

# **Struktur, Dynamik und Ordnung ultradünner Schichten aus Goldnanoclustern**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades

Dr. rer. nat.

des Fachbereiches Chemie

der Universität Duisburg-Essen

vorgelegt von

**Andrey Vasiliev**

aus Orenburg

Essen 2004

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. A. Hirner

1. Gutachter: Prof. Dr. H. Rehage

2. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid

Datum der Disputation: 06.12.2004

## **Danksagung**

Diese Doktorarbeit zum Thema “Struktur, Dynamik und Ordnung ultradünner Schichten aus Goldnanoclustern” entstand am Institut für Physikalische Chemie der Universität Duisburg-Essen.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Heinz Rehage für die Möglichkeit, diese Arbeit in seiner Forschungsgruppe anzufertigen, für die interessante Themenstellung und Betreuung, seine Unterstützung, Begeisterungsfähigkeit und nicht zuletzt für seine wertvollen Anregungen, die die Durchführung diese Dissertation ermöglichten.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Prof. Dr. Günter Schmid für die Hinweise, viele wertvolle Ratschläge und immerwährende Bereitschaft zur Diskussion während der Anfertigung vorliegender Arbeit und für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für die Übernahme des Vorsitzes in der Prüfungskommission bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Alfred Hirner.

Freundschaftlich verbunden fühle ich mich Stefan Neumeier, Olivia Vidoni und Torsten Reuter, deren Energie mir stets Motivation war. Ich bedanke mich herzlich für die gemeinsame Bearbeitung einiger Aspekte dieser Arbeit. Stefan Neumeier gilt auch ein besonderer Dank für die Durchführung der AFM-Messungen.

Für die konstruktive Kritik bei der Durchsicht dieser Dissertation bin ich Maria Madani, Patrik Degen, Stefan Neumeier und Torsten Reuter dankbar.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern der Institute für Physikalische und Anorganische Chemie für die Hilfe und die angenehme, herzliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

***Eidesstattliche Erklärung***

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt entnommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Essen 15. 07. 2004

Ort, Datum

Unterschrift des Verfassers

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
<b>1. Einleitung und Aufgabenstellung</b> .....	6
1.1. Einleitung.....	6
1.2. Aufgabenstellung .....	9
<b>2. Theoretische Grundlagen und aktuelle Forschungen</b> .....	10
2.1. Metallnanopartikel .....	10
2.2. Elektrische Eigenschaften von Metallnanopartikel.....	12
2.3. Herstellung der Nanostrukturen.....	17
2.3.1. 0D und 1D-Anordnungen von Nanoteilchen .....	18
2.3.2. 2D-Anordnungen von Nanoteilchen .....	21
2.3.2.1. Langmuir-Blodgett Technik.....	32
<b>3. Methoden zur Charakterisierung von Nanostrukturen</b> .....	59
3.1. Brewster Angle Microscopy (BAM).....	59
3.2. Atomic Force Microscopy (AFM).....	61
3.3. Transmission Elektronen Mikroskop (TEM).....	65
3.4. Oberflächenpotential.....	65
<b>4. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse</b> .....	68
4.1. Untersuchungen mittels $\pi/A$ -Isotherme.....	68
4.1.1. Au <sub>55</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	68
4.1.2. Au <sub>55</sub> (T <sub>8</sub> -OSS-SH) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	79
4.1.3. Au <sub>55</sub> (PhSH) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	81
4.2. Untersuchungen mittels $\Delta V/A$ -Isotherme.....	83
4.2.1. Au <sub>55</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	83
4.2.2. Au <sub>55</sub> (T <sub>8</sub> -OSS-SH) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	87
4.3. BAM Untersuchungen .....	88
4.3.1. Au <sub>55</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	88
4.3.2. Au <sub>55</sub> (T <sub>8</sub> -OSS-SH) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	91
4.3.3. Dodekanthiolstabilisierte Goldkolloiden.....	92
4.4. AFM Untersuchungen.....	93
4.4.1. Au <sub>55</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	93
4.4.2. Au <sub>55</sub> (T <sub>8</sub> -OSS-SH) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	103

	Seite
4.5. TEM Untersuchungen.....	106
4.5.1. Au <sub>55</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	106
4.5.2. Au <sub>55</sub> (T <sub>8</sub> -OSS-SH) <sub>12</sub> Cl <sub>6</sub> .....	114
4.5.3. Dodekanthiolstabilisierte Goldkolloide.....	116
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	<b>120</b>
<b>6. Literaturverzeichnis</b> .....	<b>122</b>
<b>7. Symbolverzeichnis</b> .....	<b>129</b>
<b>8. Geräteliste</b> .....	<b>131</b>
<b>9. Anhang</b> .....	<b>132</b>

## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

### 1.1. Einleitung

Die Herstellung neuartiger nanostrukturierter Materialien und Apparaturen mithilfe von Nanoteilchen ist eine attraktive Idee, die zur Zeit immer mehr an Interesse gewinnt. Das Einsatzgebiet der Nanopartikel erstreckt sich von Elektronik über Optik bis in die katalytische Chemie.<sup>[1-6]</sup> Das Präfix „Nano“ wird hier und weiter nur im Zusammenhang mit Strukturgrößen von 1 bis 100 nm eingesetzt. Es ist bekannt, dass die drei Parameter: Teilchengröße, Zusammensetzung und Topologie die elektronischen, magnetischen und optischen Eigenschaften bestimmen. Man stellt sich die Frage, ab welcher Größe die Teilchen ihre Festkörpereigenschaften verlieren und größenpezifische Effekte zeigen. Partikel zwischen 10 und 100 nm liegen im Bereich der sogenannten Metallkolloide. Die Kolloide besitzen im festen Zustand noch die typischen Eigenschaften der Metalle. Teilchendurchmesser von kleiner als 10 nm liegen im Bereich der de-Broglie-Wellenlänge der Valenzelektronen. Die Elektronensituation im Bulk-Metall wird durch frei bewegliche Elektronen charakterisiert, deren Energie mithilfe der de-Broglie-Wellenlänge  $\lambda$  definierbar ist. In solch kleinen Partikeln treten stark ausgeprägte quantenmechanische Effekte auf. Die größenabhängigen Effekte werden auch „Quantum Size Effect“ (QSE) genannt. Ligandstabilisierte Übergangsmetallcluster liegen mit ihrer Größe im Nanometerbereich und lassen sich ihrem Verhalten nach dem Übergangsbereich zwischen molekularem und metallischem Zustand zuordnen. Die Elektronen verlieren in solchen Systemen ihre Beweglichkeit in allen drei Dimensionen. Aus einer drastischen Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit resultiert ein größeninduzierter Metall-Isolator-Übergang (SIMIT).<sup>[7]</sup> Auch andere stoffspezifische Eigenschaften werden beeinflusst, so sinkt z.B. der Schmelzpunkt der Metallpartikel mit ihrer Verkleinerung. So können kleine Metallcluster schon bei Raumtemperatur als flüssig angesehen werden.<sup>[8]</sup> Die Farbe des Stoffes ist keine spezifische Eigenschaft mehr sondern ändert sich. Beispielsweise verliert Gold seine Farbe und wird rot.<sup>[9]</sup>

In der Elektronik ist eine Verringerung der Strukturgröße gleichbedeutend mit der Möglichkeit, dichter gepackte, schnellere und leistungsfähigere Computerchips herzustellen. „Die Leistung von Computern verdoppelt sich etwa alle 18-24 Monate“ – so lautet Moore's Gesetz, benannt nach dem Ex-INTEL-Chef Gordon Moore. Die US-Branchenvereinigung „Semiconductor Industry Association“ (SIA) geht in einem

Fahrplan für die Chipindustrie („Roadmap“) davon aus, dass sich Moore’s Gesetz bis ins Jahr 2015 bestätigen wird.<sup>[10]</sup> Die SIA erwartet bis 2005 einen radikalen Wandel in der Chiptechnologie, da auf dem herkömmlichen Weg der Fertigung keine weitere Steigerung möglich sein wird. Doch es zeichnen sich bereits jetzt verschiedene neue Möglichkeiten der Chip-Architektur ab, die helfen werden, Moore’s Gesetz einzuhalten. Zum Beispiel ist es Bell Lab gelungen, die Isolierschicht zwischen zwei Transistoren von zwölf auf sechs Atome bzw. 1,5 Nanometer zu reduzieren.<sup>[11]</sup> Bis zu diesem Zeitpunkt ging man davon aus, dass die minimale Dicke bei zehn Atomen liegen würde. Die Isolierschicht zwischen zwei Transistoren auf einem IC (Integrated Circuit) ist für die Miniaturisierung, Wärmeentwicklung, Geschwindigkeit, Leistung und den Stromverbrauch entscheidend. Die Isolierschicht, auch Gate-Oxid genannt, ist die kleinste Einheit eines Geräts. Die Gate-Elektrode des Transistors schaltet den Strom ein- und aus. Indem sowohl die Dicke des Gate-Oxids reduziert und die Länge der Gate-Elektrode verkürzt wird, kann die Industrie die Geschwindigkeit von ICs gemäß dem Moore’schen Gesetz steigern. Ein weiteres Beispiel produktiver Architekturänderung hat IBM im Jahre 1998 vorgestellt.<sup>[12]</sup> Anfang 1998 ist es einem 15-köpfigen IBM-Forschungsteam aus Texas gelungen, den ersten experimentellen Prozessor im 1 GHz Takt zu betreiben. Der Prototyp hatte eine völlig neue Architektur. Der CMOS-Chip enthält eine Millionen Transistoren und weist damit etwa den Transistorenanteil eines 486-Prozessors (Taktfrequenz 50 MHz) auf. Interessant ist, dass die schnelle GUTS (Gigahertz Unit Test Site) von IBM in „herkömmlicher“ 0,25µm-Technologie gefertigt wurde. Es sind also noch deutliche Steigerungen bei dem Umstieg auf die derzeitige 0,13µm-Technologie zu erwarten. Im November 2002 hatte Chenming Hu, Professor für Elektrotechnik von der University of California in Berkeley, einen neuen Halbleitertyp namens „Finfet“ vorgestellt, mit dem Chips mit 400-mal mehr Transistoren hergestellt werden können.<sup>[13]</sup> Das Besondere dieses Halbleiters liegt im veränderten Gate-Design des Transistors. Das Gate kontrolliert den Stromfluss. Normalerweise ist dieses Gate ein flacher Leiter, der nur eine Seite bedient. Das Team aus Berkeley hat den Leiter gegabelt, so dass beide Seiten kontrolliert werden können.

Durch diese Erkenntnisse könnte der bereits anvisierte „Tod“ des Silizium-Chips hinausgezögert werden. 1999 erklärte Paolo Gargini, Mitorganisator der SIA, dass Speicherchips im Jahre 2014 aus 64 Milliarden Transistoren bestehen würden – eine Vertausendfachung der Ende des 20. Jahrhunderts gängigen Zahl an Transistoren. Mikroprozessoren werden zu diesem Zeitpunkt Taktraten von 36 GHz erreicht haben.



Die Lithografie bleibt zur Zeit das Hauptverfahren bei der Herstellung von Computerchips. Es wird aber intensiv an „Konkurrenz“-Technologien gearbeitet, wobei der Trend zur Verkleinerung von Strukturen beibehalten wird. Die lithografischen Verfahren werden ständig verbessert, aber die Tatsache, dass aus dem Halbleiter Silizium im Nanobereich kein Leiter wird, setzt hier Grenzen. Ebenfalls ist aufgrund der großen Anzahl an Transistoren, Dioden und Leitungen auf kleinstem Raum die zunehmende Wärmeentwicklung in der Nanostrukturtechnik immer schwieriger zu beherrschen. Ein weiteres Problem der Miniaturisierung sind Wechselwirkungen zwischen den dichtgepackten Leiterbahnen, die zu einem Überspeichern durch elektrostatische Entladung führen.<sup>[14]</sup>

Der Einsatz von Metallnanopartikeln könnte eine Lösung bringen. Die Teilchen sind sehr klein, was zu weiteren Vorteilen führt. Sie können als „Single Electron Transistor“ (SET, diese Thematik soll später ausführlich diskutiert werden) eingesetzt werden. Der Informationstransport könnte in diesem Fall von einzelnen Elektronen übernommen werden. In heutigen Transistoren geschieht es mit 40000 - 60000 Elektronen pro Schaltvorgang, zudem wird der Stromverbrauch und demzufolge auch die Wärmeentwicklung im Vergleich zum herkömmlichen Aufbau drastisch reduziert. Die Herstellung wohl definierter Strukturen bedeutet die größte Herausforderung. Generell können Nanostrukturen durch zwei Verfahren produziert werden. Die zur Zeit am häufigsten angewendete Lithografie zählt zu den so genannten *Top-Down* Verfahren.<sup>[15]</sup> Auf diesem Wege wird entweder eine bereits vorhandene Struktur auf Nanoskala verkleinert oder aus Bulk werden Materialien in Nanometergröße erschaffen. Zu weiteren Beispielen gehören die Herstellung von Nanopartikeln aus Eisenoxid für ferrofluide Dispersionen<sup>[43]</sup> oder die Produktion von Nanopartikeln aus Zinkoxid für Sonnenschutzmittel.<sup>[44]</sup> Das wird meistens durch physikalische Methoden wie Feinmahlen erreicht.<sup>[45]</sup> Eine weitere Möglichkeit, um die Nanostrukturen zu erzeugen, stellt das *Bottom-Up* Verfahren<sup>[16]</sup> dar, bei welchem überwiegend chemische Methoden angewandt werden. Hier wird von Atomen oder Molekülen ausgegangen, aus welchen später definierte Verbände zusammengesetzt werden. Die Herstellung von Nanopartikeln aus Atomen oder Molekülen und die anschließende zwei-/dreidimensionale Strukturierung gehört zu den *Bottom-Up* Methoden.

## **1.2. Aufgabenstellung**

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist die regelmäßige und möglichst dichte Anordnung von ligandstabilisierten Goldnanoclustern in monomeren Schichten auf ausgewählten Substraten. Dabei werden Struktur, Dynamik und Eigenschaften der hergestellten Schichten sowohl auf der Wasseroberfläche als auch auf den Substraten untersucht. Die Schichtenpräparation erfolgt im Langmuir-Blodgett Trog mit anschließender Übertragung auf Substrate.

## 2. Theoretische Grundlagen und aktuelle Forschungen

### 2.1. Metallnanopartikel

Der Begriff des Clusters hat sich in mehreren Gebieten wie Chemie, Physik und Elektronik etabliert. Generell wird unter einem Cluster die Ansammlung von gleichen Einheiten: Computer (Elektronik), Molekülen (Chemie) oder in unserem Fall Übergangsmetallatomen verstanden. Metallcluster sind Verbindungen mit stöchiometrischer Zusammensetzung und exakter Geometrie, die aus drei oder mehr Atomen bestehen, von denen jedes mit wenigstens zwei anderen Atomen dieser Gruppe durch chemische Bindungen verknüpft ist.<sup>[17-19]</sup> Kolloide hingegen besitzen keine genaue Anzahl von Atomen, und es liegt keine Monodispersität vor. Als charakteristisches Merkmal wird im Falle der Kolloide der mittlere Durchmesser benutzt. Einfache, nackte Cluster können auf physikalischem Weg mittels Verdampfungsprozessen oder Molekularstrahltechniken hergestellt werden.<sup>[20]</sup> Daraus resultiert ein Gemisch aus Clustern verschiedener Größe. Sie werden durch nachgeschaltete Flugzeitmassenspektrometer separiert und untersucht. Teilchen mit definierten Größen sind auf chemischem Wege durch Reduktion von gelösten Metallverbindungen darstellbar. Der in dieser Arbeit verwendete Goldcluster ist ein Full-Shell-Cluster. Das Zentralatom ist dabei von geschlossenen Schalen weiterer Atome umgeben. Aufgrund von Stabilität folgen sie dem Prinzip der „Magischen Zahlen“. Die Anzahl der Atome  $a$  in der äußeren abgeschlossenen Schale eines  $n$ -schaligen Clusters kann durch die Beziehung

$$a = 10n^2 + 2 \quad (1)$$


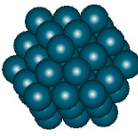
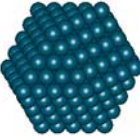
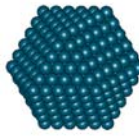
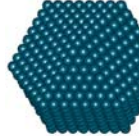
berechnet werden. Die Gesamtanzahl der vorhandenen Atome in einem Cluster kann durch die Gleichung (2) berechnet werden.

$$N_{Cluster} = 1 + \sum_{n=1}^i (10n^2 + 2) \quad (2)$$

$i$  – Anzahl aller vollständigen Schalen,  $n$  – Nummer der Schale

Wegen der exakt stöchiometrischen Zusammensetzung bezüglich der Atomanzahl besitzen Metallcluster im Idealfall keine Größenverteilung. Aus ihrer gleichmäßigen äußeren Geometrie resultiert eine kubische oder hexagonale dichte Packung um ein

zentrales Metallatom. Häufig entspricht die Struktur großer Übergangsmetallcluster einem begrenzten Ausschnitt aus dem Kristallgitter des entsprechenden Metalls. Die Tabelle 1 zeigt einige bekannte Full-Shell-Cluster mit der Anzahl von Atomen im vollständig ausgebildeten Partikel.

Schematische Darstellung des Clusters					
Schalen ( $n$ )	1	2	4	5	7
Anzahl der Metallatome	13	55	309	561	1415
Beispiel	$[\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}\text{H}]^{4+}$	$\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$	$\text{Pt}_{309}\text{phen}^*_{36}\text{O}_{30}$	$\text{Pd}_{561}\text{phen}^*_{36}\text{O}_{200}$	$\text{Pd}_{1415}\text{phen}^*_{60}\text{O}_{\sim 1100}$
Größe	0,9 nm	1,4 nm	1,8 nm	2,5 nm	3,0 nm
Literatur	[32]	[33, 34]	[136]	[137-139]	[140]

**Tabelle 1:** Full-Shell-Cluster mit  $n$  abgeschlossenen Schalen.

Die Herstellung und Untersuchung ligandfreier Cluster ist sehr problematisch, da sie unter normalen Umständen schnell aggregieren. Nackte Cluster neigen wie freie Metallatome zur Absättigung der freien Valenzen auf ihrer Oberfläche. Die Isolierung nackter Cluster gelingt nur durch deren gegenseitige Separation, beispielsweise im Vakuum, in einer Matrix oder durch Fixierung auf einer Trägeroberfläche.

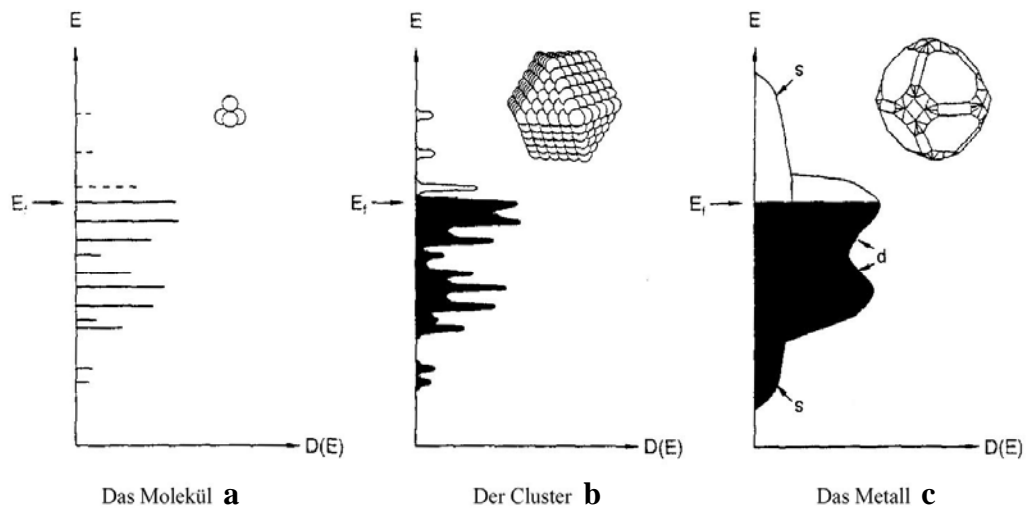
Die Liganden stellen eine andere Möglichkeit dar, die Partikel zu separieren. Während der Synthese wird der metallische Kern vollständig von einer Ligandhülle, die Koaleszens verhindert, umschlossen. Die Metallatome unterliegen einem erheblichen Einfluss der Liganden. Die elektronischen Eigenschaften der Oberflächenatome ähneln eher denen in Metallkomplexen. Die inneren Schalen, die allseitig mit weiteren Metallatomen umgeben sind, zeigen weiterhin „metallische“ Eigenschaften. Das Bauprinzip der Full-Shell-Cluster bleibt aber trotz der Liganden erhalten. Für die Herstellung der ligandstabilisierten Cluster haben sich viele Methoden etabliert, die alle auf die Erzeugung metallischer Niederschläge zurückgehen. Die Liganden verhindern das

Größenwachstum des Kerns. Die nasschemische Synthese der Metallcluster mittels Reduktion entsprechender Metallsalze in Anwesenheit geeigneter Liganden liefert Produkte mit nahezu einheitlicher Größe und Zusammensetzung. Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Metallnanopartikel die ligandstabilisierten Goldcluster  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  verwendet. Für die Herstellung des zweischaligen Goldclusters  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  wird der Übergangsmetallkomplex  $\text{Ph}_3\text{PAuCl}$  mit Diboran reduziert.<sup>[21,22]</sup> Während der Reduktion werden die Liganden ( $\text{Ph}_3\text{P}$ ) koordinativ auf der Oberfläche gebunden. Ein „fertiger“ Cluster wird mit zwölf Triphenylphosphan-Molekülen und sechs Chloratomen umgeben, wodurch er in polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  gelöst werden kann. Die Art und die Konzentration der Liganden sowie die Reduktionsgeschwindigkeit sind entscheidende Parameter für die Größe und die Stabilisierung der erhaltenen Cluster. Statt Triphenylphosphan könnten andere Liganden eingesetzt werden, was eine Änderung der Eigenschaften der Cluster zur Folge hat. So kann die Löslichkeit durch unterschiedlich funktionalisierte Liganden sehr stark beeinflusst werden. Obwohl  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  im festen Zustand unter atmosphärischen Bedingungen als recht stabil gilt, koalesziert er in einigen polaren Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bereits nach wenigen Stunden zu größeren Aggregaten, was auf den Verlust von Liganden zurückzuführen ist. Tauscht man Triphenylphosphan durch Thiol-modifiziertes Silsesquioxan ( $\text{T}_8\text{-OSS-SH}$ ) aus,<sup>[76]</sup> erhält man eine stabile Ligandhülle, die nicht nur die Aggregation in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  verhindert, sondern auch das Lösen der Cluster in unpolaren Lösungsmitteln ermöglicht. Es ist ein sehr voluminöser und großer Ligand, der genauso groß wie der Clusterkern selbst ist. Ein weiterer bekannter und sehr verbreiteter Ligand für der  $\text{Au}_{55}$ -Clusterkern stellt das *closo*-Dodecaborat<sup>[77]</sup> dar. Bei allen Clustermodifikationen wird zuerst  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  hergestellt, und anschließend das Triphenylphosphan nach Bedarf durch andere Liganden, meistens in einer Dichlormethan-Phase, ausgetauscht. Im Falle von wasserlöslichen Clustern wird der Austauschvorgang meistens an der Wasser/Dichlormethan-Phasengrenzfläche ablaufen. Das sichert eine hohe Reinheit und eine bessere Ausbeute des Produktes, da die Reinigung der Cluster immer mit hohem Zeitaufwand und Produktverlusten verbunden ist.

## **2.2. Elektrische Eigenschaften von Metallnanopartikel**

Metallnanopartikel besitzen Quantum Size-Effekte, da sie mit ihrer Größe im Bereich der de-Broglie-Wellenlänge der Valenzelektronen liegen. Der Metallcluster zeigt eine

elektronische Struktur zwischen quasi-kontinuierlicher, metallischer Bandstruktur und diskreter Aufspaltung molekularer, elektronische Zustände, welche in bindende und antibindende Orbitale aufgeteilt sind.<sup>[31, 48, 103, 104]</sup> Die Nanopartikel weisen auch diskrete Energieniveaus wie Atome auf, obwohl diese viel dichter/dicker sind (Abb. 1).



**Abb. 1:** Aufbau der metallischen Struktur. In Richtung vom Molekül (a) über den Cluster (b) zum Metall (c).

Solche Energiezustände ändern die Eigenschaften des Stoffs. Dies wird als Quantum Size Effect (QSE) bezeichnet. Teilchen, die quantenmechanischen Prinzipien unterliegen, werden als Quantenpunkte (Quantum-dots, QD) oder künstliche Atome bezeichnet. So verhält sich auch der  $\text{Au}_{55}$ -Cluster,<sup>[23, 24]</sup> der ohne Liganden 1,4 nm und mit Triphenylphosphan 2,1 nm klein ist. Die Metallnanoteilchen besitzen eine Besonderheit in Form einer Bandlücke. Die Bandlücken sind normalerweise nur von Halbleitern bekannt. Man kann sich den  $\text{Au}_{55}$ -Clusterkern als Quantenbox mit zwei Elektronen vorstellen. Die Elektronen sind dort geometrisch und quantenmechanisch eingefangen. Das wurde mittels Impedanzmessungen bestätigt.<sup>[25, 26]</sup> Der Clusterkern ist mit Liganden umhüllt, was seinerseits eine Barriere für die Elektronen darstellt. Die Hülle ist allerdings dünn genug, um das Tunneln einzelner Elektronen (SET) von einem zum nächsten Cluster zu ermöglichen.

