Pierce, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*(20), 2207–2210.
- [29] N. Cordente, M. Respaud, F. Senocq, M.-J. Casanove, C. Amiens, B. Chaudret, *Nano Lett.* **2001**, *1*(10), 565–568.
- [30] K. Ahrenstorf, Dissertation, Universität Hamburg, **2007**.
- [31] V. K. LaMer, R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*(11), 4847–4854.
- [32] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **2000**, *30*(1), 545–610.
- [33] E. Shevchenko, D. Talapin, H. Schnablegger, A. Kornowski, O. Festin, P. Svedlindh, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*(30), 9090–9101.
- [34] A. L. Rogach, D. V. Talapin, E. V. Shevchenko, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*(10), 653–664.
- [35] G. Schmid, *Nanoparticles: From Theory to Application*, Wiley-VCH, **2004**.
- [36] R. Kubo, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1962**, *17*(6), 975–986.
- [37] J. Lambe, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. Lett.* **1969**, *22*(25), 1371–1375.
- [38] R. E. Cavicchi, R. H. Silsbee, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(2), 706–719.
- [39] D. V. Averin, K. K. Likharev, *J. Low Temp. Phys.* **1985**, *62*(3), 345–373.
- [40] U. Meirav, E. B. Foxman, *Semiconductor Science and Technology* **1996**, *11*(3), 255–284.

-
- [41] K. Mullen, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic, Z. Schuss, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*(1), 98.
- [42] G. Schmid, L. F. Chi, *Adv. Mater.* **1998**, *10*(7), 515 – 526.
- [43] D. L. Feldheim, C. D. Keating, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*(1), 1–12.
- [44] T. S. Tighe, M. T. Tuominen, J. M. Hergenrother, M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*(2), 1145–1148.
- [45] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. London, A* **1964**, *281*, 401.
- [46] J. L. Sample, K. C. Beverly, P. R. Chaudhari, F. Remacle, J. R. Heath, R. D. Levine, *Adv. Mater.* **2002**, *14*(2), 124–128.
- [47] J. Liao, L. Bernard, M. Langer, C. Schönenberger, M. Calame, *Adv. Mater.* **2006**, *18*(18), 2444–2447.
- [48] G.-L. Ingold, Y. V. Nazarov, *NATO ASI SERIES B* **1992**, *294*, 21–107.
- [49] K. K. Likharev, *Proc. IEEE* **1999**, *87*(4), 606–632.
- [50] J. Singh, *Physics of Semiconductors and Their Heterostructures*, McGraw-Hill Education, **1992**.
- [51] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **1969**, *19*(160), 835–852.
- [52] A. L. Efros, B. I. Shklovskii, *J. Phys. C* **1975**, *8*(4), L49–L51.
- [53] A. A. Middelton, N. S. Wingreen, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*(19), 3198–3201.
- [54] C. A. Neugebauer, M. B. Webb, *J. Appl. Phys.* **1962**, *33*(1), 74–82.
- [55] R. H. Terrill, T. A. Postlethwaite, C. Chen, C. Poon, A. Terzis, A. Chen, J. E. Hutchison, M. R. Clark, G. Wignall, J. D. Londono, R. Superfine, M. Falvo, C. S. Johnson Jr., E. T. Samulski, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*(50), 12537–12548.
- [56] W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*(12), 3139–3145.
- [57] W. P. Wuelfing, S. J. Green, J. J. Pietron, D. E. Cliffler, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*(46), 11465–11472.
- [58] A. Bezryadin, C. Dekker, G. Schmid, *Applied Physics Letters* **1997**, *71*(9), 1273–1275.
- [59] A. N. Korotkov, Y. V. Nazarov, *Physica B* **1991**, *173*(3), 217–222.
- [60] G. Schmid, U. Simon, *Chem. Commun.* **2005**, 697–710.
- [61] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, Y. Arie, *Adv. Phys.* **1975**, *24*(3), 407–461.