Generell ist der SET-Effekt von der Größe der Teilchen und der Temperatur abhängig. Die Tunnelwahrscheinlichkeit steht hierbei stark mit der Isolatorstärke und den Eigenschaften des Elektrodenmaterials in Zusammenhang. Die Antriebskraft des Tunnel-

prozesses ist die Minimierung der elektrostatischen Energie des als Kondensator beschreibbaren Kontaktes. Das Tunneln der Elektronen wird erst möglich, wenn die Spannung zwischen den Kontakten den Wert  $e/2C$  erreicht, und dementsprechend die Ladung einer Elektrodenoberfläche dem Betrag von  $e/2$  gleicht. Dieses Verhalten stellt die Coulomb-Blockade dar.<sup>[27-30]</sup> Jedes weitere Elektron erfordert bei dem Tunneln die Erhöhung des Spannungs- bzw. Energiebetrages um  $e/C$ , was in einer Strom / Spannung Charakteristik als Coulomb-Treppe zu erkennen ist. Der Strom von einzelnen Elektronen wird erst beobachtet, wenn die elektrostatische Energie  $E_C$  (auch als Coulomb-Blockade-Energie bekannt) die thermische Energie der Elektronen  $E_T$  bei weitem übersteigt.

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \gg kT = E_T \quad (3)$$

mit

$$C = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (4)$$

$e$  = Elementarladung

$\varepsilon$  = Dielektrizitätskonstante des Isolators

$C$  = Kapazität

$\varepsilon_0$  = Dielektrizitätskonstante des Vakuums

$k$  = Boltzmann Konstante

$A$  = Elektrodenfläche

$T$  = Temperatur

$d$  = Dicke der Isolatorschicht

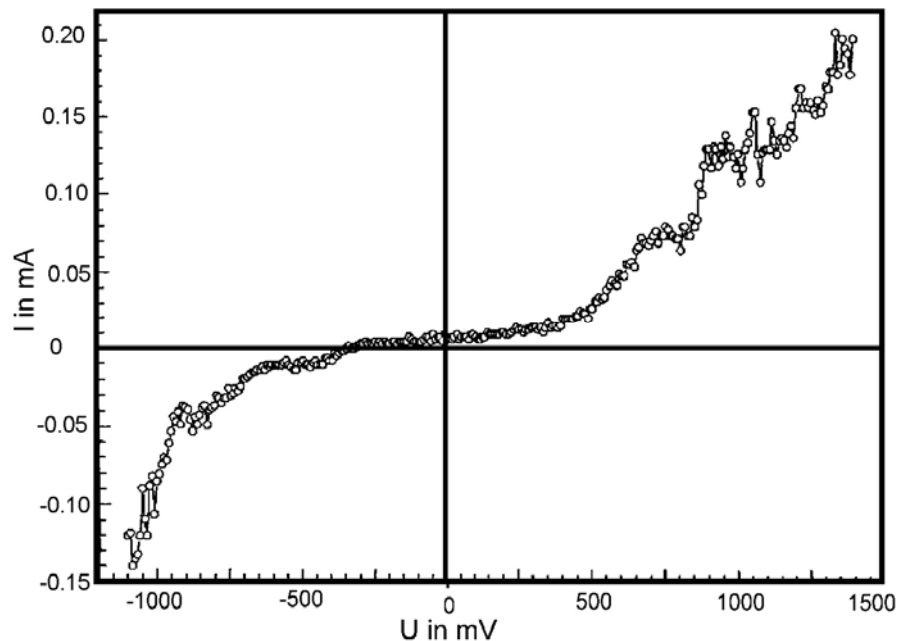
Für Nanoteilchen gilt

$$C = 4\pi\varepsilon_0\varepsilon r \quad (5)$$

$r$  = Radius der Partikel

Für die Bulk-Elektroden ist die Kapazität zu hoch, um den SET-Effekt bei Raumtemperatur zu beobachten. Deswegen werden diese Elektroden bis unter 10 K gekühlt. Dadurch wird das Tunneln ermöglicht, denn die thermische Energie der Elektronen wird drastisch reduziert. Eine weitere Möglichkeit, SET-Effekte hervorzurufen besteht in der Verringerung der Kapazität der Elektrode. Einerseits könnte die Dicke der Isolatorschicht gesteigert werden. Sie darf aber maximal 2 nm dick sein, da die Tunnelwahrscheinlichkeit

exponentiell mit der Breite der Barriere abnimmt. Der Tunnelstrom wird vernachlässigbar klein. Deshalb bleibt gemäß der Beziehungen (3), (4) und (5) nur die Miniaturisierung der Kontakte, um bei relativ hohen Betriebstemperaturen den SET-Effekt zu detektieren. Nimmt man einen  $\text{Au}_{55}$ -Cluster, der nur 1,4 nm klein ist, so kann das Tunneln von Elektronen bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. Dieser Vorgang zeigt die Strom / Spannungs-Kurve in Abbildung 2.<sup>[31]</sup>

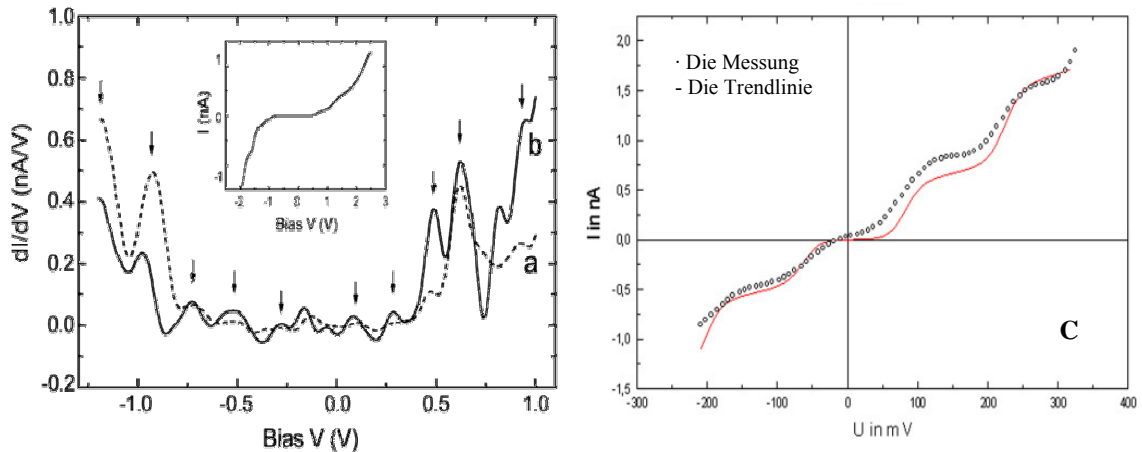


**Abb. 2:** Strom / Spannungs-Kurve von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , aufgenommen bei 295 K.

Das Elektron wird bei der kleinen Spannung im Clusterkern gefangen, dafür spricht das Plateau in der Abbildung 2. Ein einzelner Cluster wurde ebenfalls mittels lokalaufgelöster Spektroskopie (locally resolved Scanning Tunneling Spectroscopy) bei 7K untersucht.<sup>[35]</sup> Die Auftragung des Differentialstroms ( $dI/dV$ ) gegen die Tunnelspannung erlaubt detailliertere Betrachtung der Strom / Spannungs-Kurve (Abb. 3a, 3b).

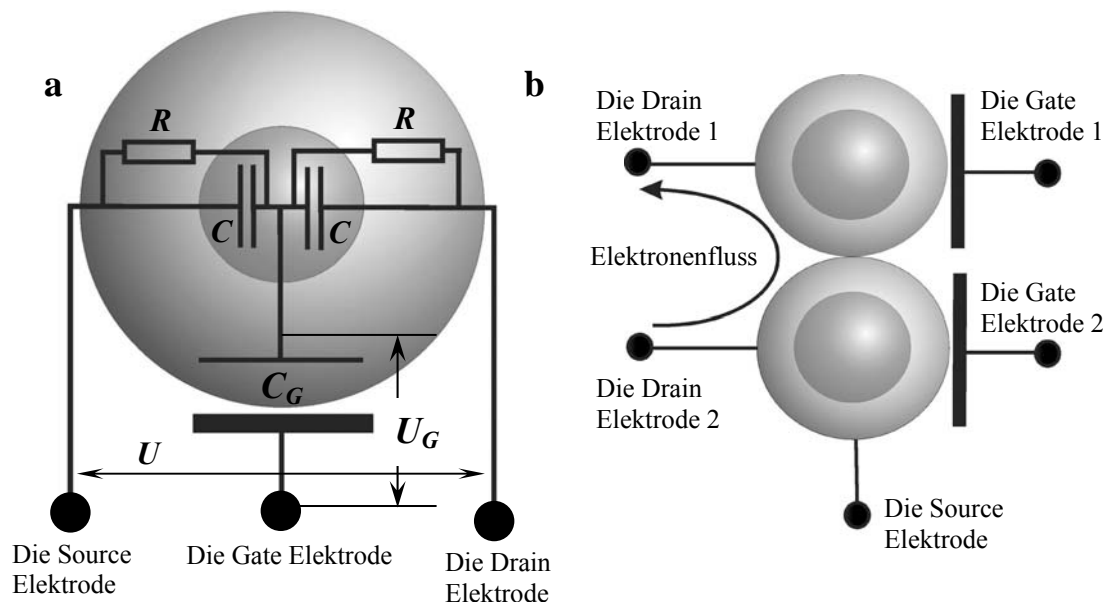
Bei den Untersuchungen wurde die Dichte der belegten und freien Energieniveaus detektiert. Es wurden sowohl der nackte Cluster als auch der Cluster mit der Ligandhülle vermessen. Die beiden Kurven zeigen im Bereich zwischen  $\pm 1,2$  V eine Coulomb-Blockade. Solche Experimente erlauben die Betrachtung der Feinstruktur der Coulomb-Blockade. Die Abbildung 3c präsentiert die elektrische Messung der  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster, welche bei 90 K durchgeführt wurde. Hier ist die komplexe Struktur der Blockade ohne die Differentialdarstellung deutlich zu sehen.





**Abb. 3:** Differentielle Darstellung der Strom / Spannungs-Kurve von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , aufgenommen bei 7 K. Strichlinie (a) – Messungen am ligandgeschützten Cluster, Volllinie (b) – Messungen am Clusterkern (c) die Strom / Spannungs-Kurve von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , aufgenommen bei 90 K.

Aufgrund seiner Größe, welche das Tunneln einzelner Elektronen erlaubt, können die Nanocluster als Single Elektron Transistoren (SET) in der zukünftigen Elektronik eingesetzt werden.<sup>[103, 104]</sup> Der SET hat wie ein konventioneller Transistor drei Elektroden/Kontakte: Source (Quelle), Drain (Senke) und Gate (Tor) (Abb. 4a).



**Abb. 4:** (a) Schematische Darstellung des SETs mit dem vereinfachten Schaltungsschema.  $R$  – Widerstand der Ligandenhülle,  $C$  – Kapazität des Partikels,  $U$  – die Spannung zwischen den Source und Drain Elektroden,  $C_G$  – Kapazität der Gate Elektrode,  $U_G$  – die Spannung zwischen dem Partikel und der Gate Elektrode. (b) Die mögliche Anwendung der Cluster als eine Elektronenpumpe.

Der Strom fließt von der Source- zur Drain-Elektrode. Dies kann auf zwei Wegen erreicht werden:

- Durch das Anlegen einer hohen Spannung zwischen den Source- und Drain-Kontakten; für  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Cluster beträgt dieser Wert *ca.* 750 mV (Abb.2).
- Der Tunnelvorgang wird durch die Gate-Elektrode beeinflusst, indem eine angelegte Spannung das Potential des Teilchenkerns ändert. Damit wird der Blockade-Effekt aufgehoben, und der Elektronenfluss bei niedrigeren Spannungen  $U$  erlaubt. Dieses entspricht der Wirkungsweise der Steuerungselektrode bei konventionellen Transistoren.

Die Kapazität  $C_G$  soll sehr hoch sein, um den Elektronentransport vom Partikel zur Gate-Elektrode zu verhindern. Dagegen ist die Kapazität der Cluster sehr klein, was einen Tunnelprozess erlaubt. Ein weitere für SET wichtiger Parameter stellt der Widerstand der Ligandenhülle  $R$  dar. Er sollte hoch genug sein, um das Speichern des Elektrons im Kern des Clusters zu ermöglichen.

Die SET können in integrierten Schaltkreisen als Elektronenpumpen eingesetzt werden.<sup>[103]</sup> Solche Pumpen bestehen aus zwei Clustern und fünf Elektroden (Abb. 4b). Sie können ebenfalls mit der Spannung von beiden Drain-Kontakten, die gleich Null ist, funktionieren. Dafür wird ein sinusförmiges Signal auf die Drain-Elektrode geleitet. Bei  $90^\circ$  Phasendifferenz wird die Bedingung erfüllt, bei der in Periode ein Elektron schrittweise von einer Elektrode zur anderen über zwei Cluster tunnelt. Das Prinzip dieses Systems ähnelt einer Wasserpumpe, die mit Unterdruck arbeitet.

### **2.3. Herstellung der Nanostrukturen**

Die Quantum Dots besitzen mehrere spezifische Eigenschaften, die in der Nanoelektronik zunutze gemacht werden können. Bisher scheitert es an der Anordnung der Nanoteilchen in definierten Strukturen, und die Adressierbarkeit ist verbesserungswürdig. Zur Zeit benötigt die Elektronikindustrie hauptsächlich zweidimensionale Strukturen aus QDs, im Spezialfall die eindimensionalen Anordnungen. Der Einsatz dreidimensionaler Arrangements gestaltet sich sehr schwierig, da die dort ablaufenden Vorgängen von äußerst komplexer Natur sind.

Es gibt grundsätzlich zwei Methoden, um Partikel zu organisieren:

- Physikalische, wo die Teilchen unter der Einwirkung von physikalischen Kräften (elektromagnetische Kräfte, Fliehkräfte usw.) in bestimmte Strukturen geformt werden.
- Die Besonderheit des chemischen Verfahrens sind die kovalenten Wechselwirkungen. In diesem Fall werden die Nanopartikel fest miteinander oder in einigen Fällen mit den Substraten verbunden.

Die am häufigsten verwendete Methode, um Nanopartikel zu organisieren, ist die Selbstorganisation: das reversible und gemeinsame Zusammenfügen vorgeformter Komponenten in eine geordnete Struktur.<sup>[41]</sup>

Zwei Arten der Selbstorganisation sind von Whitesides beschrieben worden. Die statische Selbstorganisation betrifft Systeme im Gleichgewicht, die keine Energie abgeben. Zum Aufbau der Struktur kann Energie nötig sein, doch ist sie einmal gebildet, bleibt sie stabil. Bei der dynamischen Selbstorganisation hingegen erfolgt die Bildung von Strukturen oder Mustern unter Abgabe von Energie, wie beim Verlauf von Reaktionen und Diffusionsprozessen oszillierender chemischer Reaktionen.

### **2.3.1. 0D und 1D-Anordnungen von Nanoteilchen**

Die nulldimensionalen „Strukturen“ werden durch einzelne Partikel repräsentiert. Solche Strukturen werden für wissenschaftliche Untersuchungen der separaten Cluster oder als Marker in der analytischen Chemie gebraucht. Protein-funktionalisierte Nanopartikel aus Gold werden bereits seit einiger Zeit als Marker für Biomoleküle verwendet und können auch in einer „Genkanone“ dazu verwendet werden, DNA zu übertragen. Einzelheiten zu funktionalisierten Nanopartikeln und zu ihrem Einsatz in den Biowissenschaften sind in einem Übersichtsartikel zusammengefasst.<sup>[42]</sup>

Ein weiterer Bereich für nulldimensionale Arrangements stellt die Katalyse dar, da die genaue Ordnung von mehreren Teilchen hier eine vernachlässigbare Rolle spielt. In der industriellen Elektronikmassenproduktion finden solche Anordnungen kaum Anwendung. Die nulldimensionalen Strukturen auf festen Substraten lassen sich mithilfe einer Atom Force Microscopy (AFM) Spitze<sup>[104, 105]</sup> oder durch Einschließen in einer Matrix herstellen.

Eine Reihe aus Teilchen stellt eine eindimensionale Anordnung dar. Solche Strukturen werden oft als Nanodrähte bezeichnet. Im Gegensatz zu 0D-Strukturen wird es möglich, die Drähte aus Nanopartikeln auch in der Elektronik einzusetzen. Wie die Praxis

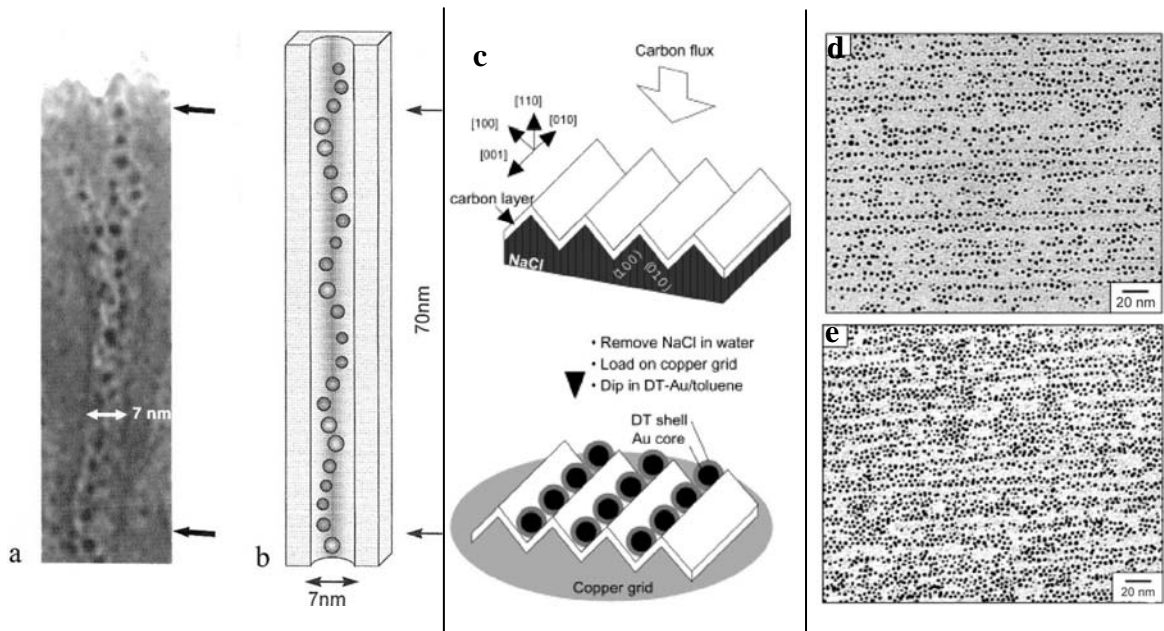
zeigt, ist eine der schwierigsten Aufgaben die Herstellung von *ID*-Arrangements. Mittels AFM-Technik lässt sie sich bewältigen. Dabei werden die Teilchen mit der AFM-Spitze bewegt und in richtige bzw. notwendige Position gebracht.<sup>[104, 105]</sup> Leider wird dieses Verfahren selten angewandt, da es mit hohen Kosten verbunden ist.

Eine andere Möglichkeit die Partikel in einer Reihe zu organisieren, ist die Selbstorganisation. Wird die langsame Kristallisation der Teilchen auf der Oberfläche frühzeitig unterbrochen, erhält man *quasi*-eindimensionale Anordnungen, bei denen die Partikel nicht genau hintereinander liegen, sondern aus einigen idealen *ID*-Strukturen bestehen, welche nebeneinander liegen.<sup>[36]</sup>

Die Nanodrähte können aus *2D*-Schichten hergestellt werden.<sup>[31, 134]</sup> Zuerst wird gezielt eine zweidimensional geordnete Schicht auf einer Wasseroberfläche geformt. Mithilfe Langmuir-Blodgett (LB)-Technik wird der gebildete Film später bei der Übertragung auf ein festes Substrat in dünne Streifen geschnitten bzw. zerrissen. Es geschieht durch die Oszillation des Wassermeniskus, während das Substrat aus dem Wasser gezogen wird. Mittels dieser Methode werden *quasi*-eindimensionale Schichten erzeugt, die in der Regel aus 3-4 Reihen bestehen. Verändert man die Übertragungswinkel und -geschwindigkeiten, wird die Anzahl der Reihen in einem *quasi*-eindimensionalen Film variiert.

Eine Alternative zur Selbstorganisation sind Methoden, die mit den Templaten arbeiten. Es könnten lithographisch erzeugte oder gepresste Schablonen sein, in welche die Teilchen untergebracht werden. Es könnten aber auch chemisch geformte Template benutzt werden. So wird von Schmid<sup>[48, 49]</sup> nanoporöses Aluminiumoxid als Templat verwendet. Das poröse Aluminiumoxid wird durch anodische Oxidation hochreiner Aluminiumfolie hergestellt.<sup>[50-52]</sup> Je nach Herstellungsbedingungen kann der Durchmesser der Poren von *ca.* 5 bis 200 nm variiert werden. Die Länge hängt von der Dauer der Oxidation ab. Die Poren lassen sich mithilfe eines Vakuums oder durch Elektrophorese befüllen. Wenn der Durchmesser der Pore größer ist als der der Nanoteilchen (Abb. 5a, b), ordnen sich diese in Form einer Helix an.

Teranishi *et al.*<sup>[102]</sup> verwendete NaCl-Kristalle als Unterlage, um eine Schablone für die zukünftige Struktur herzustellen. Das Salz wurde mit einer 30 nm dicken Schicht aus Kohlenstoff belegt, anschließend wurde die 20 nm dicke Unterlage in Wasser aufgelöst (Abb. 5c). Das Templat wurde auf ein TEM-Grid übertragen, wo es auf zwei Arten mit den Goldpartikeln belegt wurde. Beim Tropfen-Verfahren wird auf die Maske eine 5 mM Lösung mit Au-Teilchen getropft. Beim Tauch-Verfahren wird die Schablone für 3 Sekunden in eine Lösung mit Au-Teilchen getaucht. Alle Proben wurden nach dem Ver-

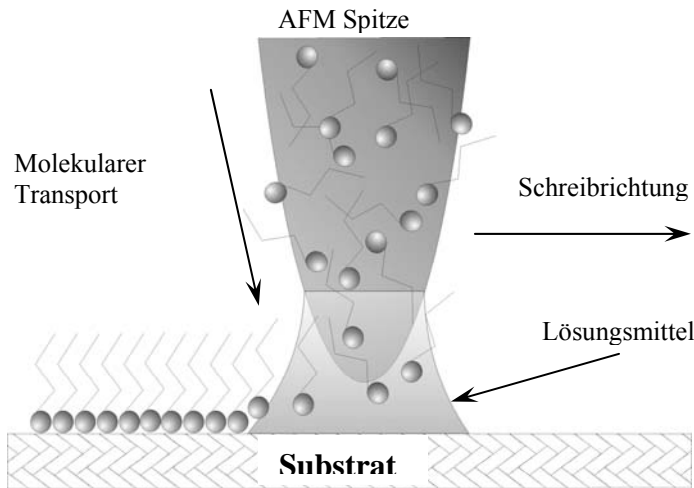


**Abb. 5:** (a) Die Pore mit einem Durchmesser von *ca.* 7 nm und einer Länge von 70 nm wurde mit T<sub>8</sub>-OSS-SH-stabilisierten Au<sub>55</sub>-Cluster (Ø 4,2 nm) elektrophoretisch gefüllt. (b) Schematische Darstellung der Lage der Cluster in der Pore. (c) Das Schema der Herstellung von Drähten aus Goldpartikeln (d) TEM-Aufnahme einer Probe, die mittels Tauch-Verfahren erzeugt wurde. (e) TEM-Aufnahme einer Probe, die mittels Tropfen-Verfahren produziert wurde.

dampfen des Lösungsmittels mittels TEM untersucht. Der Vergleich der Abbildungen 5d und 5e zeigt, dass die 1D-Strukturen bei der Tauch-Methode ausgeprägter sind. Die dichtere Anordnung der Kolloide im Falle der Tropfen-Methode könnte auf eine hohe Konzentration der Partikel in der Stammlösung zurückgeführt werden.

Für die Organisation der Teilchen in 1D-Strukturen können chemische Verfahren eingesetzt werden. So lassen sich die Nanocluster an Thiol-funktionalisierte DNA-Nukleotide<sup>[37, 104]</sup> oder ebenfalls funktionalisierte Block-Copolymere binden<sup>[46, 47]</sup>. Dabei wird ein Ligand durch die Funktionsgruppe des Trägermoleküls ersetzt. Es wird eine Struktur in der Länge und der Form des Trägermoleküls gebildet.

Zur Zeit wird intensiv die selektive chemische Adsorption für die Herstellung der Nanodrähte eingesetzt. Diese Methode basiert ebenfalls auf dem Austausch der einzelnen Liganden durch die funktionalisierte Gruppe. Als Träger dient in diesem Fall ein festes Substrat mit modifizierter Oberfläche. Meistens wird für die lokale Modifikation der Oberfläche des Substrates die AFM-Technik angewandt. Dieses Verfahren ist die Dip-Pen-Nanolithographie<sup>[38, 104]</sup> (Abb. 6).



**Abb. 6:** Schematische Darstellung der Dip-Pen-Lithographie.

Zuerst wird das Substrat mithilfe der AFM-Spitze entweder oxidiert, oder es werden bestimmte Moleküle über die Spitze auf die Oberfläche aufgetragen. Die oxidierte Schicht wird so weit modifiziert, bis sie zu einem Austausch der Liganden fähig ist. Der Vorteil dieses Verfahrens besteht in der guten Steuerbarkeit der Strukturen. Man kann die notwendigen Strukturen auf der Oberfläche des Substrates mit der AFM-Spitze in nanometergroßer Auflösung schreiben, um sie später mit Nanopartikeln zu bedecken. So lassen sich beispielweise magnetische Nanopartikel zu strukturierten Anordnungen mit hohem Anwendungspotential für magnetische Speichermedien zusammenfügen.<sup>[39]</sup>

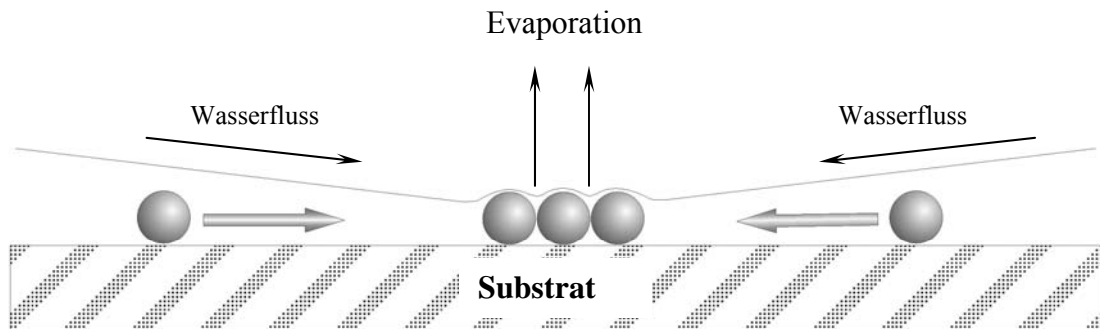
Bei der Dip-Pen-Lithographie werden Nanotropfen einer „Tinte“ (z.B. 16-Mercaptohexadecansäure) mit der Spitze auf einem Substrat chemisorbiert. Im Anschluss daran wird die behandelte Oberfläche mit einer Schicht aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Nanopartikeln, die mit geladenen Tensiden umhüllt sind, auf die geladenen Tintenflecken aufgebracht, sodass definierte Anordnungen von Punkten und Streifen entstehen. Das Prinzip der Dip-Pen-Lithographie kann vom seriellen Druck auch auf den Paralleldruck ausgedehnt werden, wenn mehrere Schreiber (AFM-Spitzen) verwendet werden.<sup>[40]</sup>

### 2.3.2. 2D-Anordnungen von Nanoteilchen

Wohl definierte 2D-Strukturen aus Goldnanoclustern sind von großem Interesse für die Nanoelektronik. Auf diesem Gebiet forschen bereits seit langem zahlreiche Arbeitsgruppen, und erst in jüngster Zeit ist es gelungen, die unterschiedlichen Nanopartikel zweidimensional zu organisieren. Allerdings gilt: Je kleiner die Partikelgröße ist, desto schwieriger sind die Teilchen zu ordnen.

Grundsätzlich könnten die Cluster, wie im Falle der *ID*-Anordnungen, mit der AFM-Spitze durch das Verschieben in einer regelmäßigen Schicht zusammengeführt werden. Leider ist diese Methode zu aufwendig und wird nur in Ausnahmefällen eingesetzt.

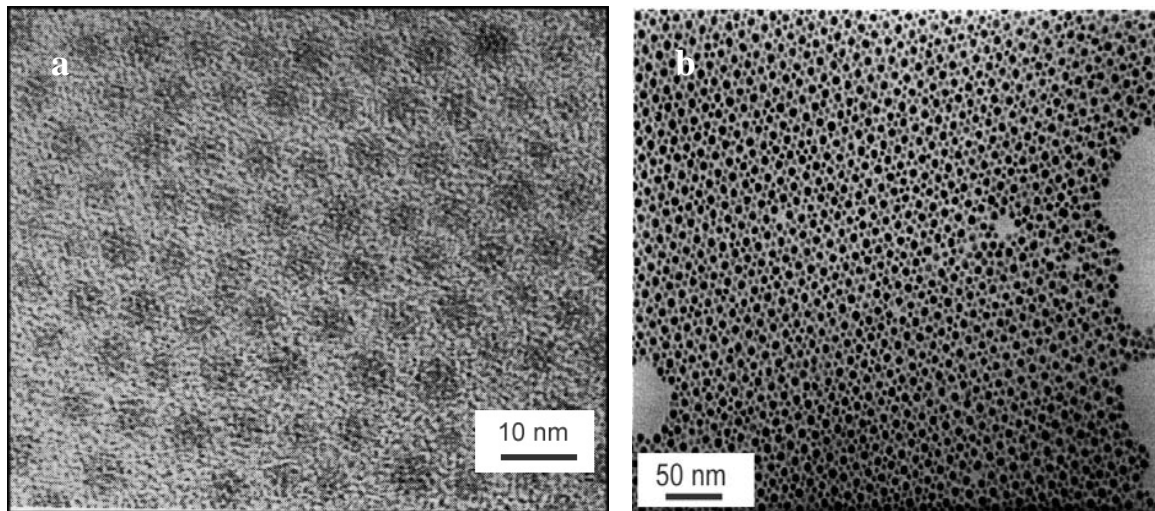
Eine andere Möglichkeit, die Partikel zweidimensional zu organisieren, bietet die Selbstorganisation. Der Mechanismus der Selbstorganisation wurde vor mehr als 10 Jahren von Ivanov *et al.* beschrieben.<sup>[53, 87, 88]</sup> Ivanov beobachtete die Dynamik der Organisation von Latex-Partikeln auf einem festen Substrat (Abb. 7).



**Abb. 7:** Schematische Darstellung des Selbstorganisationsprozesses.

Die Kristallisation startet, wenn die Dicke des Wasserfilms ungefähr dem Durchmesser der Teilchen gleicht. Dieser Vorgang verläuft nach einem zweistufigen Mechanismus. Als erstes wird der Keim gebildet. Die Oberfläche des Wassers drückt die Teilchen, die teilweise in die flüssige Schicht getaucht sind, zur Wasser-Glas-Grenzfläche. Nach weiterem Verdampfen des Lösungsmittel wird die glatte Wasseroberfläche durch die sphärischen Partikel gekrümmt, was für die Entstehung der attraktiven Kapillarkräfte zwischen den Teilchen verantwortlich ist. Die physikalische Natur dieser Wechselwirkungen ist in <sup>[87]</sup> beschrieben. Die Kapillarkräfte zwischen den Latex-Partikeln sind stärker als die Kräfte zwischen den Partikeln und der Glasoberfläche. Entsprechend ihrer Energie sind die kapillaren Wechselwirkungen bei den Teilchen im Mikrometerbereich größer als die thermische Energie ( $k_B T$ ). Die horizontale Komponente der Kapillarkräfte führt zur spontanen Selbstorganisation der Keime aus nahe gelegenen Partikeln. Die zweite Stufe ist durch das Wachstum der Kristalle gekennzeichnet. Es erfolgt durch den konvektiven Zufluss der Partikel mithilfe der Wasserevaporation an der bereits vorhandenen geordneten Lage. An dieser Stelle ist zu betonen, dass die Latex-Partikel bei den dargestellten Untersuchungen  $1,7 \mu\text{m}$  groß waren.

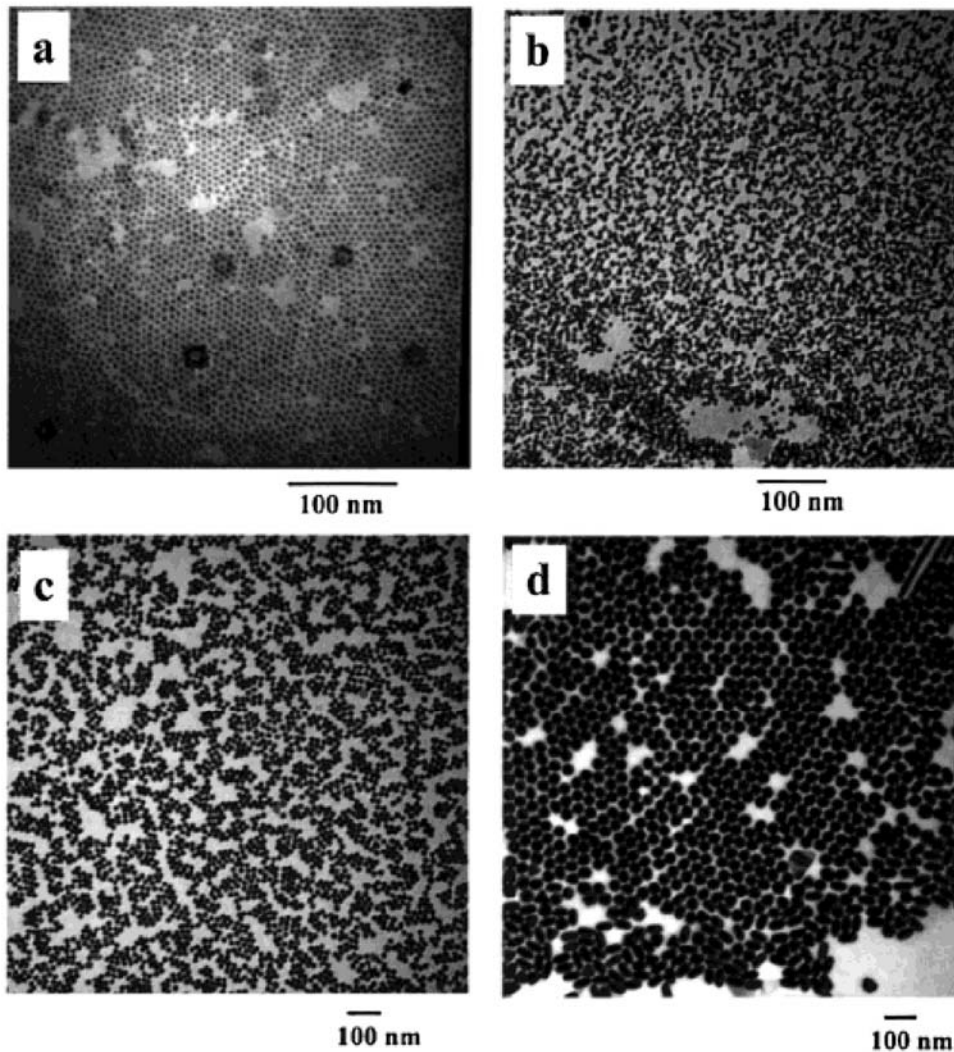
Auf gleiche Weise werden in letzter Zeit Nanopartikel organisiert. Die Lösung mit den Teilchen wird auf das Substrat getropft. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels kann die Schicht, die sich auf einer flüssigen Phase ausgebildet hat, entweder direkt untersucht werden oder, je nach Bedingungen, zuerst auf ein festes Substrat übertragen werden. Sarathy *et al.*<sup>[57]</sup> hat auf diesem Wege große Erfolge erzielt. Er hat durch Selbstorganisation 4,2 nm große Thiolderivatisierte Goldpartikel geordnet (Abb. 8a).



**Abb. 8:** Transmission Electron Microscopy (TEM) Aufnahme einer Schicht aus (a) 4,2 nm großen Thiolpassivierten Goldpartikeln.<sup>[57]</sup> (b) Au-Partikel unterschiedlicher Größe (8 und 13nm).<sup>[58]</sup>

Die Teilchen sind hexagonal mit einem Abstand von *ca.* 1 nm geordnet. Sh. Liu *et al.*<sup>[73]</sup> hat den Einfluss des Verdunstungsvorganges auf die Organisation 13 nm großer Au-Nanopartikel untersucht. Es wurde festgestellt, dass die Teilchen sich gleich verhalten wie viel größere Latex-Partikel in Ivanovs Versuchen. Die Arbeitsgruppe Jana *et al.*<sup>[74]</sup> hat Schichten aus Goldpartikeln verschiedener Größe hergestellt und dabei beobachtet, wie sich der Filmaufbau ändert. Die verwendeten Partikel besaßen eine Größe von 5 nm bis 40 nm. Die Unterschiede in der Struktur der Schichten, und damit im Verhalten der Teilchen bei der Selbstorganisation, stellt die Abbildung 9 dar.



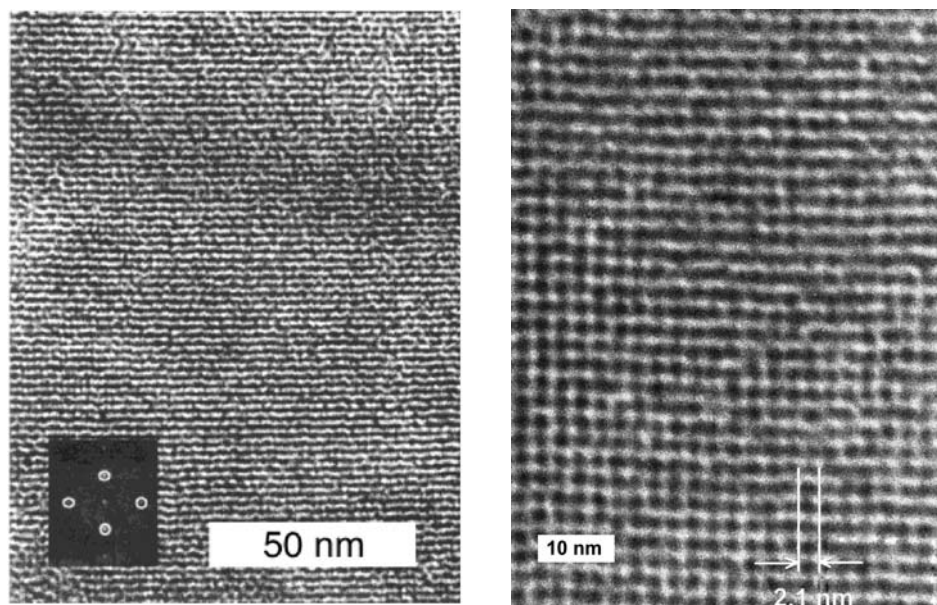


**Abb. 9:** TEM Aufnahmen der Schichten, die aus Partikeln in der Größe von (a)  $5,5 \pm 0,6$  nm, (b)  $8 \pm 0,8$  nm, (c)  $17 \pm 2,5$  nm, (d)  $37 \pm 5$  nm aufgebaut wurden.

M. J. Hostler *et al.*<sup>[83]</sup> hat sich mit der Selbstorganisation und anderen Eigenschaften von 1,5-5,2 nm kleinen Teilchen befasst. Diese Arbeitsgruppe versuchte Goldpartikel, deren Ligandhülle aus Alkanothiolaten bestand, zwei- und dreidimensional zu ordnen. Dabei haben sie festgestellt, dass die Liganden einen Einfluss auf die Mobilität der Kolloide ausüben. Weitere Untersuchungen auf dem Gebiet der Selbstorganisation von Au-Nanoteilchen im Größenbereich von 3-12 nm sind in ausgewählten Publikationen nachzulesen<sup>[60-65]</sup>. Es wird nicht nur mit Gold intensiv geforscht. Gleichermäßen werden andere Metalle wie Pt-Partikel in der Größe von 1,2 nm<sup>[59]</sup>, 4,2 nm große Ag-Partikel<sup>[66]</sup> und auch Teilchen in der Größe von 5 nm<sup>[55, 56]</sup> und 6-8 nm<sup>[67-69]</sup> untersucht. Zu dieser Liste kann man Palladium (1,3-3,9 nm)<sup>[70]</sup> und nicht zuletzt Co (8nm<sup>[71]</sup>, 20nm<sup>[72]</sup>) hinzufügen.

Interessante Eigenschaften zeigen auch komplexe Verbindungen. J. Liu *et al.*<sup>[75]</sup> arbeitet mit flüssigkristallinen Strukturen, die auf nanoporösem SiO<sub>2</sub> basieren. In der SiO<sub>2</sub>-Matrix werden die Metalle und Metalloxide, wie Pd, NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usw., eingeschlossen. Dabei entstehen Nanopartikel in der Größenordnung von 3-4 nm mit spezifischen Eigenschaften. Es wird versucht die Teilchen sowohl durch Selbstorganisation als auch durch andere Methoden in geordnete Schichten zu bringen. Die Arbeitsgruppe von Kiely *et al.* hat verschiedene Strukturen aus Au-Partikeln unterschiedlicher Größe (8 und 13 nm) dargestellt (Abb. 8b).<sup>[58, 121]</sup> Trotz der Größendifferenz, was normalerweise zu Defekten in der Struktur führt, zeigt die Abbildung 8b eine hexagonale Anordnung der größeren Partikel. Die Anordnung der kleineren Teilchen ist nicht klar definiert, obwohl einige Merkmale ebenfalls auf eine hexagonale Zusammensetzung hindeuten.

Basierend auf dem Prinzip der Selbstorganisation wurden ebenfalls Au<sub>55</sub>-Cluster zweidimensional angeordnet.<sup>[31, 54]</sup> Eine Besonderheit dieser Cluster besteht in ihrer Größe. Es sind die kleinsten Goldnanopartikel, welche je in geordneten Schichten organisiert wurden (Abb. 10).



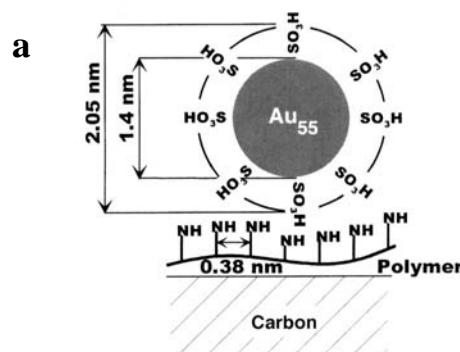
**Abb. 10:** TEM Aufnahmen von kubisch geordneten Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> Clustern.

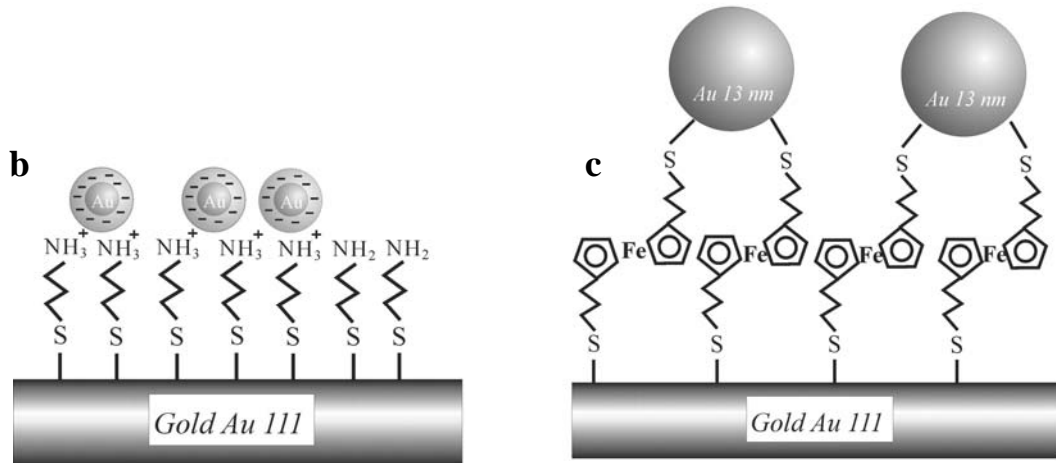
Die Cluster wurden in Dichlormethan gelöst und anschließend auf eine Wasseroberfläche gespreitet. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurde die gebildete Schicht auf ein Substrat übertragen und mittels AFM bzw. TEM untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass die Anordnung der Teilchen im großflächigen Film von der Struktur des

Keims abhängt. Die ersten 3-4 Cluster entscheiden, ob die Schicht hexagonal oder kubisch aufgebaut wird. Um die Selbstorganisation zu verbessern, wurden dem Wasser Additive zugegeben. Als Additive wurden die Polymere Polyvinylpyrrolidon oder Polyphenylenalkyn verwendet.<sup>[54]</sup> Die Polymere bilden einen Film auf der Phasengrenzfläche zwischen Wasser und Dichlormethan. Danach werden die Cluster in Dichlormethan zugefügt. Die Teilchen lagern sich auf der Polymerschicht an, wobei große und gut organisierte Filme aus Goldpartikeln erzeugt werden. Die Polymere steigern gleichzeitig die Stabilität der Strukturen, was bei der Übertragung eine wesentliche Rolle spielt.

Eine Alternative zur Selbstorganisation auf der Wasseroberfläche stellt die Spin-Coating-Methode<sup>[78, 81, 82]</sup> dar, die man als erweiterte Version der Selbstorganisation auf festen Oberflächen bezeichnen könnte. Bei diesem Verfahren wird die Clusterlösung auf rotierendes festes Substrat getropft. Da sich die Flüssigkeit auf festen Substraten schlecht verteilt bzw. nicht spreitet, wird durch die Rotation des Substrates dem Verteilungsprozess nachgeholfen. Ein Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die Übertragung von der Wasseroberfläche auf das Substrat wegfällt, und somit der Zeitaufwand vergleichsweise gering ausfällt. Allerdings gibt es einen wesentlichen Nachteil. Es ist sehr schwer mit diesem Verfahren, geschlossene geordnete Monofilme herzustellen.

Die Organisation von Clustern auf festen Substraten gelingt über die Verwendung aktiver Oberflächen (auch als modifizierte Oberflächen bekannt), die chemisch mit den Partikeln wechselwirken. Hexagonal und kubisch geordnete Strukturen aus Goldclustern wurden auf Polymerfilmen beobachtet.<sup>[80]</sup> Die TEM-Grids aus Kupfer, die bereits vom Hersteller mit Kohlenstoff beschichtet wurden, waren mit einer Monolage des modifizierten PEI (Polyethylenimin) bedeckt. Danach wurde das Grid in eine wässrige Lösung aus Goldcluster getaucht. Es kommt zu klassischen Säure-Base-Reaktionen zwischen  $\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6$  und der  $\text{NH}_2$ -Funktionen des PEI (Abb. 11a).



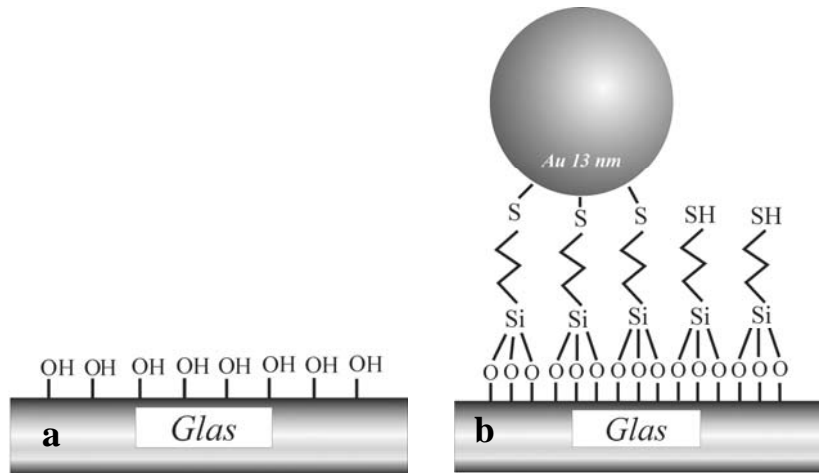


**Abb. 11:** Schematische Darstellung (a) der Kontaktfläche des Clusters auf einem PEI-Film mit charakteristischen Werten (b) der Anordnung der Cluster auf einem Goldsubstrat durch Aminothiolen und (c) der Möglichkeit der Anbindung von Goldkolloiden an eine Goldoberfläche mithilfe von Thioferrocenen.

Generell ist es möglich, jedes beliebige Substrat mit PEI zu beschichten, um daraus eine aktive Oberfläche zu schaffen, die anschließend mit Nanopartikeln bedeckt werden kann. St. Peschel *et al.*<sup>[83]</sup> hat als Substrat zum Beispiel Glimmerplättchen verwendet. Die mit Polymer behandelte Oberfläche wurde dann mit 13 nm großen Goldkolloiden versehen. Ebenfalls lässt sich Gold als aktive Oberfläche benutzen.<sup>[83]</sup> Dafür wird es zunächst mit Aminothiolen behandelt. Aufgrund der spezifischen, starken Affinität von Gold zu Schwefel lassen sich dichtgepackte, monomolekulare Thiolschichten auf (111)-orientierten Goldflächen mittels Selbstorganisation chemisorbieren (Abb. 11b).<sup>[73, 84-86]</sup> Dabei wird eine mit Aminogruppen besetzte Oberfläche erzeugt. Die Anbindung der Cluster erfolgt über Sulfonsäuregruppen des Liganden, die mit den freien Aminogruppen wechselwirken und Cluster in Form einer Monoschicht auf der Oberfläche fixieren. Ein alternativer Weg ist die Verwendung von Thioferrocenen<sup>[84]</sup> oder Dithiolen<sup>[84, 86]</sup>, die genau wie Aminothiolen durch Thiogruppen auf dem Gold chemisorbiert werden (Abb. 11c). Das Eisen Ferrocenen bildet einen Verbindungspunkt zu anderen Thioferrocenen, welche bereits an Goldkolloiden mithilfe des Schwefels haftet. Nach dem gleichen Prinzip könnten die Goldcluster auf der Oberfläche platziert werden. In diesem Fall wird ein Teil der Ligandhülle durch Thiolgruppen ausgetauscht.

Die am weitesten verbreiteten Träger für Filme aus Nanoteilchen sind Si-Wafer und Quarzglas. Quarzglas besteht aus einem ungeordneten, trigonalen Netzwerk aus  $\text{SiO}_4$ -

Tetraedern, welches an seiner Oberfläche zum Teil nur einfach koordinierten Sauerstoff aufweist. Die Hydrolyse von Si-O-Si-Bindungen auf der Quarzoberfläche führt zur Ausbildung von Silanolgruppen (Abb. 12a).<sup>[73, 83, 84]</sup>

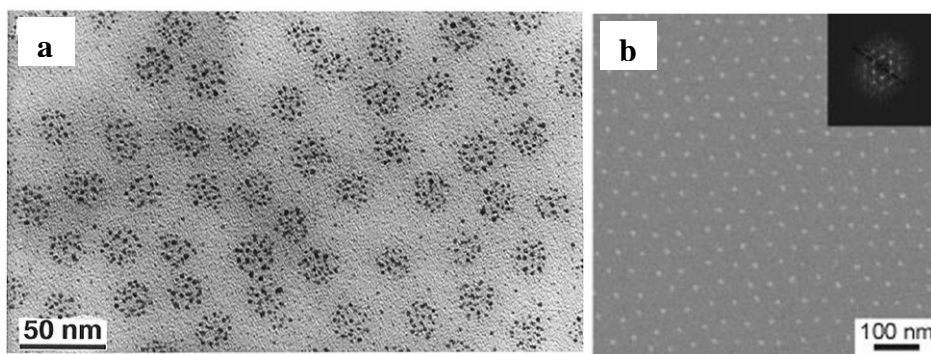


**Abb. 12:** Schematische Darstellung der Anordnung von Kolloiden auf einem Glassubstrat. (a) Durch Hydrolyse erzeugte OH-Gruppen auf einer Glasoberfläche. (b) Anbindung von Kolloiden an einen Silan-Film.