- [62] E. Shevchenko, D. Talapin, A. Rogach, A. Kornowski, M. Haase, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*(38), 11480–11485.
- [63] V. Aleksandrović, Dissertation, Universität Hamburg, **2006**.
- [64] E. V. Shevchenko, Dissertation, Universität Hamburg, **2003**.
- [65] J. Mingins, N. F. Owens, *Thin Solid Films* **1987**, *152*(1–2), 9–28.
- [66] P. B. Welzel, G. S. I. Weis, *Colloids Surf., A* **1998**, *144*(1–3), 229–234.
- [67] P. Scherrer, *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*, Weidmannsche Buchhandlung, **1918**.
- [68] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley & Sons, Inc., **1974**.
- [69] S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*(4), 1347–1360.
- [70] A. Frömsdorf, R. Capek, S. V. Roth, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*(31), 15166–15171.
- [71] A. Frömsdorf, A. Kornowski, S. Pütter, H. Stillrich, L.-T. Lee, *Small* **2007**, *3*(5), 880–889.
- [72] W. A. Hofer, A. S. Foster, A. L. Shluger, *Rev. Mod. Phys.* **2003**, *75*(4), 1287–1331.
- [73] G. Friedbacher, H. Fuchs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*(45), 5804–5820.
- [74] H. O. Jacobs, H. F. Knapp, S. Müller, A. Stemmer, *Ultramicroscopy* **1997**, *69*(1), 39–49.
- [75] M. Nonnenmacher, M. P. O’Boyle, H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *58*(25), 2921–2923.
- [76] D. L. Peng, K. Sumiyama, T. J. Konno, T. Hihara, S. Yamamuro, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*(3), 2093–2100.
- [77] Y. Joseph, N. Krasteva, I. Besnard, B. Guse, M. Rosenberger, U. Wild, A. Knop-Gericke, R. Schlogl, R. Krustev, A. Yusada, T. Vossmeier, *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 77–97.
- [78] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, *Science* **2000**, *290*(5494), 1131–1134.
- [79] B. Laikhtman, E. L. Wolf, *Phys. Lett. A* **1989**, *139*, 257–260.
- [80] C. Geuzaine, J.-F. Remacle „Gmsh: a three-dimensional finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities“, eingereicht bei *Int. J. Numer. Methods Eng.* **2008**.

-
- [81] P. Dular, C. Geuzaine, F. Henrotte, W. Legros, *IEEE Transactions on Magnetics* **1998**, *34*(5), 3395–3398.
- [82] P. Dular, C. Geuzaine, A. Genon, W. Legros, *IEEE Transactions on Magnetics* **1999**, *35*(3), 71682–1685.
- [83] C. Geuzaine, P. Dular, W. Legros, in *Proceedings of the 8th International IGTE Symposium on Numerical Field Calculation in Electrical Engineering*, Graz (Austria).
- [84] *Handbook of Chemistry and Physics*, 79. Aufl., CRC Press, **1998**.
- [85] M. Büttiker, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*(50), 9361–9378.
- [86] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, S. Sun, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **2001**, *636*, D10.7.1–D10.7.5.
- [87] T. Sugawara, M. Minamoto, M. M. Matsushita, P. Nickels, S. Komiyama, *Phys. Rev. B* **2008**, *77*(23), 235316.
- [88] S. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, **1981**.
- [89] M. A. Rampi, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*(14), 1781–1783.
- [90] J. G. Simmons, *J. Appl. Phys.* **1963**, *34*(6), 1793–1803.
- [91] B. I. Shklovskii, A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag, **1984**.

Verwendete Gefahrstoffe

	R- und S-Sätze	Symbol
Aceton	R 11-36-66-67, S 9-16-26	F, Xi
1-Adamantancarbonsäure	S 22-24/25	
Chloroform	R 22-38-40-48/20/22, S 36/37	Xn
1,2-Dichlorbenzol	R 22-36/37/38-50/53, S 23-60-61	Xn, N
Dicobaltoctacarbonyl	R 11-22-26-40-48/20-52/53-62-65-67, S 16-28-36/37-45-62	F, T+
Diethylenglycol	R 22, S 46	Xn
Diphenylether	R 38-51/53, S 37-60-61	Xi, N
1-Dodecylamin	R 22-35-50, S 26-36/37/39-45-61	C, N
1,2-Hexadecandiol	S 22-24/25	Xn
1-Hexadecylamin	R 34, S 26-36/37/39-45	C
1-Octadecylamin	R 38-41-51/53, S 26-39-61	Xi, N
2-Propanol	R 11-36-67, S 7-16-24/25-26	F, Xi
Platin(II)-acetylacetonat	R 20/21/22-36/37/38-63, S 26-36/37/39	Xn
1-Tetradecylamin	R 36/37/38, S 26-36/37	Xi
Toluol	R 11-20, S 16-25-29-33	F, Xn