In einem zweiten Schritt wird der vorbehandelte Träger durch ein bifunktionelles Linker-Molekül  $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  belegt, wobei unter Methanolabspaltung eine Monolage der Thiol-funktionalisierten Silane gebildet wird. Der Kontakt dieser Substrate mit der Cluster- oder Kolloidlösung führt zur Ausbildung stabiler S-Au-Bindungen zwischen den Linkern und den Metallpartikeln (Abb. 12b). Je nach Reaktionszeit konnte eine teilweise oder vollständige Belegung der Oberfläche mit den Partikeln erreicht werden.

Die Herstellung regelmäßiger Anordnungen der Teilchen durch chemisches Verknüpfen an der Oberfläche ist schwer zu reproduzieren. Ein Grund dafür könnten starke chemische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln und der Oberfläche sein. Die Teilchen werden fest mit der Oberfläche verbunden, was ihre Mobilität beeinträchtigt. Sie können sich nicht bewegen und können nicht bewegt werden. Ein perfekter zweidimensionaler Ordnungsprozess findet nur dann statt, wenn die Teilchen auf der Oberfläche beweglich sind. Diese Annahme hat Andres *et. al.*<sup>[79]</sup> in seiner Arbeit bestätigt. Er untersuchte das Verhalten der chemisch gebundenen und ungebundenen Kolloide auf modifizierten Oberflächen.

Ein attraktives Verfahren zur Organisation der Partikel bietet der Einsatz von Mizellen<sup>[99-101]</sup>, da sich die Tenside und Block-Copolymere vergleichsweise leicht ordnen lassen. Die Partikel können in Mizellen eingeschlossen oder direkt als Kapseln für die Synthese verwendet werden. Die auf diese Weise erhaltenen komplexen Teilchen werden entweder auf der Wasseroberfläche oder auf festen Träger mit für Tenside gängigen Methoden in geordnete Schichten gebracht. Anschließend wird das organische Material durch ein Sauerstoff- oder isotropisches Wasserstoffplasma weggebrannt. Dabei bleiben die Metallpartikel unbewegt in der von den Mizellen gebildeten Struktur auf dem Substrat zurück (Abb. 13).

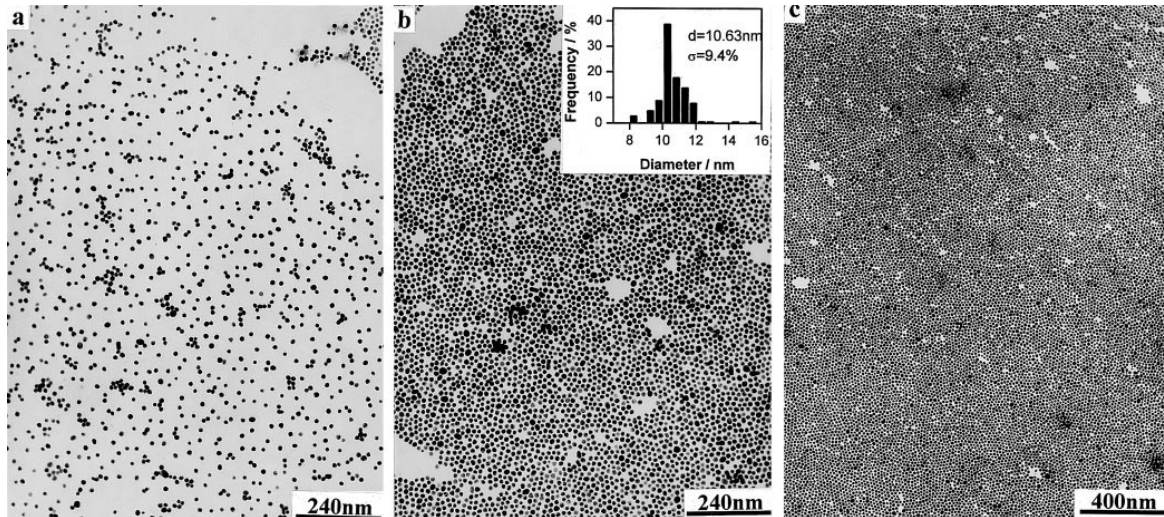


**Abb. 13:** (a) TEM Aufnahme von Block-Copolymer-Mizellen mit den eingeschlossenen Gold-Partikeln (b) SEM-Aufnahme von 6 nm Au-Teilchen nach der Behandlung mit einem H<sub>2</sub>-Plasma.

Für spezielle Anwendungen können in Mizellen mehrere Metallpartikel gleichzeitig eingeschlossen werden. Die Ligandhülle der Cluster geht allerdings während des Brennvorgangs verloren. Das ändert die Eigenschaften der Cluster und gehört zu den wesentlichen Nachteilen dieses Verfahrens.

Die Verwendung der Elektrophorese<sup>[89-97]</sup> und des elektrischen Feldes<sup>[98]</sup> für die Generierung geschlossener und meist geordneter Monolagen aus Nanoteilchen sind bereits gängige Methoden. Ein entscheidender Vorteil dieser Verfahren im Gegensatz zu den einfachen Selbstorganisationen besteht im Grad der Flächenbedeckung. Mit der elektrophoretischen Übertragung (Electrophoretic Deposition kurz EPD) ist es möglich, das Substrat auf über 80% der gesamten Oberfläche zu belegen.<sup>[89]</sup> Die Pioniere auf dem Gebiet waren Giersig und Mulvaney<sup>[90, 91]</sup>, die als erste geordnete Monolagen aus Gold Kolloiden mittels Elektrophorese erzeugt haben. Die citratstabilisierten Kolloide waren *ca.* 20 nm groß. Fukada *et. al.*<sup>[92]</sup> und Zhao *et. al.*<sup>[89]</sup> untersuchten den Mechanismus der

EPD. Cordelair *et al.*<sup>[93]</sup> entwickelte hierfür ein mathematisches Modell und führte einige Simulationen durch. Sie haben herausgefunden, dass eine Lösung koagulenzfreier separater Partikel für geordnete Schichten extrem wichtig ist. Außer den Beschichtungszeiten haben Spannung und Temperatur einen entscheidenden Einfluss auf den Grad der Flächenbedeckung des Trägers (Abb. 14).



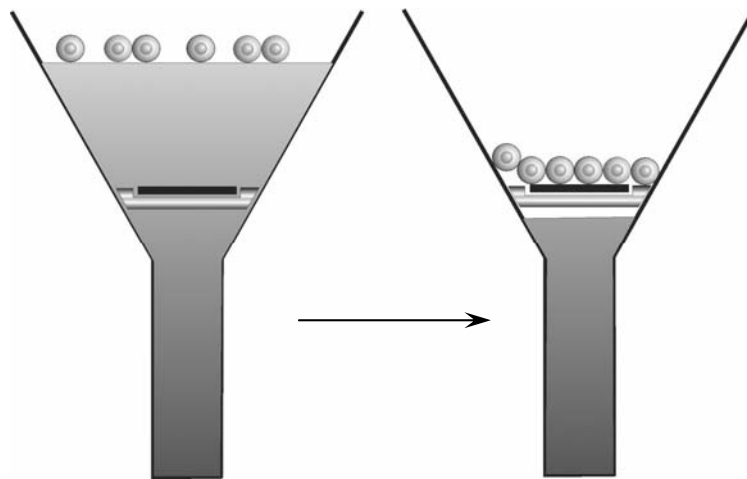
**Abb. 14:** TEM Aufnahmen von Au-Kolloiden auf einem Kupfer-Grid. (Übertragungszeit 5 min, Temperatur 20 °C, Spannung (a) 100 mV/cm (b) 500 mV/cm (c) 1000 mV/cm).

Je höher die Spannung ist, desto besser ist die ausgebildete Schicht organisiert. Mit der Spannung wächst auch der Grad der Belegung des Substrates. Mit Steigerung der Temperatur nehmen die Ordnung und der Grad der Belegung dagegen ab. Bei Experimenten mit Impulssignalen, die in Form eines Rechtecksignals durch die Kolloidlösung geleitet wurden, weisen die Teilchen ein Verhaltensmuster auf, welches über einer Impulsdauer von 5 Sekunden verschwindet. Dieses Verhaltensmuster kann in Abhängigkeit von der Struktur der Partikeldomäne und der Frequenz der Impulssignale dargestellt werden. Generell gilt, dass mit der Erhöhung der Frequenz des Signals die Anzahl der separaten Partikel zwischen den geordneten Domänen sinkt. Den Grund dafür könnte folgende Hypothese liefern: Während der Direkt-Strom-EPD existiert eine laterale Anziehung innerhalb des gesamten EPD-Prozesses, und die Mobilität der Partikel wird nach der Adsorption auf das Grid eingeschränkt. Die nach der Direkt-Strom-Phase adsorbierten Domänen werden in der Relaxationszeit zwischen den Impulsen durch Brown'sche Molekularbewegung zerstört, so dass die Teilchen, die sich vorher in keine

Struktur integriert haben, jetzt mobil sind und sich einer der naheliegenden Anordnungen anschließen. Die Impulssignal-EPD ist in dieser Hinsicht vorteilhaft.

Eine weitere Methode zur Organisation der Partikel ist das Langmuir-Blodgett (LB) Verfahren. Da diese Technik in der vorliegenden Arbeit im Mittelpunkt steht und kaum andere Verfahren für die Herstellung der zwei- und drei-dimensionalen Clusterstrukturen angewandt wurden, wird dem Langmuir-Blodgett System später ein ausführliches separates Kapitel gewidmet (Kapitel 2.3.2.1.).

Die Absinkverfahren können als eine vereinfachte Version der LB-Technik betrachtet werden. Die Cluster werden dabei in einem Trichter auf der Wasseroberfläche gespreitet (Abb.15).



**Abb. 15:** Schematische Darstellung des Absinkverfahrens.

Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wird das Wasser langsam abgelassen. Durch die V-Form des Trichters wird die Wasseroberfläche kontinuierlich verkleinert, dabei werden die Teilchen aneinander gedrückt. Am Boden ist ein Substrat platziert, auf welches am Ende der Kompression der produzierte Film aufgetragen wird. Allerdings gibt es einige Probleme bei der Steuerung des Kompressionsvorganges. Da der Oberflächendruck während der Versuchsdurchführung nicht kontrolliert wird, kommt es bei zu hohem Druck entweder zur Bildung von Multischichten, oder die Partikel bleiben auf der Trichterwand haften. Das Material des Trichters spielt eine wesentliche Rolle während der Komprimierung. Aufgrund der ausgeprägten Hydrophobie ist Teflon generell ein sehr attraktiver Stoff für die Trichterherstellung. Leider stellte sich im Falle von Goldclustern heraus, da die Cluster am Teflon schnell und gut haften anstatt sich weiter auf dem

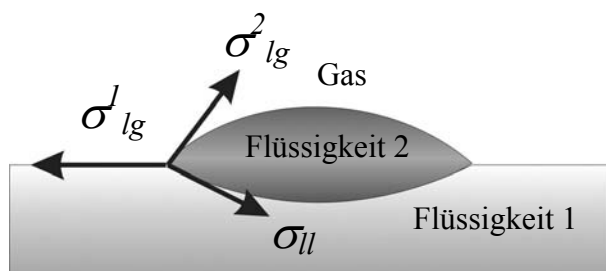


Wasser zu bewegen, dass dieses Material hier ungeeignet ist, um eine die qualitative Komprimierung zu ermöglichen.

### 2.3.2.1. Langmuir-Blodgett-Technik

Die am weitesten verbreitete und seit fast einem Jahrhundert angewandte Methode zur Herstellung von Monoschichten ist das Langmuir-Blodgett (LB)-Verfahren. Als erste beschrieb Agnes Pockels bereits im Jahre 1891 die Apparatur zur Herstellung von Schichten auf Wasser.<sup>[106]</sup> Langmuir und seine Mitarbeiterin Blodgett entwickelten das Verfahren weiter.<sup>[107-110]</sup> Ihnen gelang es, die Monoschichten auf speziell präparierte Glasoberflächen zu übertragen und Multischichten herzustellen. Seitdem werden die Schichten, die auf diesem Wege erzeugt wurden, Langmuir-Blodgett-Schichten genannt. Fox und Zisman haben später als Erste den Trog und die Schubbarriere aus einem massiven Teflonblock angefertigt.<sup>[111]</sup> Bis heute wird der Trog aus Teflon hergestellt, und die am häufigsten benutzte Trägerflüssigkeit stellt Wasser dar.

Monomolekulare Filme können durch Spreitung auf der Oberfläche gebildet werden. Die Spreitung ist ein bekanntes, typisches Grenzflächenphänomen. Dabei wird eine Flüssigkeit oder ein Festkörper auf eine flüssige Oberfläche aufgebracht. Aufgrund der Ober- und Grenzflächenspannungen des Dreiphasensystems entsteht die Kraft, die die Flüssigkeit zum Spreiten bringt (Abb. 16).



**Abb. 16:** Die Spreitung einer flüssigen Lösung auf einem flüssigen Substrat.

Diese treibende Kraft wird als Spreitungsdruck  $\pi_S$  bezeichnet und kann wie folgt ausgedrückt werden:

$$\pi_S = \sigma_{lg}^1 - \sigma_{lg}^2 - \sigma_{ll} \quad (6)$$

$\sigma_{lg}^1$  – Oberflächenspannung des reinen Substrates, z.B. Wasser

$\sigma_{lg}^2$  – Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit 2

$\sigma_{ll}$  – Grenzflächenspannung zwischen beiden Flüssigkeiten

Die Spreitung tritt immer dann auf, wenn der numerische Wert von  $\pi_S$  positiv ist. Somit wird die Oberflächenspannung der tragenden Flüssigkeit verringert, was thermodynamisch vorteilhaft ist. Die Flüssigkeiten mit hohem  $\sigma_{lg}^1$  sind besonders gut als Subphase geeignet, da die Auswahl der spreitbaren Lösungen steigt. Die Spreitung kann ebenfalls auf kristallinen Festkörpern erfolgen.

Ist der numerische Wert von  $\pi_S$  negativ, oder die Spreitung verläuft zu langsam, werden Spreitungshilfsmittel verwendet. Es wird ein Lösungsmittel für die nicht freiwillig spreitende Substanz genommen, welches über einen positiven  $\pi_S$  verfügt und somit spontan spreitet. Naturgemäß kann nicht ausgeschlossen werden, dass das Spreitungshilfsmittel zu geringen Teilen in der zurückbleibenden Monoschicht verbleibt oder ins Substrat desorbiert. Im Gegensatz zu Adsorptionsschichten, bei welchen ein Gleichgewicht zwischen der Volumen- und Oberflächenphase entsteht, existiert dieses zwischen dem gespreiteten Monofilm und dem ihn tragenden Substrat nicht, da die spreitende Komponente in der Substratphase schwerlöslich oder unlöslich ist.

Die Oberflächen, auf welchen ein Film gespreitet wird, ändern dadurch ihre Eigenschaften. Diese Änderungen können mittels verschiedener Methoden vermessen werden. So kann der zweidimensionale Druck der aufgetragenen Schicht ermittelt werden. Mathematisch kann der Oberflächendruck folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\pi = \sigma_{lg}^1 - \sigma_f \quad (7)$$

$\sigma_f$  – Oberflächenspannung des filmbedeckten Substrates

Die Monoschichtbildung auf der Wasseroberfläche führt zur Erniedrigung der Oberflächenspannung der Trägerflüssigkeit. Da die Oberflächenspannung sich apparativ sehr leicht durch das Wilhelmy-Verfahren bestimmen lässt, wird dieses bei der Langmuir-Blodgett-Technik angewandt.

Die Vertikalplattenmethode nach Wilhelmy beruht auf einer Kraftmessung an einem Platinplättchen. Sie nutzt das Benetzungsgleichgewicht zwischen der Festkörperober-

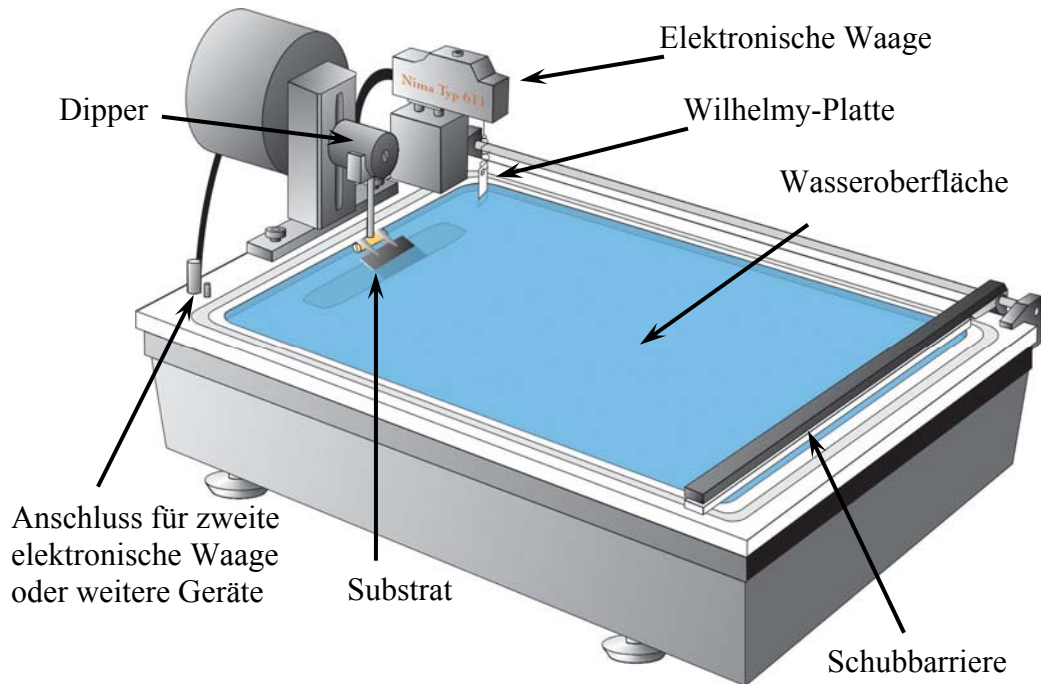
fläche und der Flüssigkeit aus. Diese Methode ist für statische Messungen besonders geeignet. Es sollte allerdings die vollständige Benetzung des Plättchens durch die Flüssigkeit gegeben sein. Um diese Voraussetzung zu erfüllen, wird meistens speziell aufgearbeitetes Platin als Material für die Plättchenherstellung verwendet. Nach der Berührung des Plättchens mit der Flüssigkeit zieht sie an der Platinoberfläche auf und benetzt diese. Ein Film, der die Platte bedeckt, ändert das Gleichgewicht. Die dabei entstehende Differenz wird mit einer empfindlichen Elektrowaage gemessen. Die Kraft  $F$ , mit welcher das benetzte Plättchen in die Flüssigkeit gezogen wird, lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$F = U\sigma_{lg} \cos \theta \quad (8)$$

$U$  – Plattenumfang,  $\theta$  - Kontaktwinkel

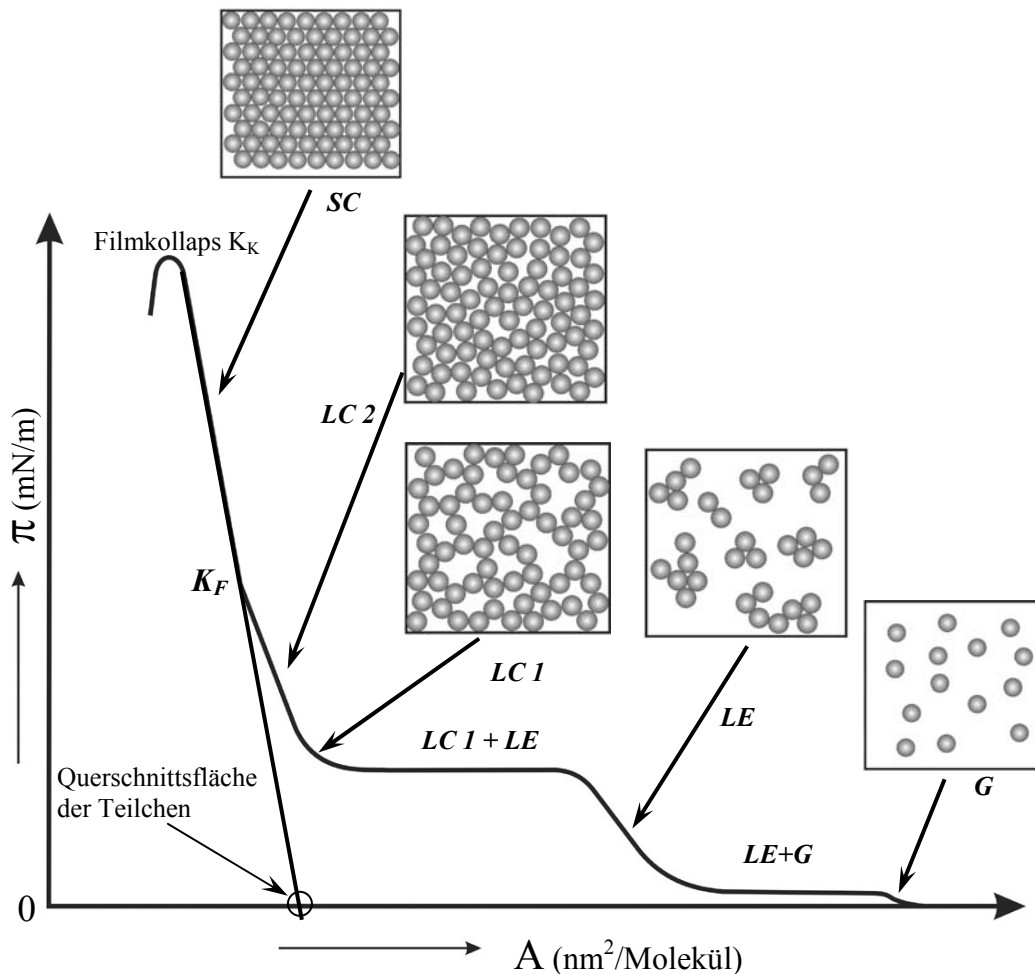
Das Ende der Wilhelmy-Platte sollte sich auf Flüssigkeitsoberflächenniveau befinden, um die Auftriebkraft der flüssigen Phase zu verkleinern. Dieses Verfahren gehört zu den statischen Methoden, da keine zusätzliche Grenzfläche im Verlaufe des Messvorganges gebildet werden muss, und der Kontaktwinkel ebenfalls unverändert bleibt. Deswegen eignet sich dieses Verfahren zur Anwendung an der Oberfläche bei der Untersuchung von zeitabhängigen Prozessen. Bei der LB-Methode wird Filterpapier anstatt Platin als Wilhelmy-Platte verwendet, da während der Untersuchungen kein absoluter Wert der Oberflächenspannung gemessen wird, sondern die Differenz zwischen der Spannung des reinen Wassers und dem Wasser mit der gespreiteten Komponente. Die Kraft  $F$  an der Wilhelmy Waage wird direkt in  $\pi$  umgerechnet.

In der Abbildung 17 sind sowohl die Technik als auch das Funktionsprinzip der Filmwaage skizziert. Die spreitende Substanz wird auf der Trägerflüssigkeit, in diesem Fall Wasser, gespreitet. Wenn für die Spreitung ein Lösungsmittel als Hilfsmittel verwendet wurde, wird gewartet bis es verdampft ist. Anschließend wird die gespreitete Substanz durch die kontinuierliche Bewegung der Schiebbarriere komprimiert. Der entstehende Film wird nach Bedarf auf ein beliebiges Substrat übertragen. Der Langmuir-Blodgett Trog ist ausreichend automatisiert und gut steuerbar. Die Geschwindigkeiten der Schubbarriere und des Dippers sind beliebig einstellbar. Das Wasser kann temperiert wer-



**Abb. 17:** Prinzipieller Aufbau und Funktion der LB Filmwaage (Nima, Typ 611) zur Messung der Kompressionseigenschaften von gespreiteten Schichten.

den. Da die Oberflächenspannung von der Oberflächenkonzentration bzw. vom Kompressionsgrad der Monoschicht abhängig ist, wird anhand des Oberflächendrucks das Kompressionsverhalten der Monoschicht untersucht. Dabei wird die  $\pi/A$ -Isotherme gemessen, wobei  $A$  die mittlere Fläche pro Molekül repräsentiert. Der Kurvenverlauf der Isotherme ist charakteristisch für die Monoschicht bildende Substanz. Ähnlich den dreidimensionalen Substanzen gibt es in Monoschichten vergleichbare Phasenübergänge. An dieser Stelle muss betont werden, dass die Filmbildung stark vom chemischen Aufbau der Moleküle abhängig ist. Abbildung 18 stellt einen typischen Verlauf der  $\pi/A$ -Isotherme von langkettigen Tensiden vor. Diese Isotherme ist als Beispiel ausgewählt, da sie im Gegensatz zu Isothermen von ligandstabilisierten Metallnanopartikeln mehrere Phasenübergänge besitzt und damit wesentlich lehrreicher ist. Wird eine Analogie zwischen Tensiden und Nanopartikeln durchgeführt, so kann die Isotherme wie folgt erklärt werden. Dafür eignet sich besonders gut die Domänen-Theorie zur Beschreibung von Kompressionsvorgängen der Teilchen auf Oberflächen.



**Abb. 18:** Verlauf einer  $\pi/A$ -Isotherme mit verschiedenen Phasenübergängen, welche schematisch anhand der Nanoteilchen dargestellt sind.

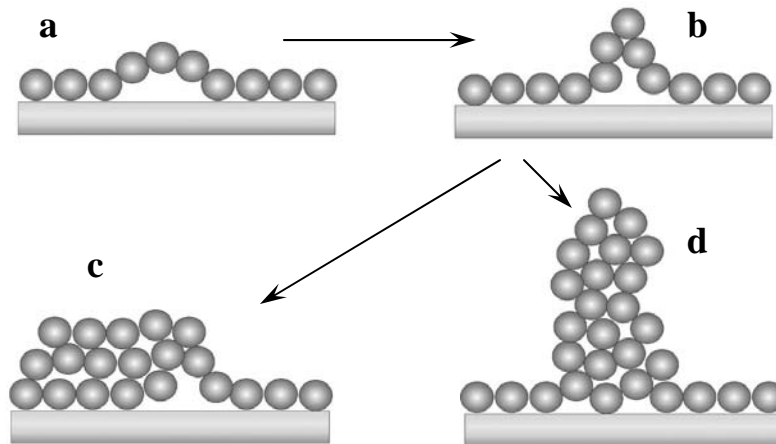
Vor der Spreitung der zu untersuchenden Substanz wird die Waage kalibriert, so dass der Oberflächendruck des reinen Wassers 0 mN/m beträgt. Nach der Spreitung sind die Partikel separat auf der Wasseroberfläche platziert und üben einen vernachlässigbar niedrigen bzw. nicht registrierbaren Druck aus. Dieser Zustand wird als zweidimensionaler Gaszustand (G) bezeichnet. Der Gas-analoge Bereich ist normalerweise klein und endet bei 2-3 mN/m. Während der weiteren Komprimierung „verflüssigt“ sich das 2D-Gas. Je nach Substanz können Übergangszustände auftreten, die in Form von Plateaus in den Isothermen zu erkennen sind. Im ersten Übergangsbereich koexistieren das Gas und die flüssig-expandierte Phase (LE). Die einzelnen Partikel bilden zunehmend Aggregate. Die Domänenbildung selbst erfordert den Zustand der kritischen Keimbildung und ist als Keimwachstumsprozess beschreibbar. Die Morphologie der gebildeten Domänen kann von den Keimbildungs- und Wachstumsbedingungen sowie vom chemischen Aufbau der

Schicht bildenden Moleküle beeinflusst werden. Zu den oben erwähnten Bedingungen gehören: die Kompressionsgeschwindigkeit, Substratzusammensetzung, Verunreinigungen, Temperatur und weitere Additive, die dem Film zugefügt werden können. Der Oberflächendruck nimmt in diesem Abschnitt der Isotherme nicht zu, da die Drucksteigerung durch das Kondensieren bzw. Kristallwachstum kompensiert wird. Wenn der Vorrat an separaten Teilchen ausgeschöpft ist, wird eine reine, vollständig ausgebildete flüssig-expandierte Phase weiter komprimiert. Die Partikeldomänen werden durch die Barriere zueinander geschoben. Die LE-Phase entspricht in ihrer Struktur im herkömmlichen Sinne einer Flüssigkeit. Der Oberflächendruck wird kontinuierlich bis zum nächsten Plateau erhöht, welches eine Mischung aus flüssig-expandierter und flüssig-kondensierter Phase (LC1) widerspiegelt. Ähnlich dem ersten Plateau wird in dieser heterogenen Phase eine neue Struktur geformt, mit dem Unterschied, dass als Ausgangssubstanz nicht einzelne Partikel, sondern Teilchendomänen dienen. Am Ende des Plateaus sind alle Aggregate zu einer netzartigen Struktur zusammengefügt. Dieser Zustand charakterisiert die flüssig-kondensierte Phase.

Wenn die LC-Phase auf die dreidimensionale Skala übertragen wird, kann sie einen Festkörper repräsentieren, der durch zahlreiche Fehlstellen in seiner Struktur gestört ist. Die Steigerung des Oberflächendrucks wird durch ein Verdichten der Struktur begleitet. Die Partikel rücken bis zu einem Punkt  $K_F$  näher zusammen (LC2), der auf der Isotherme als Knickpunkt zu erkennen ist.  $K_F$  stellt den Anfang der so genannten fest-kondensierten Phase (SC) dar. Die Struktur der Filme in diesem Abschnitt der Isotherme spiegelt den kristallinen Zustand eines zweidimensional geordneten Festkörpers wieder. Die Teilchen sind am dichtesten gepackt und können im  $2D$ -Bereich nicht mehr bewegt werden. Diese Tatsache erklärt auch die Linearität dieses Abschnittes. Wird dieser Teil der Isotherme auf  $\pi = 0$  extrapoliert, kann ein durchschnittlicher Flächenwert eines Partikels ermittelt werden. Dieser Wert entspricht der mittleren Querschnittsfläche der Teilchen, die es auf der Wasseroberfläche besetzt. Daraus lässt sich ableiten, ob die Schicht vollständig komprimiert wurde.

Beim Versuch, den  $2D$ -Kristall zu komprimieren, kommen wir zu dem Punkt  $K_K$ , an dem der Film dem Druck nicht mehr standhalten kann und kollabiert. Das macht sich auf der Isotherme durch einen steilen Abfall des Oberflächendrucks bemerkbar. Im Gegensatz zu anderen Vorgängen kann für den Filmkollaps keine Analogie in dreidimensionalen Systemen gefunden werden. Dabei werden Teilchen aus der Wasseroberfläche herausgerissen und verlagern sich in die dritte Dimension; die Multischichten werden

gebildet. Das Kompressionsverhalten solcher Filme lässt sich nicht mehr reproduzieren. Die Multischichtbildung ist schematisch in Abbildung 19 dargestellt.



**Abb. 19:** Filmkollaps: Mechanismus des Übergangs von der Monoschicht zur Multischicht.

Bei der Überkompression werden zuerst einige Partikel von der Trägeroberfläche abgetrennt und bewegen sich nach oben (Abb. 19a). Es werden kleine Säulen aus Teilchen gebildet (Abb. 19b). Dadurch wird der restliche Film entspannt. Die 3D-Aggregate wachsen mit steigendem Druck. Ob die gebildete Struktur zusammenfällt (Abb. 19c) oder weiter in die Höhe wächst (Abb. 19d), hängt von der Stärke der attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Teilchen ab.

Der Kollaps ist bei Tensiden reversibel, da die Tenside freiwillig, spontan und ohne Hilfsmittel spreiten. Wird die Schiebarriere in umgekehrter Richtung entsprechend langsam bewegt, so werden die Tenside auf der neu entstehenden freien Fläche, bei ausreichender Wartezeit, die ursprüngliche Struktur der Monoschicht erneut ausbilden.

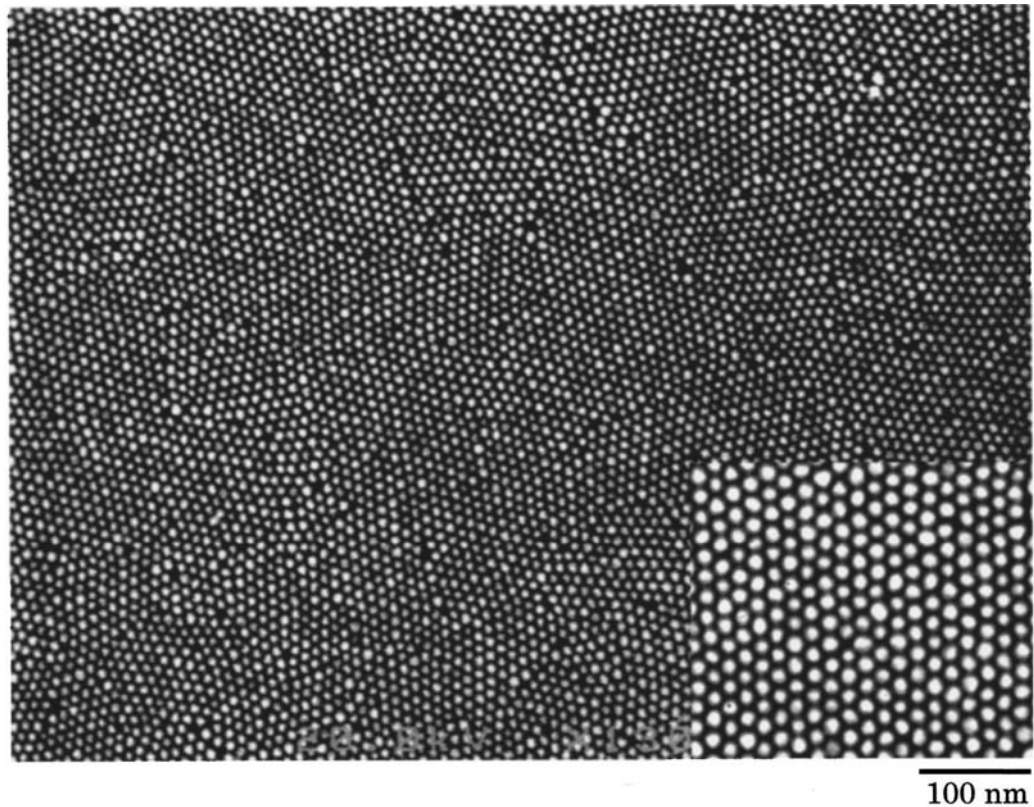
Die  $\pi/A$ -Isotherme bzw. der Kurvenverlauf ist charakteristisch für die monoschichtbildende Substanz und von der Temperatur abhängig. So zeigen Lipide bei höheren Temperaturen einige Phasen, die bei niedrigeren nicht vorhanden sind. Mit steigender Temperatur treten auf der Kompressionsisotherme zuerst flüssige Phasen und anschließend immer ausgeprägtere Gas-analoge Phasen auf. Dreidimensional betrachtet bedeutet dies die Beobachtung von Schmelz- und Siedevorgängen bei erhöhten Temperaturen. Es ist zu betonen, dass die Reproduzierbarkeit der Kompressionseigenschaften in direktem Zusammenhang mit dem chemischen Aufbau der Moleküle steht.

Die Langmuir-Blodgett Technik ermöglicht die Übertragung der gebildeten Filme auf beliebige Substrate. Die Beschichtung erfolgt durch das Eintauchen bzw. Auftauchen der

Träger aus der Flüssigkeit, auf welche die vorgefertigte Schicht platziert wurde. Dazu wird das Substrat an dem Dipper befestigt (Abb. 17) mit dem die Auftauchgeschwindigkeit und der Übertragungswinkel zur flüssigen Phase kontrolliert wird. Je nach Bedarf kann der Prozess mehrfach wiederholt werden. Auf diese Weise lassen sich Multischichten nach Maß erzeugen. Ein Vorteil dieser Methode besteht in der Möglichkeit die Multilagen mit einer definierten Anzahl an Monoschichten herzustellen. Die Multischichten können nicht nur aus einer Substanz, sondern auch aus mehreren bestehen. Die Monoschichten aus unterschiedlichen Stoffen werden nacheinander in bestimmter Reihenfolge auf das Substrat aufgezogen. Wenn eine Multilage aus Monoschichten geformt wird, die vor dem Transfer einpolymerisiert wurden, kann der erzeugte Film später direkt, oder nach der Auflösung des Substrates, von dem Träger abgetrennt werden. Die Architektur des Schichtaufbaus kann ebenfalls durch verschiedene Übertragungstechniken (drehbare Substrathalter mit mehreren Kompressionswannen, Schäffer-Methode<sup>[112]</sup> usw.) und die Modifikation des Filmträgers (chemisch behandelte bzw. poröse Substrate) stark beeinflusst werden.

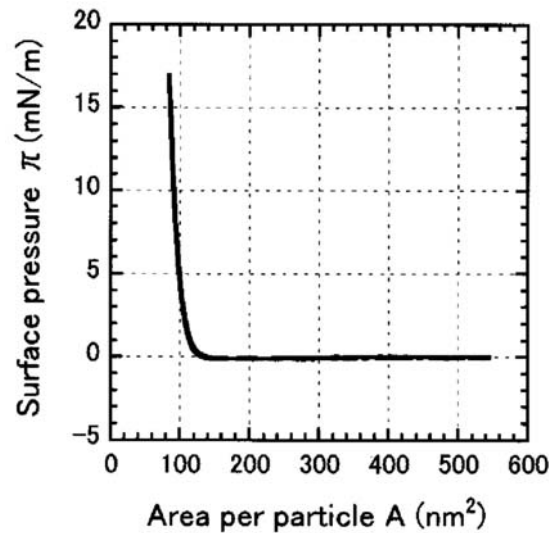
Mit der Entwicklung neuartiger Untersuchungsmethoden für die monomolekularen Filme, gewinnt das Langmuir-Blodgett Verfahren immer mehr an Bedeutung für die Wissenschaft. Die Technik erlaubt die Herstellung von großflächigen und im Falle von Tensiden geordneten Schichten, die sich auf beliebige Substrate übertragen lassen. Das ist ein wesentlicher Vorteil, den sich die Elektronikindustrie zunutze machen will. Zahlreiche Arbeitsgruppen versuchen mittels LB-Trog die Metallnanoteilchen zu organisieren. Da nicht nur Goldnanopartikel, sondern auch andere Metallnanopartikel Quantum-Size-Effekte zeigen, gibt es entsprechend viele Arbeiten auf dem Gebiet der Herstellung von Nanostrukturen unter Verwendung des LB-Verfahrens. In der vorliegenden Arbeit handelt es sich um Goldnanopartikel bzw. Goldcluster. Einer der erfolgreichsten Forscher auf dem Gebiet ist Huang *et al.*<sup>[113-117]</sup>. Dieser Arbeitsgruppe ist es gelungen Dodekanthiolstabilisierte Goldkolloide mithilfe der LB-Technik großflächig zu ordnen. Abbildung 20 stellt die SEM-Aufnahme von geordneten Schichten aus *ca.* 8,3 nm großen Goldpartikeln dar. Die Teilchen sind lokal hexagonal geordnet. Der Film besteht aus kleinen geordneten Domänen. Diese Tatsache lässt vermuten, dass die Aggregate vor der Komprimierung gebildet wurden und dann später durch die Schubbarriere zusammengefügt wurden. Bemerkenswert ist, dass der Film aus einem polydispersen





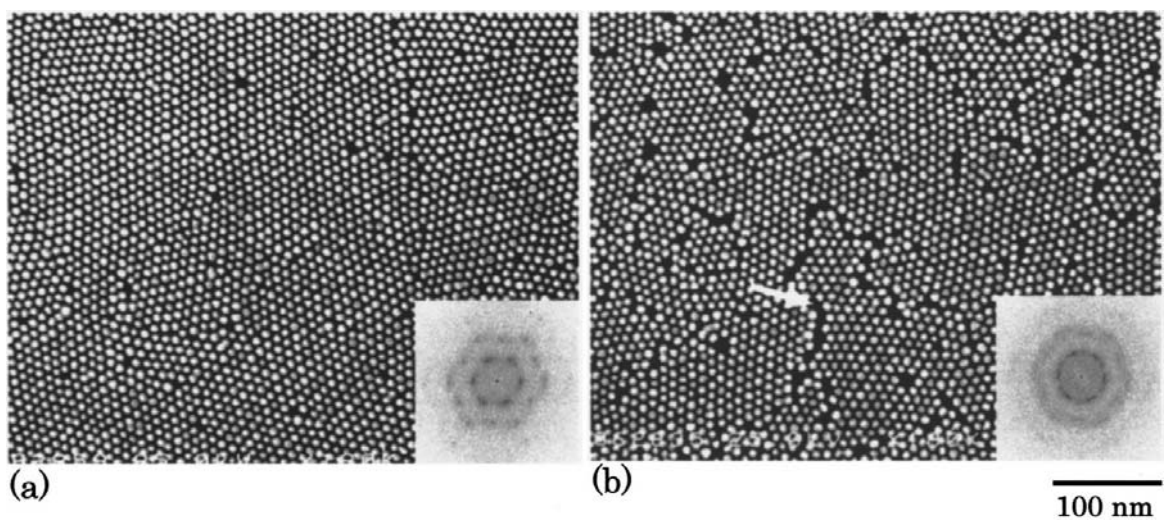
**Abb. 20:** SEM-Aufnahme von der Schicht aus *ca.* 8,3 nm (mittlere Größe), Dodekanthiol stabilisierten Goldpartikeln. Der Oberflächendruck bei der Übertragung betrug 10 mN/m.

Gemisch der Partikel besteht, und die Ordnung der Teilchen nahezu ungestört bleibt (vergrößerter Ausschnitt, Abb. 20). Bei zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, dass sich ein Oberflächendruck von 10 mN/m optimal für den Filmtransfer eignet. Die Geschwindigkeit der Schubbarriere wurde während der Kompression konstant gehalten und betrug 5 mm/min. Der geformte Film wurde auf Si-Wafer mit einer Geschwindigkeit von 0,5 mm/min übertragen. Dabei wurde permanent die Kompressionsisotherme der Schicht gemessen. Die Isotherme in der vorgestellten Untersuchung zeigt einen typischen Kurvenverlauf für die Metallnanoteilchen (Abb. 21). Gemäß der Beschreibung der Isotherme in Abbildung 18 hat die Isotherme von Dodekanthiolstabilisierten Goldpartikeln ein Plateau, welches entweder den Gas-analogen Zustand oder einen der beiden heterogenen Phasen (LE+G, LE+LC1) darstellt. Zusätzlich gibt es einen steil ansteigenden Abschnitt. Dieser Bereich repräsentiert eine fest-kondensierte Phase, was die SEM-Aufnahme in Abbildung 20 beweist. Die Schicht weist einige Fehlstellen auf, deswegen kann sie als Anfang der fest-kondensierte Phase betrachtet werden. Da der Film



**Abb. 21:** Die  $\pi/A$ -Isotherme der Schicht aus Dodekanthiol stabilisierten Goldpartikeln.

aus Domänen besteht, wird vermutlich das Plateau eine heterogene Phase aus flüssig-expandierten und flüssig-kondensierten Anteilen widerspiegeln. Der Autor des Artikels plädiert in diesem Punkt auf einen Gas-analogen Zustand. In weiteren Untersuchungen haben Huang *et al.* den Einfluss der Konzentration der Partikellösung auf die Struktur der Schichten erforscht (Abb. 22).

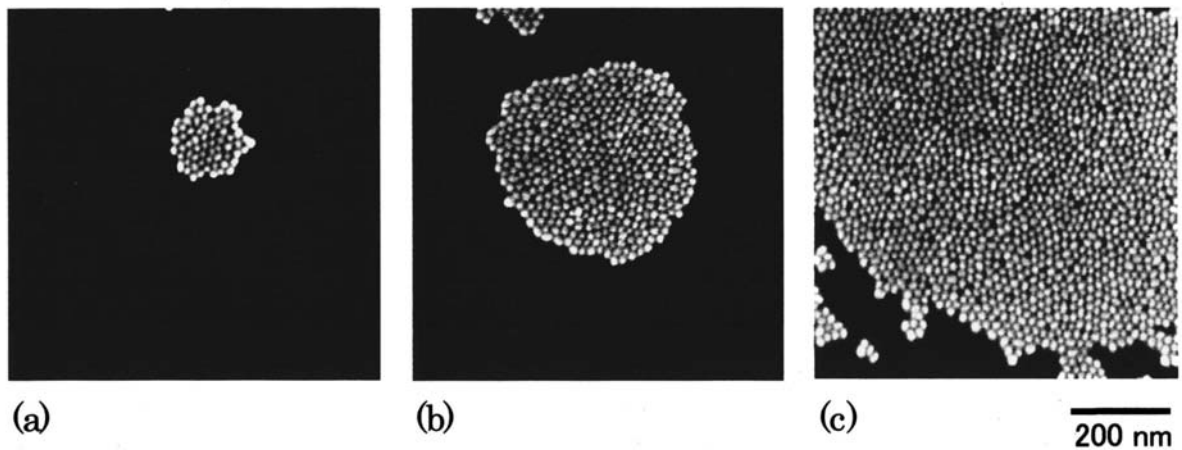


**Abb. 22:** SEM-Aufnahme von Schichten aus Dodekanthiol stabilisierten Goldpartikeln (8,3nm), hergestellt aus der Lösung mit einer Konzentration von (a) 0,06 mg/mL und (b) 0,6 mg/mL. Der Oberflächendruck bei der Übertragung betrug 10 mN/m.

Zwei Filme aus verschiedenen Stammlösungen wurden mit der Konzentration der Teilchen von (a) 0,06 mg/mL und (b) 0,6 mg/mL hergestellt. Die beiden Filme wurden

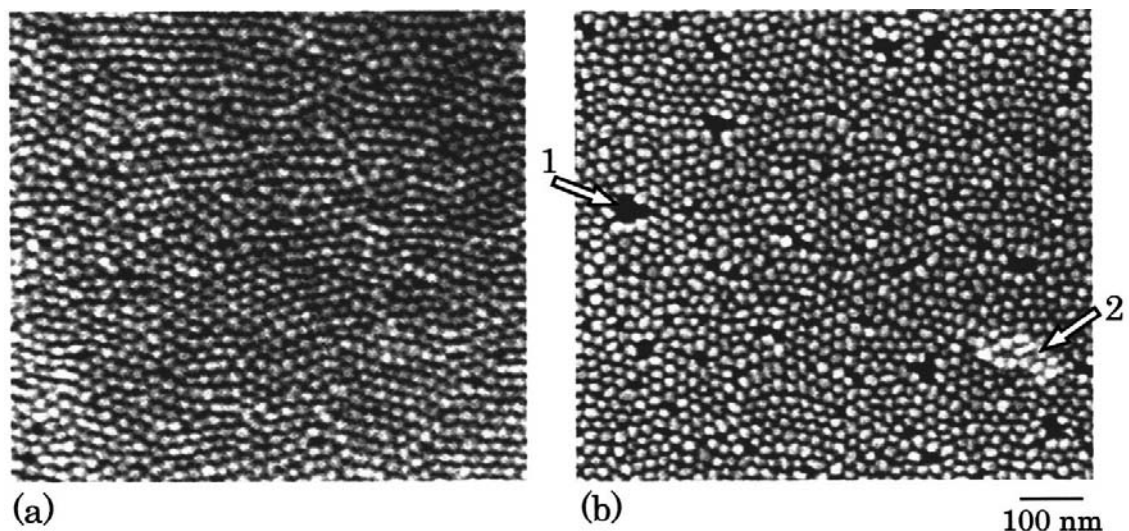
auf gleiche Weise geformt und mit denselben Parametern auf das Substrat übertragen. Wie den Fotos zu entnehmen ist, wirkt eine dünnere Lösung vorteilhaft auf die Struktur der Filme. Die Partikel in der Schicht sind besser organisiert, und der Träger zum größten Teil bedeckt. Im Gegensatz zur konzentrierteren Lösung sind keine Risse in dem Film zu bemängeln (weißer Pfeil). Dem Artikel zufolge wurde der besser geschlossene Film aus separaten Partikeln aufgebaut, und der Film (b) aus Aggregaten geformt. Wegen der höheren Konzentration der Teilchen in der Lösung und infolge dessen werden die Partikel auf der Wasseroberfläche während des Verdampfens des Lösungsmittels selbst organisiert. Nach der vollständigen Verdunstung des Lösungsmittels bleiben die Partikeldomänen zurück, die später eine nicht geschlossene Schicht bilden. Die fehlerhafte Struktur der Schicht (a) wurde mit der Variation von Partikelgrößen begründet. Wie in 3D-Kristallen das Gitternetz durch fremde Einschlüsse beschädigt wird, so verhält es sich mit 2D-Strukturen, wo zu große oder zu kleine Partikel die Regelmäßigkeit des Schichtaufbaus stören. Da in der Aufnahme 22a immer noch die Domänenstruktur zu sehen ist, bedarf diese Erklärung basierend auf bereits durchgeführten Untersuchungen weiterer Forschungen.

Nach vielen Experimenten hat sich ein Bereich von 0,06 bis 0,3 mg/mL als optimale Konzentrationen für den Filmaufbau herausgestellt. Ebenfalls wurden die Auswirkungen der Konzentration der Teilchen auf der Wasseroberfläche auf die Domänenbildung ermittelt. Die Filme wurden aus 17 nm großen Goldkolloiden hergestellt. Nach der Spreitung der Partikellösung wurde die Schicht ohne Komprimierung auf ein Substrat übertragen. Damit wird die Situation auf der Wasseroberfläche vor der Komprimierung simuliert. Abbildung 23 zeigt Aggregate, die unter verschiedenen Partikeldichten auf der Oberfläche ausgebildet wurden. Mit der Steigerung der Konzentration werden die Domänen großflächiger. Der Schichtaufbau bleibt unbeeinflusst. Wie Aufnahme 23c verdeutlicht, werden bei hohen Partikeldichten neben großflächigen Domänen auch kleine Aggregate gebildet. Diese Aggregate bestehen aus 4-6 einzelnen Kolloiden. Da in der Literatur dieses Phänomen nicht behandelt wurde, lässt sich schwer eine Aussage über die Bildung von kleineren Partikelinseln bei anderen Konzentrationen treffen. Laut dem Artikel liegt die Ursache der Entstehung dieser Domänen in der Selbstorganisation. Neben dem Einfluss der Lösungskonzentration wurden die Auswirkungen der Lösungsmittel auf die Schichttopografie untersucht. Da die Nanopartikel nicht freiwillig



**Abb. 23:** SEM-Aufnahmen von Domänen, die bei einer Dichte der Teilchen auf der Oberfläche von (a)  $2,74 \cdot 10^{13}/\text{m}^2$ , (b)  $1,37 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$  und (c)  $2,74 \cdot 10^{14}/\text{m}^2$  gebildet wurden. Die Filme wurden bei  $\pi = 0$  mN/m auf ein Substrat übertragen.

spreiten, wird immer ein Lösungsmittel als Spreitungshilfsmittel verwendet. Naturgemäß spreiten und verdampfen diese Stoffe mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Ebenfalls sind die Partikel in verschiedenen Flüssigkeiten unterschiedlich stabil und löslich, was die Struktur der Schichten beeinflusst. Die Ergebnisse dieser Forschung sind aus den Aufnahmen der Abbildung 24 abzuleiten.