Abkürzung	Erläuterung
R 11	Leichtentzündlich.
R 20	Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R 22	Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R 26	Sehr giftig beim Einatmen.
R 28	Sehr giftig beim Verschlucken.
R 34	Verursacht Verätzungen.
R 35	Verursacht schwere Verätzungen.
R 36	Reizt die Augen.
R 38	Reizt die Haut.
R 40	Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
R 41	Gefahr ernster Augenschäden.
R 48	Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R 50	Sehr giftig für Wasserorganismen.
R 62	Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R 63	Kann das Kind im Mutterleib möglicherweise schädigen.
R 65	Gesundheitsschädlich: kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
R 66	Wiederholter Kontakt kann zu spröder oder rissiger Haut führen.
R 67	Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
R 20/21/22	Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei Berührung mit der Haut.
R 24/25	Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R 36/37/38	Reizt die Augen, die Atmungsorgane und die Haut.
R 48/20	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
R 48/20/22	Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei länge- rer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken.
R 50/53	Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R 51/53	Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
R 52/53	Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

Abkürzung	Erläuterung
S 7	Behälter dicht geschlossen halten.
S 9	Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S 16	Von Zündquellen fernhalten – nicht rauchen.
S 22	Staub nicht einatmen.
S 23	Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen [geeignete Bezeichnung(en) vom Hersteller anzugeben].
S 25	Berührung mit den Augen vermeiden.
S 26	Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
S 28	Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
S 29	Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
S 33	Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
S 36	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
S 37	Geeignete Schutzhandschuhe tragen.
S 39	Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
S 45	Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen. (Wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
S 46	Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
S 60	Dieses Produkt und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.
S 61	Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S 62	Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen, sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder dieses Etikett vorzeigen.
S 24/25	Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
S 36/37	Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
S 36/37/39	Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

Danksagung

Ich bedanke mich bei Prof. Dr. Horst Weller für die Aufnahme in seinem Arbeitskreis, das interessante Thema und die Unterstützung während meiner Doktorarbeit. Prof. Christian Klinkle danke ich für seine permanente engagierte Betreuung, die SEM-Messungen, die Durchführung der Elektronenstrahlolithographie und die Übernahme des zweiten Gutachtens. Für die TEM-Messungen an meinen Proben möchte ich Andreas Kornowski und Sylvia Bartholdi-Nawrath danken. Für die XRD-Aufnahmen bedanke ich mich bei Almut Barck und Hauke Heller. Mein Dank gilt ferner Dr. Andreas Frömsdorf für die GISAXS-Messungen. Darüber hinaus möchte ich mich bei der gesamten Arbeitsgruppe Weller für die angenehme Arbeitsatmosphäre und die Hilfsbereitschaft bedanken. Für die Unterstützung bei den verwaltungstechnischen Aufgaben danke ich Rosemarie Pakula und Kathrin Hoppe. Für die technische Unterstützung bedanke ich mich bei Frank Bürli und den Werkstattmitarbeitern. Zum Schluss doch nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Lebensgefährtin Christin Wolfkühler und meinen Eltern bedanken für die Geduld und die Unterstützung während der Anfertigung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Schulbildung

1996–1999 Gymnasium in Hemmoor

Studium

1999–2005 Chemiestudium an der Universität Oldenburg

ab 2005 Promotion an der Universität Hamburg am Institut für Physikalische Chemie in der Gruppe von Hr. Prof. Dr. Weller

Vorträge und Veröffentlichungen

72. Jahrestagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft e.V. 2008: „Herstellung und Charakterisierung von Monolagen von Cobalt-Platin-Nanopartikeln“

Posterpräsentation auf der Bunsentagung 2008: „Preparation and electrical properties of cobalt platinum nanoparticle monolayers“

„Pitfalls in Interpreting Temperature Programmed Desorption Spectra of Alloys: The CO/CoPt Puzzle“, D. Fenske, W.-L. Yim, S. Neuendorf, D. Hoogestraat, D. Greshnykh, H. Borchert, T. Klüner, K. Al-Shamery, *ChemPhysChem*, **2007**, *8*, 654–656

„Ligand effects observed for the adsorption of CO on Co-Pt alloys“, D. Fenske, D. Greshnykh, S. Neuendorf, D. Hoogestraat, H. Borchert, K. Al-Shamery, *Surf. Sci.*, **2008**, *602*, 2101–2106

„Preparation and Electrical Properties of Cobalt-Platinum Nanoparticle Monolayers Deposited by the Langmuir-Blodgett Technique“, V. Aleksandrović, D. Greshnykh, I. Randjelovic, A. Frömsdorf, A. Kornowski, S. V. Roth, C. Klinke, H. Weller, *ACS Nano*, **2008**, *2*, 1123–1130

Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Hiermit erkläre ich, dass ich vorher keine Promotionsversuche unternommen habe.

(DENIS GRESHNYKH)