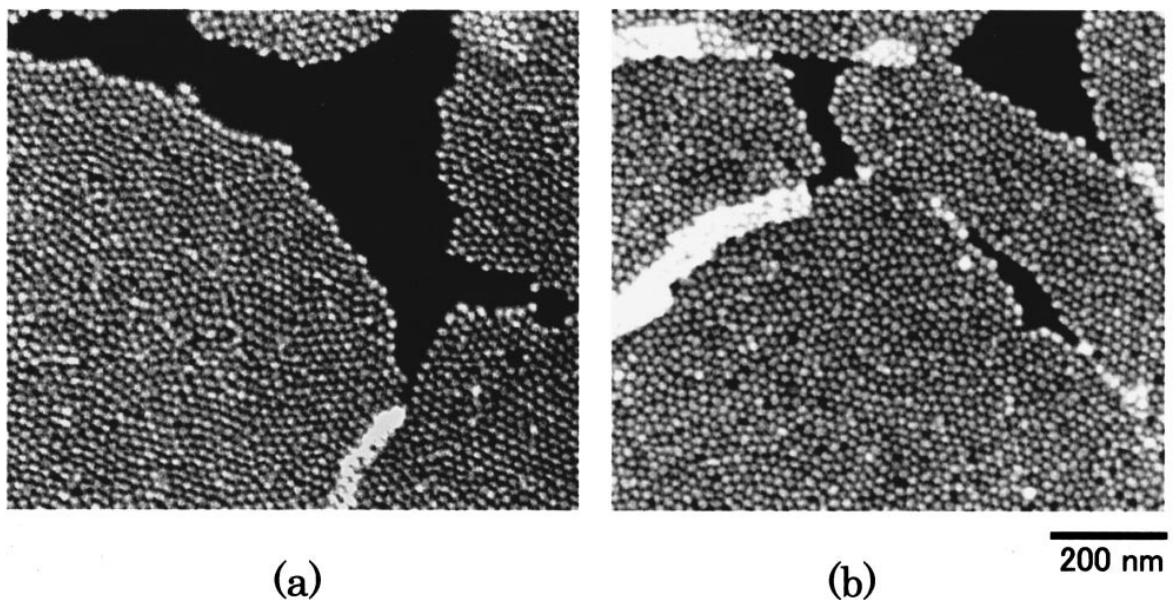


**Abb. 24:** SEM-Aufnahmen von Filmen aus 17 nm großen Goldpartikeln. Als Lösungsmittel wurden (a) Chloroform und (b) Benzol verwendet.

Die Teilchen in Film (a) wurden in Chloroform gelöst. Die Schicht ist geschlossen und relativ gut geordnet. Beim Film (b), der aus einer Benzollösung stammt, sind größere

Löcher (Pfeil 1, Abb. 24) und lokale Multischichtbildungen (Pfeil 2, Abb. 24) zu erkennen. Die Ordnung der Teilchen hingegen ist vergleichbar. Laut den Artikeln ist diese Differenz auf die Unterschiede in der Verdampfungsgeschwindigkeit zurückzuführen. Im Fall von Benzol haben die Partikel mehr Zeit, um sich in Domänen zu organisieren, da Benzol langsamer als Chloroform verdampft. Die Filme in zuletzt vorgetragenen Untersuchungen wurden aus 17 nm großen Partikeln geformt. Das erlaubt einen direkten Vergleich der Bildungsverhalten von Schichten aus 8,3 nm (Abb. 20, 22a) und 17 nm Partikel (Abb. 23, 24a), die unter den gleichen Bedingungen hergestellt wurden. Die Struktur in Aufnahme 24a ist relativ gut geordnet, weist aber zahlreiche Fehlstellen auf. Die Domänenordnung der Filme aus 8,3 nm Teilchen ist dagegen fehlerfrei und lässt sich als bessere Ordnung bewerten. Leider sind die Ursachen dafür nicht eindeutig feststellbar.

Einen weiteren Aspekt der Bildung großflächiger Filme stellt das Verhalten einzelner Teilchendomänen dar, aus denen nach der Kompression eine LB-Schicht entsteht. Im Laufe seiner Arbeit beobachtete Huang *et al.* wie mehrere Kolloidaggregate durch die Schubbarriere zueinander geschoben wurden und dabei stabil in der Form blieben (Abb.25).



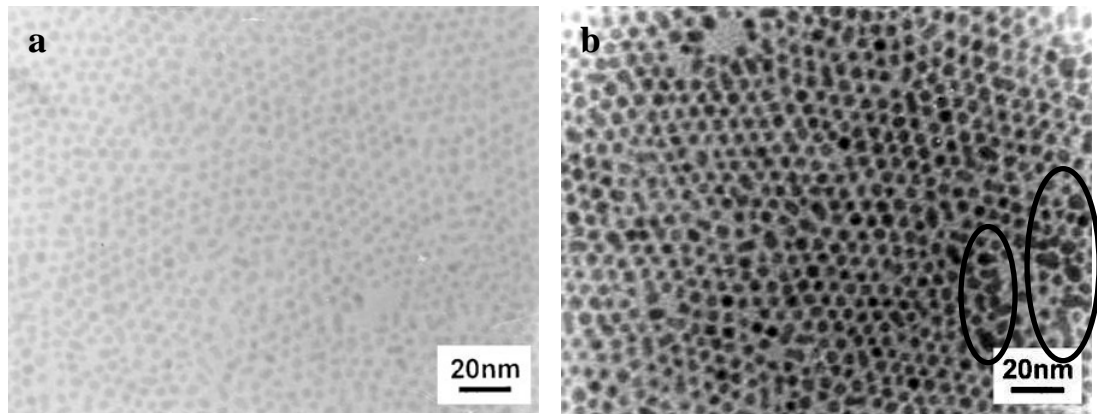
**Abb. 25:** SEM-Aufnahmen von Filmen aus 17 nm großen Goldpartikel, übertragen bei einem Oberflächendruck von (a) 14 mN/m und (b) 24 mN/m.

Der Anstieg des Oberflächendrucks führt zur Überkompression, welche an der Bildung von lokalen Multilagen zu erkennen ist. Die Aggregate werden nicht dichter gepackt bzw. besser geordnet, sondern versuchen die überschüssige Spannung an den Kontaktstellen durch einen Schichtkollaps auszugleichen. Bei der Betrachtung der Aufnahmen (a) und (b) in Abbildung 25 lässt sich Folgendes feststellen:

- Die kontinuierliche Kompression derartiger Filme erhöht die Anzahl von Verknüpfungspunkten der Domänen.
- Die vorhandenen Kontaktstellen werden anhand der polymolekularen Schichten stärker ausgeprägt.
- Der steigende Oberflächendruck führt bei den Schichten aus dichtgepackten Partikeln zu keiner Verbesserung der Struktur.

Allerdings mindert das nicht Fall den Wert der LB-Technik, weil durch die Selbstorganisation weniger als 10 % der gesamten Oberfläche des Trägersubstrates bedeckt werden kann.<sup>[117]</sup> Das Langmuir-Blodgett Verfahren erlaubt es, den Grad der Flächenbedeckung bis auf 100 % zu erhöhen.<sup>[122]</sup> Weitere Beispiele erfolgreicher Organisation von Nanoteilchen in der Größe von 5 bis 20 nm sind in Artikel<sup>[120]</sup> nachzulesen. Hier wurde die Langmuir-Blodgett Methode als Hilfsmittel angewendet.

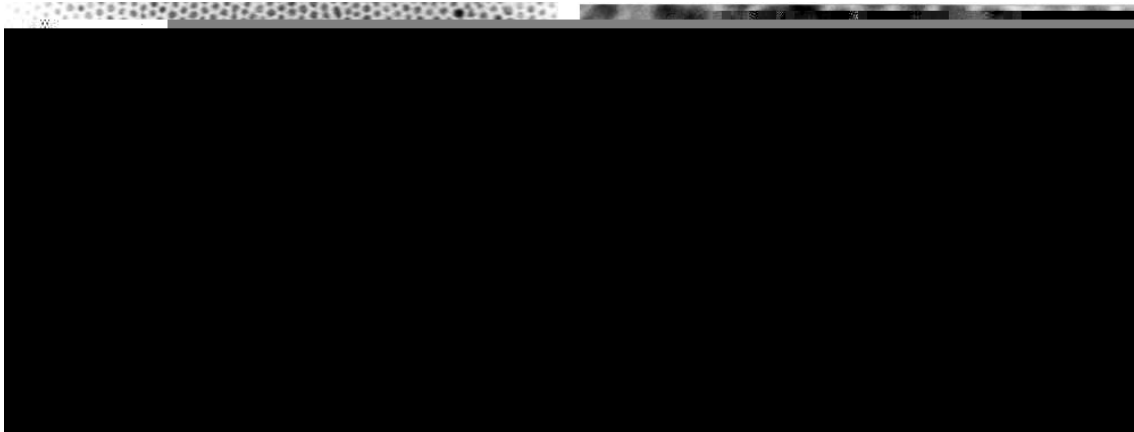
Jiang *et al.*<sup>[118]</sup> arbeitet mit Octadecylamin stabilisierten Goldpartikeln, die laut dem Artikel *ca.* 3 nm groß sind. Die Filme wurden bei 12 °C geformt und bei 10 mN/m Oberflächendruck auf das TEM-Grid übertragen. Über die anderen Parameter des Kompressionsverfahrens wurden in dem Artikel keine Angaben gemacht. Die gebildete Schicht wird in Abbildung 26a gezeigt. Solche Strukturen werden als Nahordnung oder lokale Ordnung bezeichnet. Meistens sind es kleine Bereiche, welche hexagonal geordnet sind. Der Autor spricht in diesem Fall von „Short-range quasi-1D structures“. Die Aufnahme (b) in Abbildung 26 demonstriert das Ergebnis mehrfacher Komprimierung. Das Verfahren wurde von Kajiyama *et al.*<sup>[119]</sup> übernommen. Kajiyama hat durch mehrfache Komprimierung und Entspannung des Films aus Arachidsäure eine lokale, zweidimensionale Ordnung erschaffen. Die Schicht wurde mehrfach im Bereich von 5 mN/m Oberflächendruck komprimiert und expandiert. Die genaue Anzahl der Wiederholungen wurde in keinem der Artikeln vermerkt. Anschließend wurde der erzeugte Film bei  $\pi = 10$  mN/m auf das Substrat übertragen. Jiang *et al.* hat nach dieser Prozedur in seinen Schichten *ca.* 60 nm große geordnete Bereiche gefunden (Abb. 26b).



**Abb. 26:** TEM-Aufnahmen von Octadecylaminstabilisierten Goldpartikeln, hergestellt bei 12°C (Oberflächendruck bei der Übertragung 10 mN/m). (a) Einfache Komprimierung, (b) Mehrfache Komprimierung.

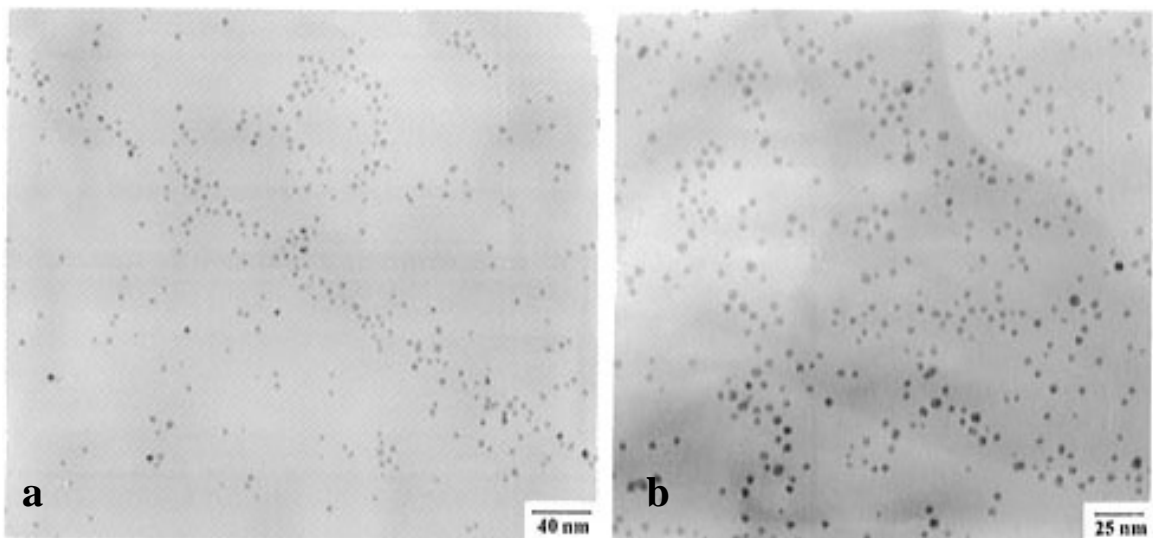
Die Steigerung der Anzahl an den Kompressionswiederholungen ergab keine Änderung der Struktur der Filme. Für diese Partikelgröße bleiben die geordneten Domänen relativ klein (Abb. 26b). Jiang *et al.* leitete daraus ab, dass diese Methode sich ausschließlich für die Herstellung von kleinen, lokalgeordneten Aggregaten eignet. Die Markierungen in der Abbildung 26b zeigen ein typisches Bild, welches entweder nach der Kontamination der Probe durch den TEM-Elektronenstrahl oder durch die Bildung der Multischichten entsteht. Während der weiteren Untersuchungen wurde die Temperatur des Wassers auf 25 °C erhöht. Nach mehrfacher Komprimierung wurden auf dem TEM-Grid 1000 nm große hexagonal geordnete Aggregate abgebildet (Abb. 27). Auf den Aufnahmen ist die Polydispersität der Teilchen zu sehen. Es sind Partikel von 3 bis 5 nm Korngröße zu finden. Dadurch wird allerdings die Nahordnung nicht zerstört (Abb. 27b), dies hat aber einen Einfluss auf die weitgehende Struktur (Abb. 27a).

Wie bereits bei der Betrachtung der Selbstorganisation erwähnt wurde, steigt der Schwierigkeitsgrad der Herstellung geordneter Filme mit fallender Größe der Partikel. Bei Goldpartikeln, deren Korngröße kleiner als ca. 2,5 nm ist, wurden die Au<sub>55</sub>-Cluster gemäß der Publikationen allgemein am ausführlichsten untersucht. Die Herstellung von geordneten LB-Schichten aus Goldclustern bedarf weiterer intensiver Forschung. Zunächst möchte ich die Arbeiten einiger Gruppen, die sich mit der Schichtbildung aus Kolloiden dieser Größe unter der Anwendung von LB-Technik beschäftigen, erläutern.



**Abb. 27:** TEM-Aufnahmen von Octadecylaminstabilisierten Goldpartikeln, hergestellt bei 25°C.

Heath *et al.*<sup>[122 - 126]</sup> betreibt seine Forschungen mit 2-5,5 nm kleinen Gold- und Silber-Partikeln. Die Goldteilchen wurden durch Dodekanthiol und Oleylamin passiviert. Die in der Abbildung 28 dargestellten Schichten wurden aus Oleylaminstabilisierten Teilchen, deren Kern 4 nm klein ist, geformt.



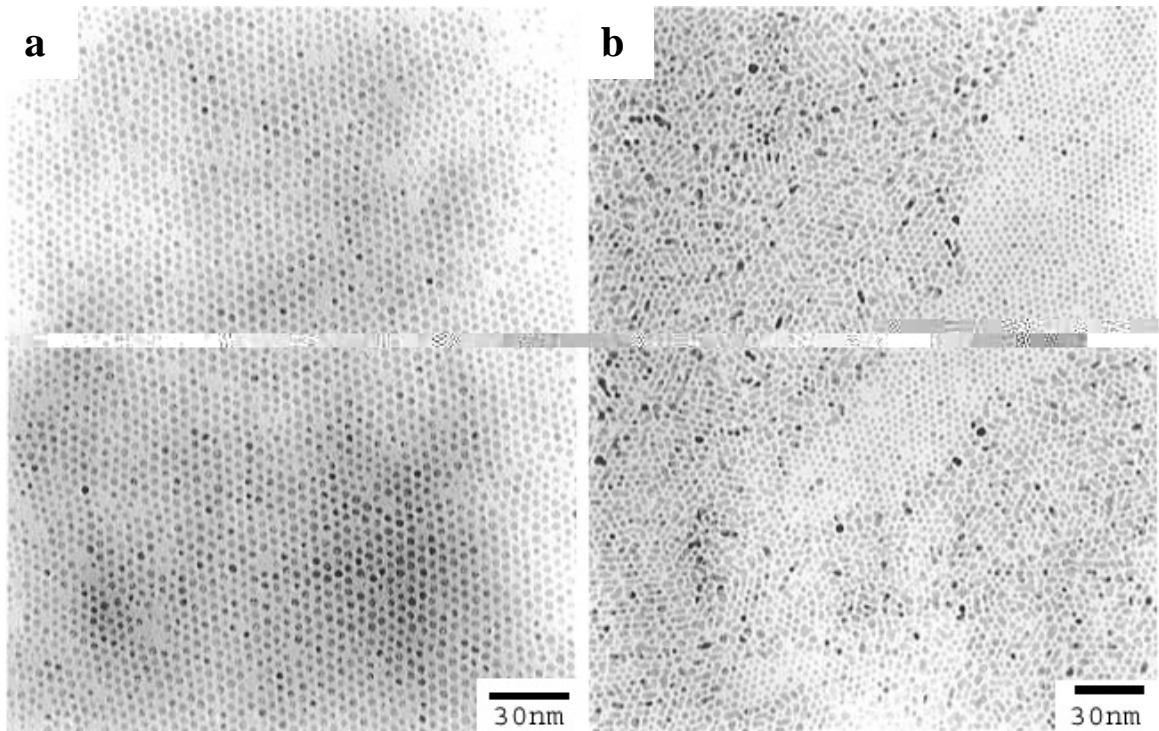
**Abb. 28:** TEM-Aufnahmen von Goldkolloiden hergestellt bei (a)  $\pi = 5$  mN/m und (b)  $\pi = 18$  mN/m

Laut Heath ähnelt die Struktur dieser Filme der Schichtstruktur aus 2 nm großen Partikeln. Die monomolekularen Schichten wurden, wie bei der vorliegenden Arbeit, mittels eines Langmuir-Blodgett Trogs der Firma Nima, Model 611 erzeugt. Während der



Komprimierung betrug die Temperatur der Wasseroberfläche 25 °C, die Geschwindigkeit der Schubbarriere 50 mm/min. Die Filme (a) und (b) wurden entsprechend bei  $\pi$  5 mN/m und 18 mN/m übertragen. Für die Übertragung wurden zwei Methoden angewandt. Bei der ersten handelt es sich um die Dipper-Technik. Das Substrat wurde am Halter befestigt und unter rechtem Winkel zur Wasseroberfläche mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min in Wasser getaucht. Als zweite Methode wurde die Schäffer-Technik<sup>[112]</sup> angewandt. Dabei wird ein Filmträger per Hand kurz auf die Wasseroberfläche gelegt, damit die Schicht auf dem Substrat kleben bleibt. Die Dipper-Technik hat sich als begrenzt geeignet herausgestellt, weil die Filme sehr oft beim Transfer zerreißen. Der Grad der Substratbedeckung betrug zwischen 20 und 30%. Keine der in Abbildung 28 dargestellten Beispiele zeigen einen dicht geschlossenen oder geordneten Kolloidfilm. Obwohl der Film (b) bei hohem Oberflächendruck von 18 mN/m auf ein TEM-Grid übertragen wurde, sind auf der Aufnahme 28b separate Partikel zu finden. Bei einer vorsichtigen Betrachtung der Aufnahme 28a, können 1D-Strukturen im Form von Linien und Ringen unterschieden werden. Die weitere Komprimierung zerstört die vorhandenen Strukturen, führt aber zu keiner Ordnung der Partikel. Geordnete Strukturen sind dieser Arbeitsgruppe mit Dodekanthiolpassivierten Goldkolloiden (Kerngröße 4 nm) und Silberkolloiden (Kerngröße von 2,8 nm und größer) gelungen. Da in den Artikeln ausschließlich TEM-Aufnahmen von geordneten Filmen aus Silberkolloiden publiziert sind, sind in Abbildung 29 exemplarisch zwei Beispiele von Silberkolloidschichten ausgewählt. Die Schicht (a) wurde kurz vor dem Kollaps, die Schicht (b) danach auf einen Träger übertragen. Die Fotos zeigen eine hexagonale Anordnung der Teilchen. Von der Mitte bis zur oberen rechten Ecke der Abbildung 29b erstreckt sich ein geordneter monomolekularer Film. Andere Bereiche werden mit Multilagen, die in Folge des Kollapses entstanden sind, bedeckt. Als mögliche und höchst interessante Erklärung für diese Vorgänge hat Heath mit seinen Kollegen eine Theorie vorgeschlagen. Ob sich eine geordnete Monoschicht aus bestimmten Partikeln formen lässt, hängt nach dieser Theorie nicht nur von:

- der Größe und chemischen Natur vom Kern und den Liganden,
- dem Oberflächendruck,
- der Kompressions- und Aufziehggeschwindigkeit,
- dem Kompressionsverfahren (einfach, mehrfach usw.)
- der Zugabe von Additiven usw.,

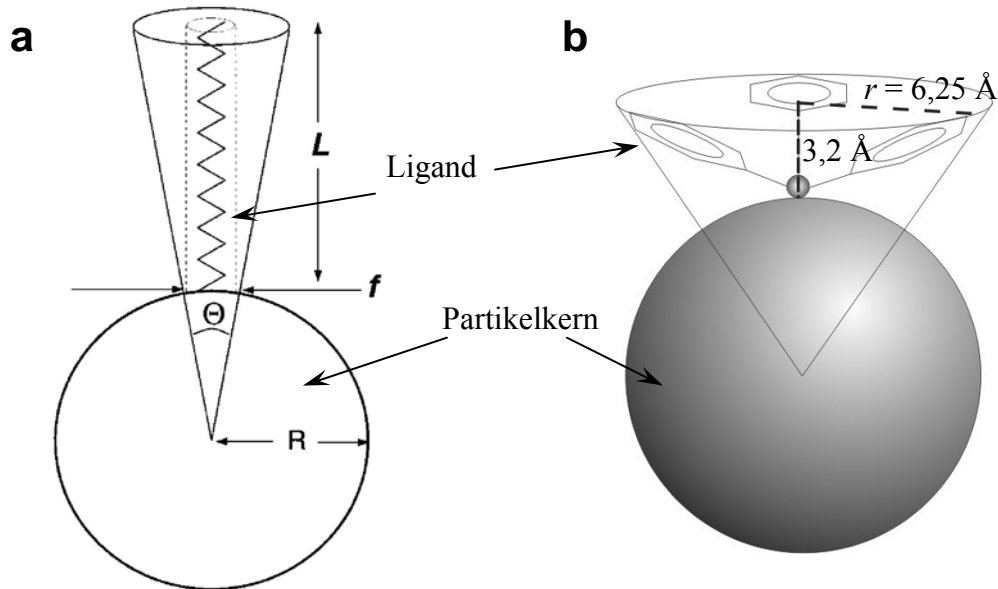


**Abb. 29:** TEM-Aufnahmen von Silberkolloiden, die mit Dodekanthiol passiviert sind. (a) Die Schicht wurde kurz vor dem Kollaps auf ein Substrat übertragen. (Oberflächendruck: 45 mN/m) (b) Die Schicht wurde nach dem Kollaps auf ein Substrat übertragen.

sondern von einem zusätzlichem Faktor, dem „excess volume“  $V_e$  ab. Dieses Volumen berücksichtigt die Größe der Teilchen und Liganden und ebenfalls deren Proportionen.  $V_e$  ist ein Konusvolumen, welches das Partikel und der angeknüpfte Ligand bilden. Die schematische Darstellung dieses Konus präsentiert Abbildung 30. Diese Theorie wurde für sphärische Partikel entwickelt, deswegen stellt  $R$  den Radius der Teilchen,  $L$  die Länge die Ligandmoleküle,  $f$  die Fläche, die ein Ligand auf der Partikeloberfläche beansprucht (footprint) und  $\Theta$  den Winkel des Konusquerschnittes dar. Dieser Winkel kann wie folgt berechnet werden:

$$\Theta = 2 \cdot \tan^{-1}\left(\frac{f}{2R}\right) \quad (9)$$

Für ein Thiol auf die Oberfläche von Goldnanoteilchen beträgt der Wert  $f$  zum Beispiel  $21,4 \text{ \AA}^2$ .<sup>[127]</sup> Wenn  $f$  konstant bleibt, dominiert in  $V_e$  das Verhältnis  $L^3/R^2$ .<sup>[122]</sup>



**Abb. 30:** (a) Schematische Darstellung der Bestimmung der Wert  $V_e$  nach Heath. (b) Bestimmung des Wertes  $V_e$  an  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ .

Der Wert  $V_e$  gibt einige Hinweise darauf, wie die Partikel sich beim Schichtaufbau verhalten werden, ob eine Ligandenhülle möglicherweise eine andere Hülle durchdringen wird, und damit eine Verteilung der attraktiven Wechselwirkungen ändert. Nach zahlreichen Untersuchungen wurde eine stark ausgeprägte Abhängigkeit ermittelt. Wenn ein Partikel einen  $V_e$  – Wert über  $350 \text{ \AA}^3$  besitzt, werden hauptsächlich  $1D$ -Strukturen gebildet, die durch Kompression in netzartige  $2D$ -Strukturen umgewandelt werden. Es besteht eine große Wahrscheinlichkeit, dass sich die Ligandenhüllen der Partikel ineinander durchdringen. Als Beispiel dafür können Oleylaminpassivierte Goldteilchen aus Abbildung 28 dienen. Das konische Volumen dieser Teilchen ist  $460 \text{ \AA}^3$ . Werden anstatt  $4 \text{ nm}$  großer Partikel solche mit  $2 \text{ nm}$  verwendet und mit Oleylamin stabilisiert, so beträgt  $V_e$   $1550 \text{ \AA}^3$ . Bei einem Wert, der unter  $350 \text{ \AA}^3$  liegt, dominieren die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Metallkernen, was als Folge zur Kondensation führt. Im Bereich um  $150 \text{ \AA}^3$  werden diese Kräfte schwach genug, um durch die Kompression geordnete  $2D$ -Monolagen zu erzeugen. Wird für das Dodekanthiolstabilisierten Goldkolloid, deren Kerngröße  $4 \text{ nm}$  beträgt, ein  $V_e$  Wert berechnet, so kommt man auf  $150 \text{ \AA}^3$ . Die Silberkolloide, aus welchen die in der Abbildung 29 dargestellten Filme aufgebaut wurden, weisen ein konisches Volumen von  $200 \text{ \AA}^3$  auf. Die Partikel mit einem  $V_e \approx 30 \text{ \AA}^3$  aggregieren irreversibel zu Strukturen, welche nicht im Gleichgewicht stehen. Diese Strukturen ähneln denen, die nach Diffusion limitierte Aggregation gebildet

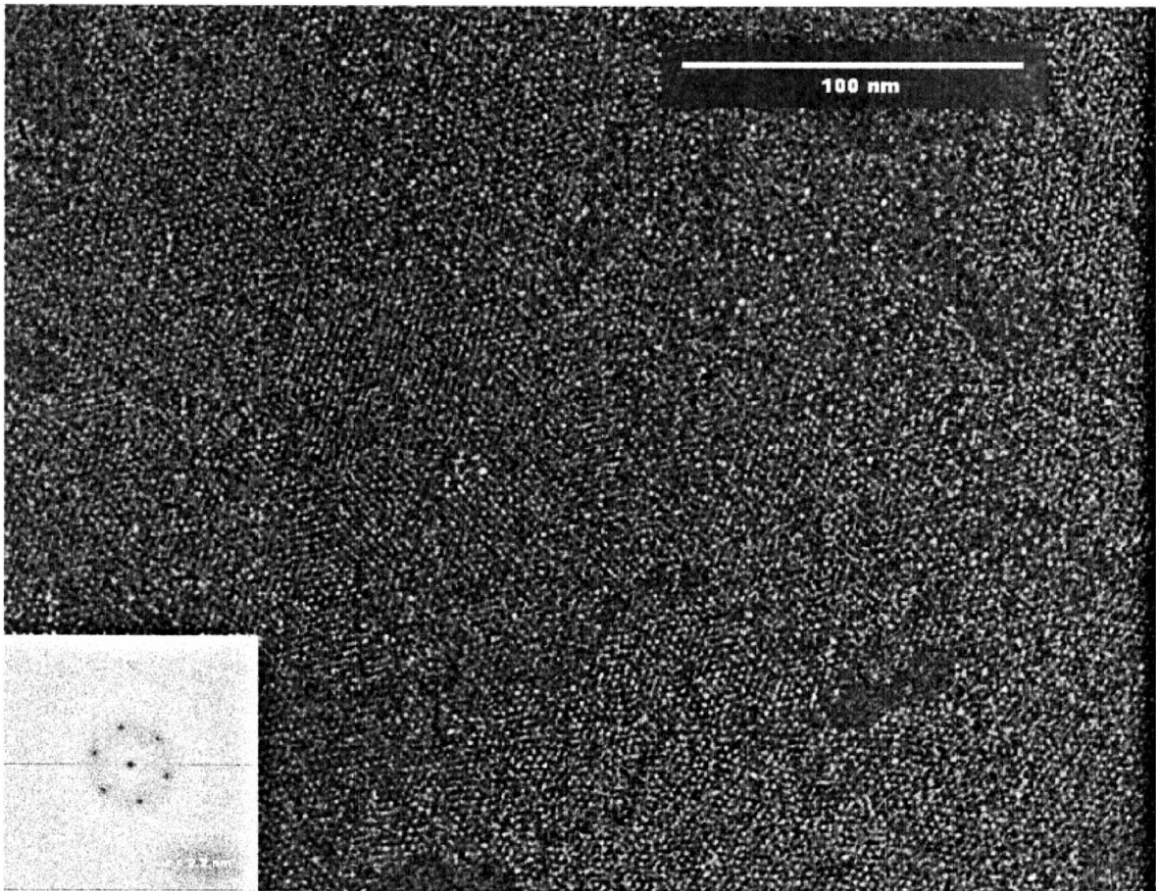
wurden. Bei der Anwendung dieser Theorie auf  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Cluster wird  $f$  nicht berücksichtigt, da die weit reichenden Benzolringe einen größeren Konus bilden, als durch  $f$  beschrieben werden könnte (Abb. 30b). Das Konusvolumen wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$V_e = \frac{\pi \cdot r^2 (R + L)}{3} \quad (10)$$

Alle nötigen Angaben zur Ligandengeometrie sind aus Abbildung 30b abzulesen.  $V_e$  berechnet sich somit zu  $190 \text{ \AA}^3$ . Ob dieser Wert genau so zu interpretieren ist, wie vorher beschrieben wurde, ist nicht bekannt. Heath hat seine Theorie nur mit Thioalkanen entwickelt. Deswegen besteht die Wahrscheinlichkeit, dass die Berechnungsmethode von  $V_e$  nicht direkt auf das Triphenylphosphin übertragen werden kann.

An diese Stelle möchte ich die bisher publizierten Arbeiten auf dem Gebiet der Langmuir-Blodgett Filme aus  $\text{Au}_{55}$ -Clustern auflisten. Die besten Ergebnisse hat Gibson *et al.*<sup>[128]</sup> vorzuweisen. Die Schichten wurden von  $\text{Au}_{55}$ -Clustern aufgebaut, die mit einer Ligandmischung stabilisiert wurden. Die Mischung bestand aus Triphenylphosphin und *p*-*N*-Methylcarboxamidophenylphosphin. Im Durchschnitt besitzt eine *p*-*N*-Methylcarboxamidophenylphosphin Gruppe anstelle der Methylgruppe die Aminopropylgruppe. An die Aminopropylgruppe ist Palmitinsäure gebunden. Der Cluster wird Palmitoyl-Nanogold genannt und von Nanoprobes Inc., Yaphank, NY hergestellt. Die Cluster werden entweder in trockenem Ethanol oder einer Mischung aus 50 Vol. % Methanol und 50 Vol. % 2-Propanol mit der Konzentration von 1 nmol/10 $\mu\text{L}$  und 1 nmol/25 $\mu\text{L}$  gelöst. Die Lösung wurde tropfenweise auf die Wasseroberfläche gespreitet, dabei tauchte ein Drittel der Tropfen unter die Wasseroberfläche, wodurch die quantitative Aufnahme der  $\pi/A$ -Isotherme unmöglich wurde. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels wurden die Cluster zu einer Schicht bis zu einem Enddruck von 35 mN/m komprimiert. Die einmalige Komprimierung und Wartezeit von 2 Stunden führt zur Bildung von maximal 30 nm großen, hexagonal geordneten Bereichen. Bei der Erhöhung auf fünf Komprimierungen und Verlängerung der Wartezeit auf 19,5 Stunden wurden die geordneten Domäne bereits in einer Größe von ca. 150 nm beobachtet. Die Filme werden durch die längere Wartezeit dichter gepackt und möglicherweise besser organisiert. Bei einem Kompressionsdruck von 28 mN/m und einer Wartezeit von 20 Stunden wurde eine

Reduktion der Filmfläche von ca. 33 % beobachtet. Abbildung 31 stellt den während der ersten 6 Stunden dreimal expandierten und wieder komprimierten Film dar.

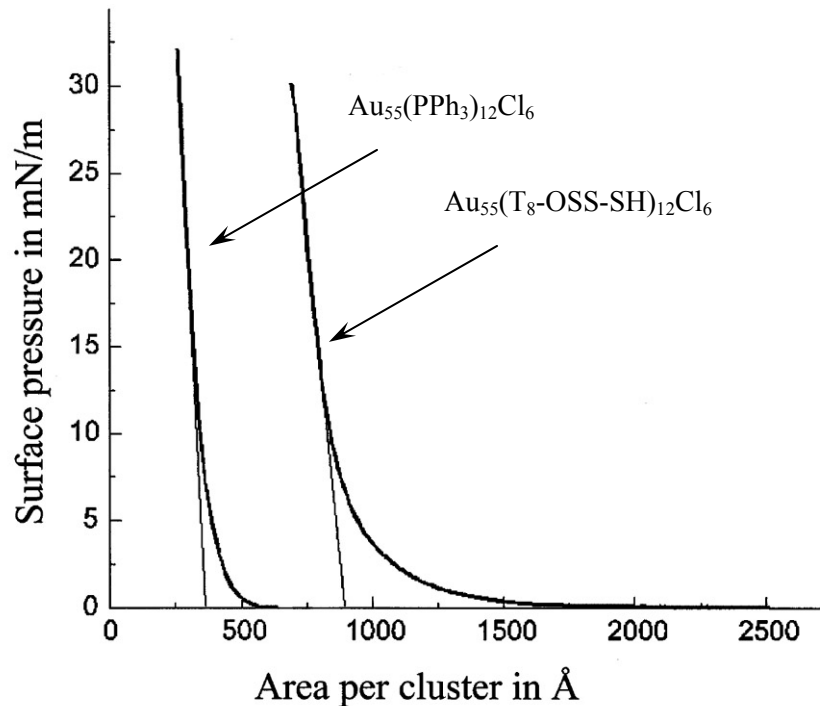


**Abb. 31:** TEM-Aufnahme von einem lokal geordneten Film aus  $Au_{55}$ -Clustern. Die Schicht wurde dreimal innerhalb 6 Stunden komprimiert. Die Größe der Aufnahme beträgt 250x350 nm, der Oberflächendruck 35 mN/m und die Temperatur 23°C.

Nach 12 Stunden Wartezeit wurde die hergestellte Struktur auf ein TEM-Grid durch die Schäffer-Methode übertragen. Laut Artikel wurden in der Schicht geordnete Bereiche in der Größe von 250x350 nm gefunden. In den veröffentlichten TEM-Aufnahmen kann in den Filmen keine weitgehende Ordnung in den Aggregaten von 250x350 nm detektiert werden. Offensichtlich besteht die Schicht aus kleinen, aber geordneten Domänen.

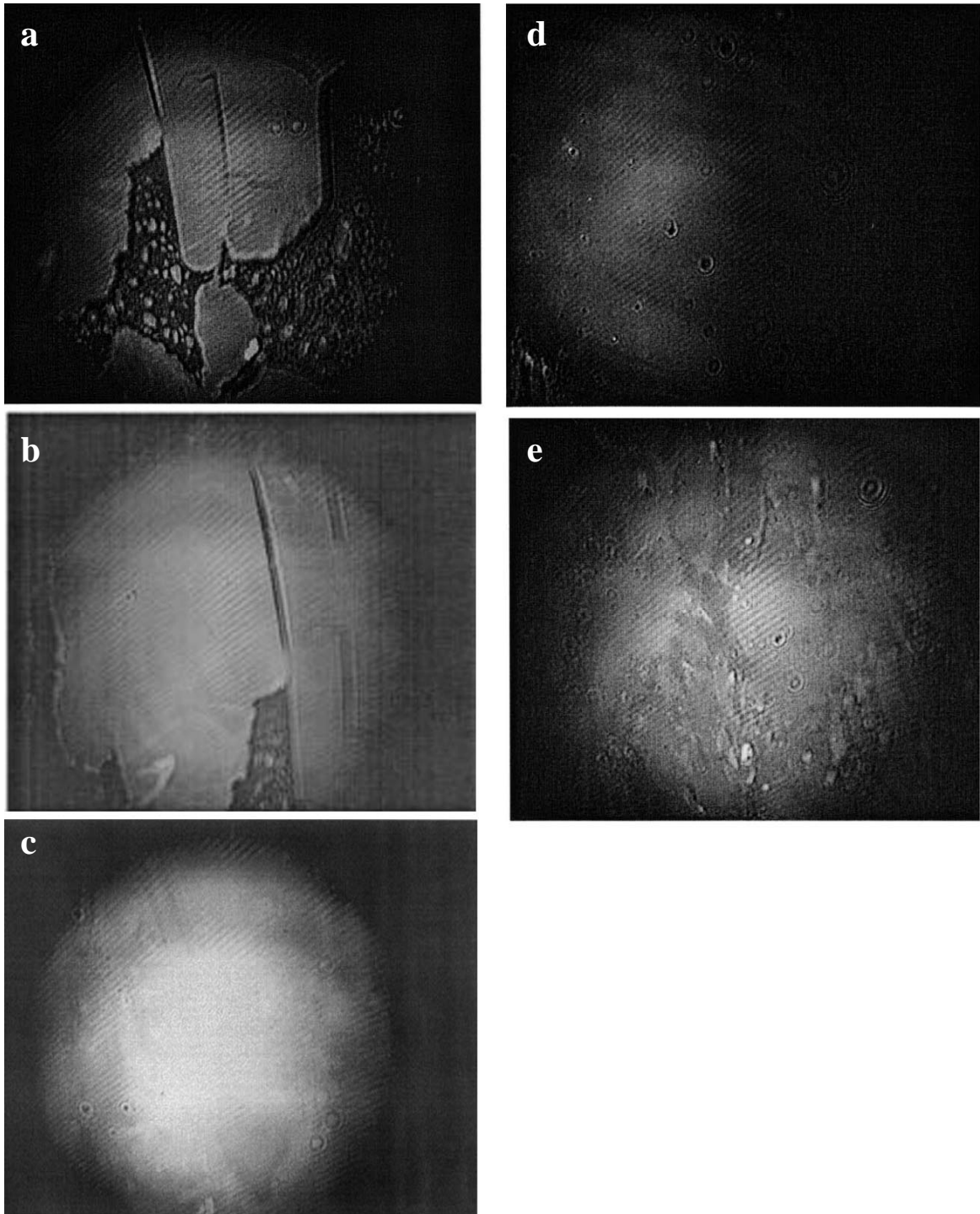
Chi *et al.*<sup>[129, 130]</sup> hat genau mit denselben  $Au_{55}$ -Clustern ( $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  und  $Au_{55}(T_8-OSS-SH)_{12}Cl_6$ ) geforscht. Die Cluster wurden in Dichlormethan mit einer Konzentration von  $10^{-5}$  M/L gelöst und auf der Wasseroberfläche gespreitet. Für die Filmherstellung wurde ein LB-Trog der Firma Nima angewandt. Die Temperatur während der Untersuchungen wurde zwischen 20 und 30°C variiert. Die komprimierten Schichten

wurden bei Oberflächendrücken zwischen 12 und 25 mN/m auf ein festes Substrat übertragen. Die Übertragungsgeschwindigkeit betrug für  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  und  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  1 mm/min bzw. 0,5 mm/min. Während der Komprimierung der Schicht wurde die  $\pi/A$ -Isotherme aufgenommen (Abb.32).



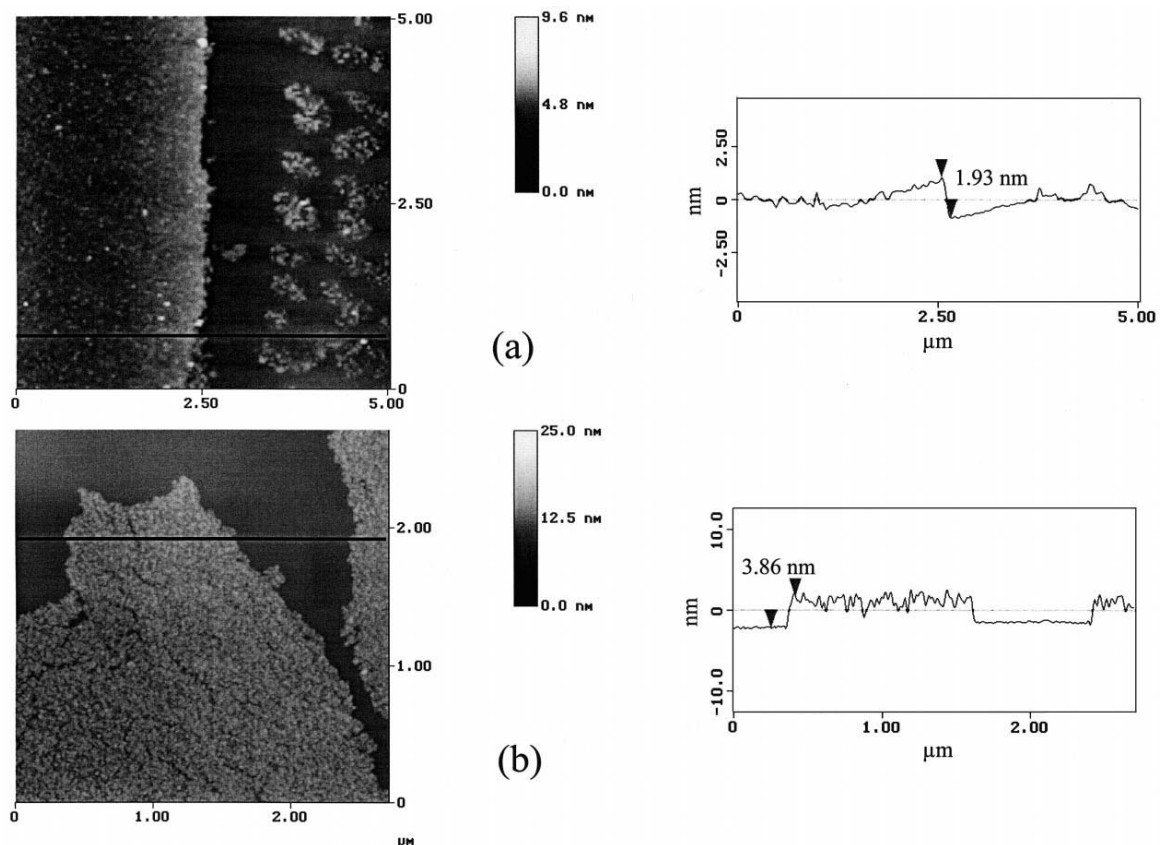
**Abb. 32:** Druck/Fläche Isotherme von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  und  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ .

Wird ein linearer Bereich der festkondensierten Phase auf  $\pi = 0$  extrapoliert, erhält man den Wert der Fläche, die ein Partikel auf der Oberfläche besetzt. Aus diesen Werten lässt sich ein Durchmesser der Teilchen im komprimierten Film berechnen. Nach diesem Vorgang wurde für  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  ein Durchmesser von 2,17 nm und für  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  3,3 nm erhalten. Der berechnete Durchmesser des Triphenylphosphin-Clusters stimmt sehr genau mit dem theoretischen Wert überein. Die tatsächliche Größe des zweiten Clusters beträgt 4,2 nm. Die Differenz der Größen wird laut dem Artikel auf die Bildung von Multischichten und unterschiedliche Orientierung der Cluster zur Wasseroberfläche zurückgeführt. Außer der  $\pi/A$ -Isotherme wurde die Brewster Angle Microscopy (BAM) zur Charakterisierung der Schichten auf dem Wasser angewandt. BAM erlaubt die Visualisierung der Cluster auf der Oberfläche unter Realbedingungen, d.h. die Beobachtung der Entstehung der Schichten in Echtzeit. Dieser Vorgang ist anhand mehrerer BAM-Aufnahmen in Abbildung 33 dargestellt.



**Abb. 33:** BAM-Fotos von Schichten aus (a, b, c)  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  und (d, e)  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  aufgenommen bei einem Oberflächendruck von (a, d)  $\pi = 0$  mN/m nach der Spreitung, (b)  $\pi = 2$  mN/m Beginn der Kompression, (c, e)  $\pi = 25$  mN/m nach vollständiger Kompression.

Die geringe Auflösung der BAM-Technik verhindert das Erkennen separater Cluster oder detaillierter Clusterstrukturen. Der Triphenylphosphin-Cluster bildet direkt nach der Spreitung sichtbare Aggregate. Da in der Publikation die Skalierungen in den BAM-Aufnahmen fehlen, kann die Größe der Domänen nicht ermittelt werden. Zu den Silsesquioxan-Clustern erfolgte keine Angabe bezüglich der Aggregatbildung. Ob sich die Cluster direkt nach der Spreitung in Domänen organisieren, ist nicht bekannt. Die Komprimierung der Cluster führt zur Verdichtung der vorhandenen Strukturen und Organisation von geschlossenen Schichten. Die Aufnahme 33e zeigt besonders deutlich, dass die gebildete Schicht nicht homogen aufgebaut ist. Nach der Komprimierung wurden die Filme auf feste Substrate übertragen und mittels AFM und STM untersucht. Die Abbildung 34 stellt die Ergebnisse dieser Messungen dar.

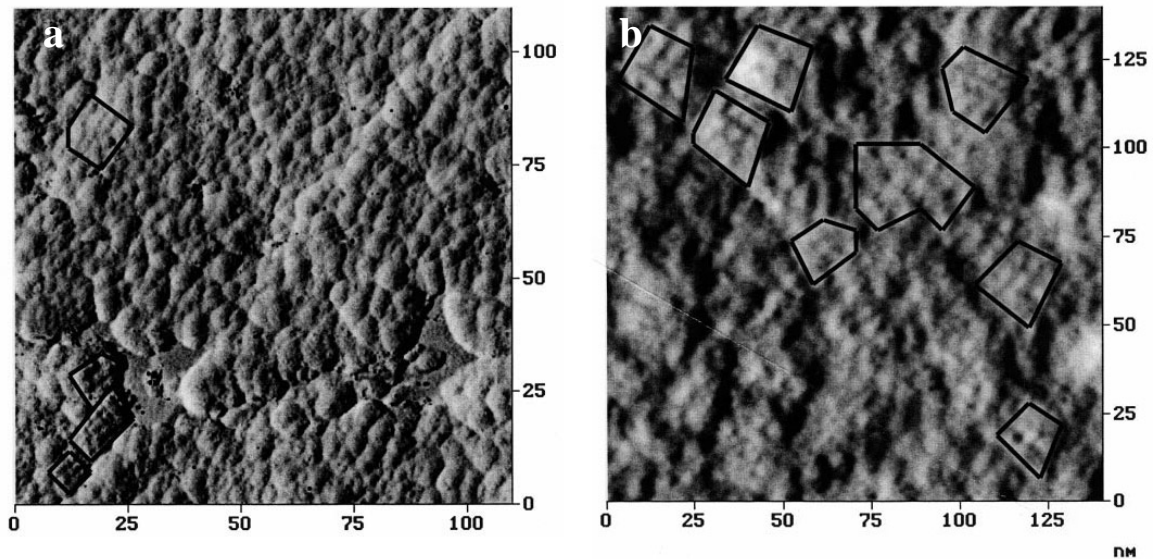


**Abb. 34:** AFM-Aufnahmen eines Films aus (a)  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  (b)  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  mit dazu gehörigen Oberflächenprofilen.

Abbildung 34a stellt die Ansammlung von kleinen Aggregaten dar. Die Höhe bzw. die Dicke der Schichten wurde gemessen. Diese ist kleiner als die tatsächliche Größe des

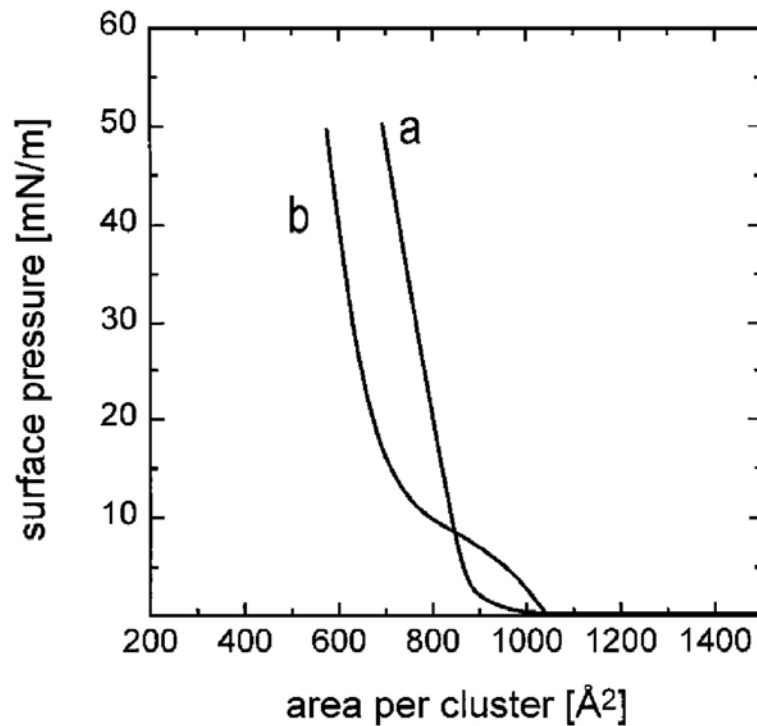


Clusters. Es wurde versucht die einzelnen Cluster aufzulösen. In STM- und AFM-Aufnahmen zeigen sich geordnete Bereiche (Abb. 35).



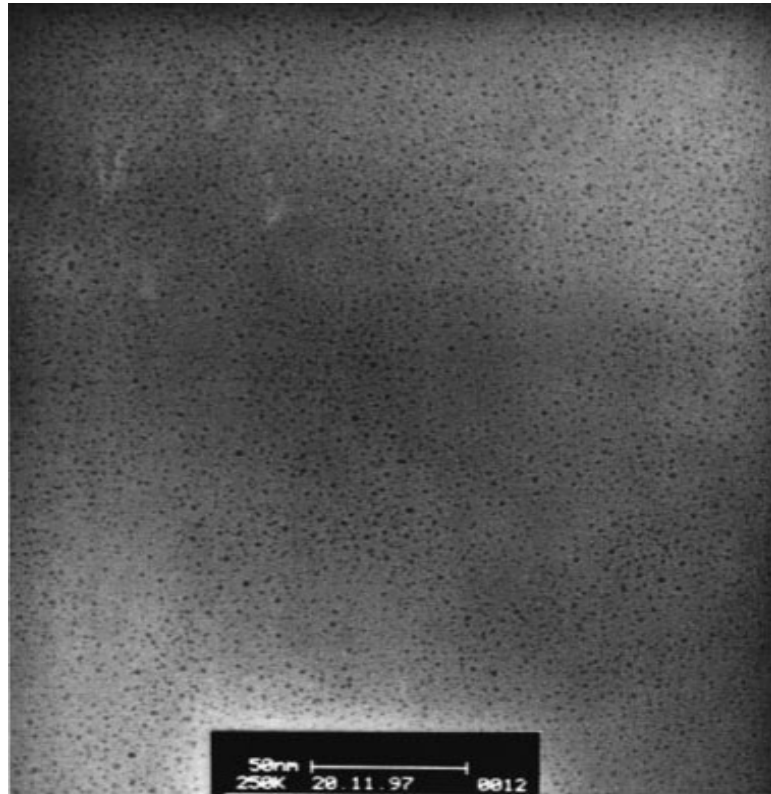
**Abb. 35:** (a) STM-Aufnahme einer Schicht aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  (b) AFM-Aufnahme einer Schicht aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ , gemacht in „attractive regime“. In beiden Fällen sind die geordneten Bereiche schwarz markiert.

Burghard *et al.*<sup>[131, 132]</sup> hat ebenfalls versucht,  $\text{Au}_{55}$ -Cluster zu ordnen. Diese Gruppe setzte auf die Verwendung von Polymeren. Sie haben die Gemische aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  und Polyisobutylmethacrylat im Verhältnis 1:15 und  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  und  $\text{PolC5F}^{[133]}$  im Verhältnis 1:10 hergestellt und anschließend in Dichlormethan gelöst. Die Lösung wurde entweder auf eine reine Wasseroberfläche oder auf eine Subphase aus einer  $10^{-4}$  M/L Cysteaminlösung (2-Aminoethylethiol) gespreitet. Der  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Cluster wurde neben reinem Wasser auf eine Cysteamin-HCl Lösung gespreitet. Alle Untersuchungen wurden bei  $20^\circ\text{C}$  durchgeführt. Die Komprimierungsgeschwindigkeit wurde in keinem der beiden Artikel vermerkt. Die Isothermen von  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  wurden veröffentlicht (Abb. 36). Der Kurvenverlauf stimmt mit der Messungen von Chi *et al.*<sup>[130]</sup> überein. Wenn der Durchmesser der Partikel in einer Schicht aus Isotherme (a) berechnet wird, so kommt man auf 3,4 nm. Der unterschiedliche Verlauf der Kurve (b) wird durch einen Ligandenaustausch erklärt. Da Cysteamin eine Thiolgruppe besitzt, kommt es während der Komprimierung zum Ligandenaustausch. Cysteamin wird an Gold angekoppelt, damit wird der Cluster wasserlöslich und taucht unter die Wasseroberfläche. Die TEM-Untersuchungen haben



**Abb. 36:** Druck/Fläche Isotherme von  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf (a) reinem Wasser und (b) Cysteamin-HCl Lösung

gezeigt, dass  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Cluster in der Anwesenheit von Polymeren in 10-20 nm großen Domänen agglomerieren. Die Cluster in den Domänen sind nicht geordnet und anscheinend durch Polymere voneinander getrennt. Der Ligandenaustausch während der Komprimierung führt bei  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  zu keiner Clusteraggregation. Abbildung 37 präsentiert einen Film aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ , der von einer Cysteamin-HCl Subphase bei einem Oberflächendruck von 15 mN/m auf ein TEM-Grid aufgezogen wurde.



**Abb. 37:** TEM-Aufnahme einer Schicht aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ , übertragen von einer Cysteamin-HCl Subphase. (Oberflächendruck 15 mN/m, Temperatur 20°C).

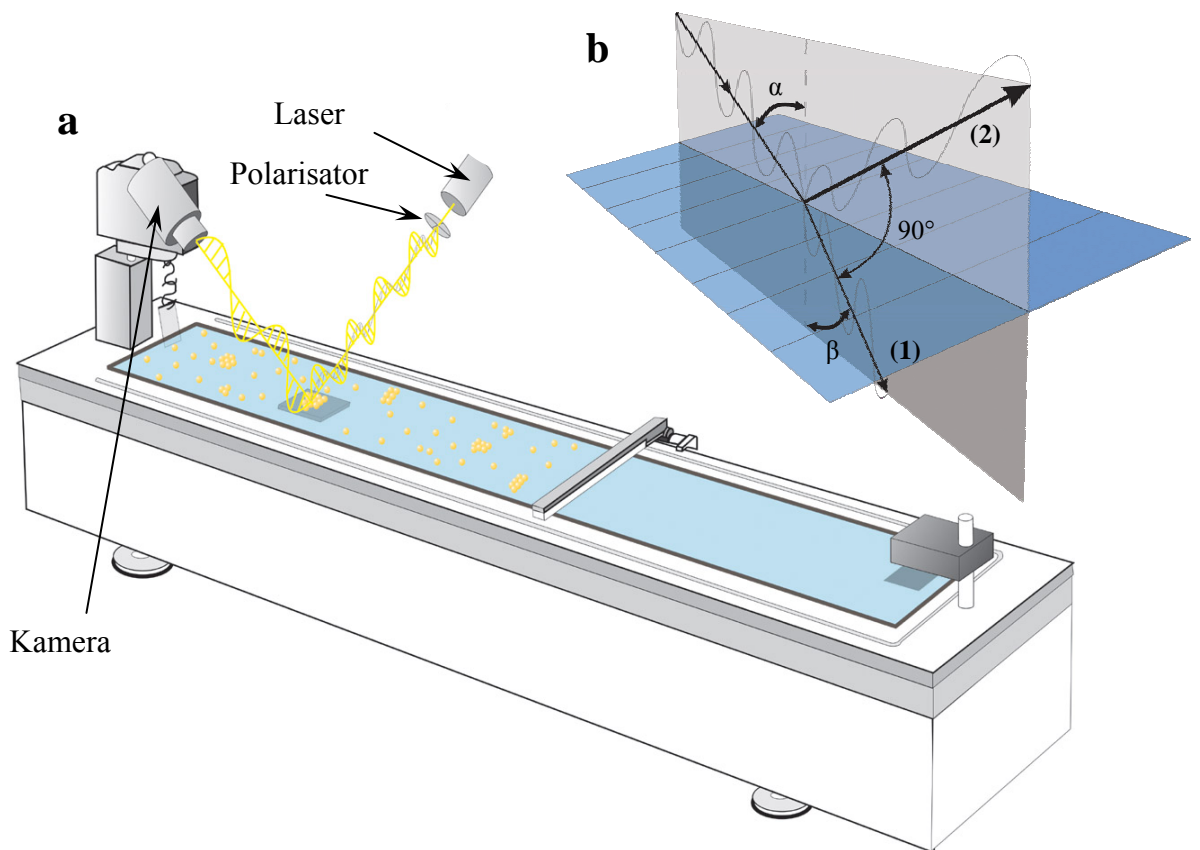
Die vorliegende Arbeit zeigt die ersten Forschungsergebnisse unsere Arbeitsgruppe. Die Monolagen aus  $\text{Au}_{55}$ -Clustern wurden mittels LB-Verfahren hergestellt und intensiv untersucht. Bisher wurde die LB-Technik nur für die Übertragung selbstorganisierter Filme verwendet. Erfolgreich waren bisher Arbeiten von Vidoni<sup>[134]</sup>, bei der während der Übertragung die hexagonal geordnete Schicht in dünne Streifen gerissen wurde (siehe Kapitel über *1D*-Strukturen).

### 3. Methoden zur Charakterisierung von Nanostrukturen

In diesem Kapitel werden die in der vorliegenden Arbeit am meisten angewandten Untersuchungsverfahren zur Charakterisierung ultradünner Schichten aus Goldclustern zusammenfassend erläutert.

#### 3.1. Brewster Angle Microscopy (BAM)

Eine der Methoden, die die Untersuchung von ultradünnen Filmen auf der Wasseroberfläche erlaubt, ist die Brewster Winkel Mikroskopie. Der entscheidende Vorteil der BAM im Vergleich zur Fluoreszenzmikroskopie besteht in der Möglichkeit, ohne Zusatz von Hilfsmitteln bzw. Fluoreszenzstoffen zu arbeiten. Das Hilfsmittel beeinflusst unter Umständen die Ausbildung der Struktur. Abbildung 38 stellt den schematischen Aufbau des Brewster Winkel Mikroskops dar.



**Abb. 38:** (a) Schematische Darstellung des Brewster Winkel Mikroskops. (b) Brechung des Lichts an der Wasseroberfläche.

Die Erklärung des Prinzips der Brewster Winkel Mikroskopie basiert auf den Grenzflächenphänomenen zweier homogener Medien, deren Brechungsindexe  $n_1$  und  $n_2$  seien. Fällt ein linear polarisierter Lichtstrahl aus dem Medium 1 auf die Grenzfläche, so wird ein Teil des Lichts in Medium 2 gebrochen (Abb. 38b, Strahl 1). Ein anderer Teil wird reflektiert (Abb. 38b, Strahl 2). Bei der BAM wird mit  $p$ -polarisiertem Licht gearbeitet. Zu diesem Zweck ist ein  $p$ -Polarisator nach dem Laser eingebaut. Der Zusammenhang zwischen den Winkeln des einfallenden ( $\alpha$ ) und gebrochenen ( $\beta$ ) Lichts lässt sich folgendermaßen ausdrücken:

$$n_1 \cdot \sin \alpha = n_2 \cdot \sin \beta \quad (11)$$

Die schematische Darstellung des Brechungsgesetzes präsentiert Abbildung 38b. Das einfallende  $p$ -polarisierte Licht wird unter einem bestimmten Winkel vollständig in Medium 2 gebrochen. Es entstehen keine Reflektionen. Dieser Winkel wird Brewsterwinkel genannt und beträgt für eine reine Luft/Wasser Grenzfläche genau  $53,1^\circ$ . Wird auf der Oberfläche eine Substanz gespreitet, so ändert sich der Brechungsindex der Wasseroberfläche. Dies verursacht die Reflektionen, die die Morphologie des Films sichtbar machen. Die Intensität der Reflektionen wird beeinflusst durch:

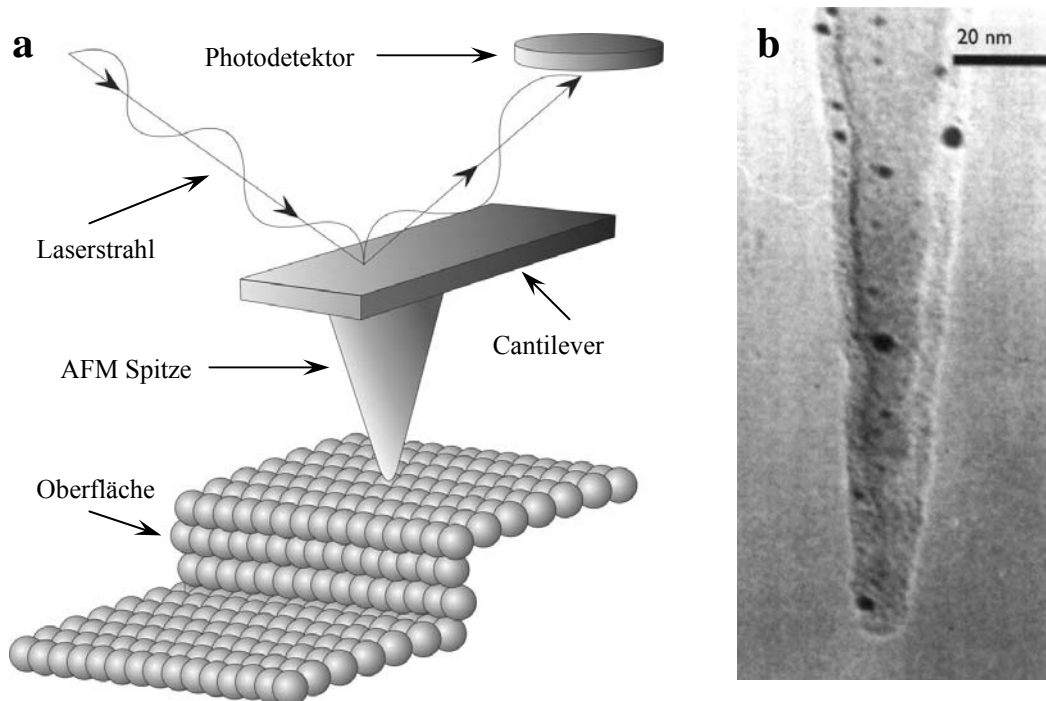
- die Dicke der Grenzphase. Die Veränderung des Brechungsexponenten wird ab einer Dicke des Films von *ca.* 2 nm bemerkbar.
- die Rauigkeit der realen Grenzfläche.
- die Anisotropie der Monoschicht.

Das reflektierte Licht kann durch ein Linsensystem ins Okular gelangen oder direkt durch eine CCD-Kamera aufgenommen werden. Die Aufnahmen können entweder als digitale Fotos oder in Form von Echtzeitfilmen auf einer Videokassette gespeichert werden.

Der optische Teil der BAM ist mit einer Filmwaage gekoppelt. Ähnlich dem LB-Trog ist die Filmwaage temperierbar. Während der Untersuchungen kann die  $\pi/A$ -Isotherme aufgenommen werden. Die  $\pi/A$ -Isotherme erleichtert später die Auswertung der aufgenommenen Bilder.

### 3.2. Atomic Force Microscopy (AFM)

Filme, die auf ein festes, möglichst glattes Substrat übertragen wurden, können mithilfe AFM untersucht werden. Gemäß dem schematischen Aufbau eines AFM in Abbildung 39a wird eine Spitze in Kontakt mit der Oberfläche gebracht.



**Abb. 39:** (a) Schematische Darstellung des Grundprinzips des Atomkraftmikroskops. (b) TEM-Aufnahme einer AFM-Spitze<sup>[104]</sup>.

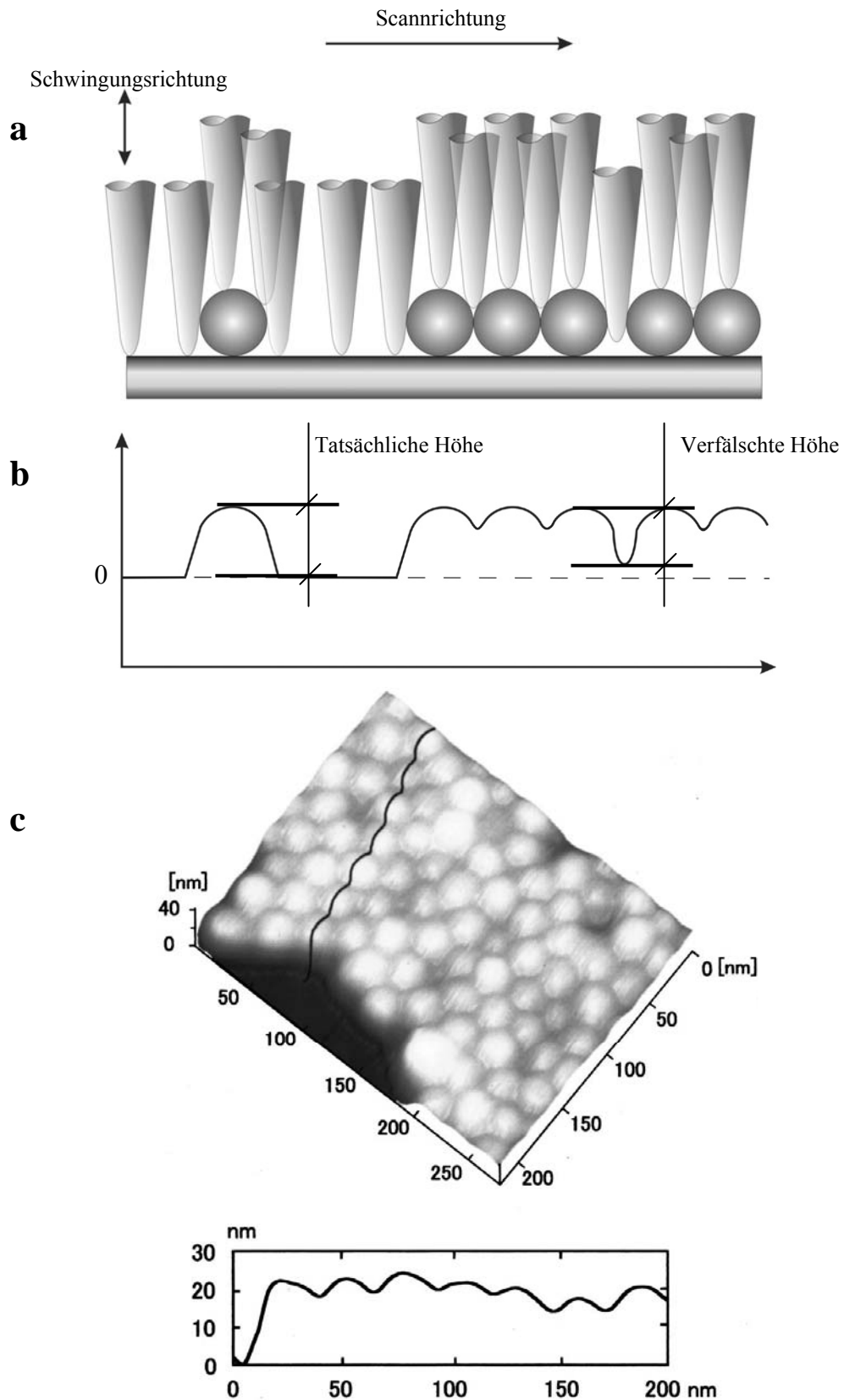
Die Spitze, die am Ende der unteren Seite eines *ca.* 100  $\mu\text{m}$  langen biegsamen Federbalkens (Cantilever) angebracht ist, rastert in mehreren Durchgängen die vorhandene Oberfläche. Die AFM erlaubt uns, im Contact-Mode und Non-Contact-Mode zu arbeiten. Bei einem Contact-Mode befindet sich die Spitze in einem direkten Kontakt mit der Oberfläche. Die Kraft der Spitze wird durch eine nachgeschaltete Servo-Anordnung konstant gehalten. Während die Spitze über die Oberfläche fährt, wird der Cantilever in Abhängigkeit von der Topografie der Probe verbogen. Auf der oberen Seite des Federbalkens, direkt über der Spitze, wird ein Laserstrahl positioniert und auf einen Photodetektor reflektiert. Die Änderung der Cantileverposition bedeutet die Änderung der Reflektionswinkel des Lasers und die Position des auftreffenden Reflektionsstrahls auf dem Detektor. Der Detektor verwandelt alles in Signale, die später zu einem Bild verarbeitet werden. Diese Methode ist nur für relativ glatte und stabile Oberflächen zu empfehlen, da durch große Rauigkeit des Substrates die Spitze zerstört werden kann.

Für weiche und leicht zerstörbare Strukturen ist ein Non-Contact-Mode oder Tapping-Mode geeignet. In diesem Fall wird der Cantilever und damit die Spitze zu Schwingungen angeregt. Mit der Annäherung der Spitze an die Probe kommt es zu einer Abnahme der Schwingungsamplitude. Diese Abnahme wird als bildgebende Größe detektiert. Da bei dieser Methode nicht die Kraft, sondern vielmehr der Kraftgradient gemessen wird, vermindert es die Probenverletzung. Damit eignet sich dieses Verfahren zur Untersuchung der Schichten aus Goldclustern. Ein weiterer Vorteil dieser Methode im Gegensatz zu Scanning Electron Microscopy (SEM) und STM ist, dass keine leitfähigen Substrate vorausgesetzt werden.

Allerdings ist die Auflösung der AFM-Technik durch die Größe bzw. die Geometrie der Spitze begrenzt. Eine Vorstellung über die Geometrie der Spitze liefert die TEM-Aufnahme 39b. Der Öffnungswinkel und die Endbreite der meisten Spitzen beträgt entsprechend *ca.* 15° und 6 nm. Leider führt die relativ große Endbreite der Spitze zu Verfälschungen von feinen Strukturen.

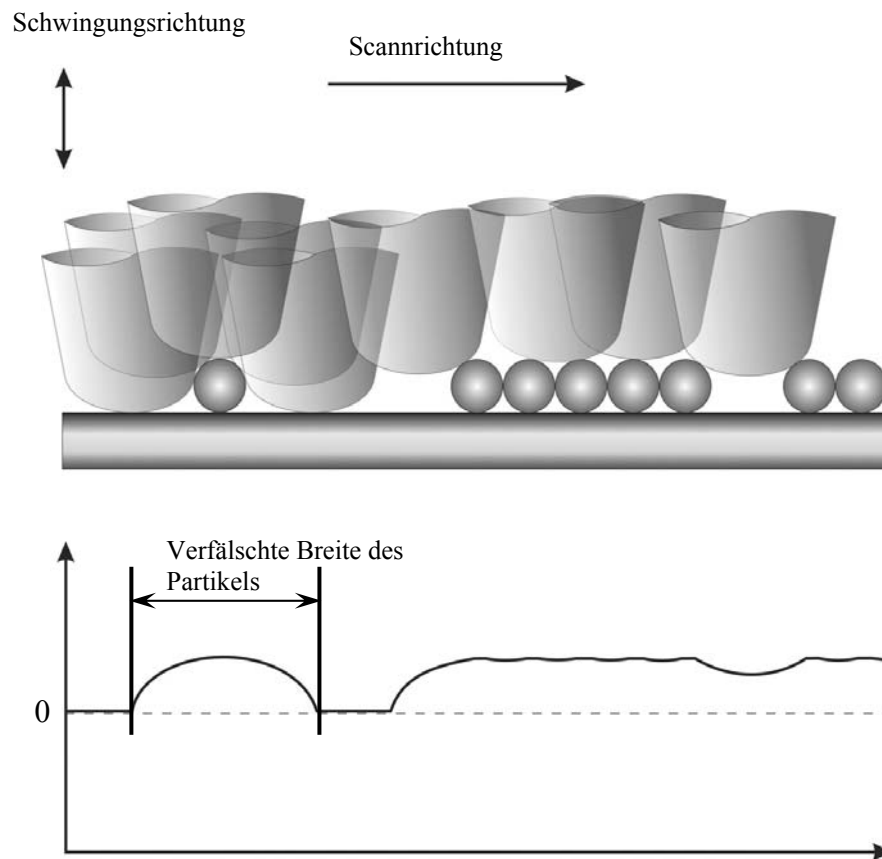
Bei „grob“ strukturierten Oberflächen, deren Bestandteile 2-3 mal größer als die Endbreite der Spitze sind, wird ihre Struktur mit einer guten Auflösung abgebildet. Abbildung 40 zeigt schematisch den Rastervorgang an einer mit Partikeln beschichteten Oberfläche. Die Teilchen sind *ca.* 3 mal größer als das Ende der Spitze. Bei genügend großem Abstand zwischen den Partikeln kann die Dicke des Films präzise erfasst werden. Die laterale Größe der separaten Teilchen wird unwesentlich verfälscht. Wenn der Abstand zwischen den Partikeln kleiner als *ca.* 8 nm ist, erreicht die Spitze den Untergrund nicht mehr (Abb. 40b). Es kann keine korrekte Höhe der Schicht bestimmt werden. Die Auflösung erlaubt das genaue Detektieren der vorhandenen Struktur.

Werden Filme aus 2 nm kleinen Partikeln untersucht, so kommt es zu starken Verfälschungen der Oberflächenstruktur. Abbildung 41 stellt den Rastervorgang an 2 nm kleinen Teilchen dar.



**Abb. 40:** (a) Schematische Darstellung des Rastervorganges auf der Oberfläche, die mit *ca.* 18 nm großen Partikeln bedeckt wurde, (b) Höhenprofil zu (a). (c) Die reale AFM-Messung an Hexadecanthal stabilisierten, *ca.* 20 nm großen Goldpartikeln.<sup>[115]</sup>





**Abb. 41:** Schematische Darstellung des Rastervorganges auf der Oberfläche, die mit *ca.* 2nm kleinen Partikeln bedeckt wurde, mit dazugehörigem Oberflächenprofil.

Laut Abbildung 41 wird die Filmdicke auf freien Stellen oder großflächigen Defekten in der Struktur präzise wiedergegeben. Für die genaue Höhenbestimmung ist es eine Voraussetzung, dass die AFM-Spitze die Oberfläche des Trägers erreichen muss.

Wenn wir eine Schicht zweidimensional betrachten, sollten in dem Film min. 3 Teilchen und im Falle drei Dimensionen min. 7 fehlen, damit die Spitze bis zum Untergrund durchdringen kann. Fehlen weniger als 3 bzw. 7 Partikel, kommt es zu Artefakten auf AFM-Aufnahmen. Abbildung 41 zeigt den Fall einer geschlossenen Schicht mit einer Lücke aus 2 Partikeln. Wegen ihrer zu großen Breite dringt die Spitze nicht durch, sondern bildet eine Vertiefung in ihrer eigenen Form ab. Bei Freistellen, die schmaler als 2 Teilchenbreiten sind, werden die abgebildeten Vertiefungen so klein, dass sie in den Aufnahmen kaum zu erkennen sind. Selbstverständlich ist bei derartiger lateraler Auflösung die Abbildung einzelner Partikel in einem geschlossenen Film nicht möglich. Trotzdem sind die separaten Partikel auf der Oberfläche mit AFM-Technik zu erfassen. Die Teilchen werden zwar in ihrer Größe stark verfälscht, aber gut sichtbar. Die

Breite der abgebildeten Partikel addiert sich aus der eigenen Größe und der Arbeitsbreite der Spitze (Abb. 41). Wenn die Geometrie der Spitze bekannt ist, kann die tatsächliche Breite der Teilchen berechnet werden. Die Höhe der separaten Partikel wird korrekt wiedergegeben. Daraus lässt sich schließen, dass die AFM-Technik nur begrenzt für die Untersuchung der Au<sub>55</sub>-Cluster Schichten geeignet ist. Es ist möglich:

- die Dicke der Filme mit sehr guter Genauigkeit zu bestimmen,
- das Filmverhalten bei der Komprimierung und nach der Komprimierung zu untersuchen.

Allerdings erlaubt eine zu breite Spitze keine Aufschlüsse über die Anordnung der Cluster.

### **3.3. Transmissions Elektronen Mikroskop (TEM)**

Eine der wenigen Methoden, die es ermöglicht, einzelne Cluster und sogar einzelne Atome zu sehen, ist das TEM. Damit werden Objekte bis zu 15 millionenfach vergrößert. Das wird durch die Verwendung von Elektronen anstelle von Photonen erreicht. Der prinzipielle Aufbau des TEMs entspricht dem eines Lichtmikroskops. Als Linsen werden magnetische oder elektrische „Linsen“ verwendet. Neben dem großen Vorteil, Atome sichtbar zu machen, hat das TEM auch einige Nachteile. Elektronenmikroskope benötigen ein Vakuum, um die erforderliche mittlere freie Weglänge der Elektronen zu gewährleisten. Ähnlich der Lichtmikroskopie, wo das Licht die Probe durchdringt, sollten beim TEM die Proben ausreichend dünn für den Elektronenstrahl sein. Wenn Metalle untersucht werden, werden Dünnschliffe angefertigt. Diese Methode ist sehr aufwendig und kann nicht für beliebige Proben ohne Schädigung durchgeführt werden. Die Elektronenstrahlen zerstören sehr leicht Proben mit organischen Objekten.

Für Goldcluster werden als Träger spezielle TEM-Grids verwendet. Das Grid stellt ein feinmaschiges Kupfernetz dar, welches mit einer dünnen, elektronendurchlässigen Schicht aus Kohlenstoff oder Siliziumoxid beschichtet ist.

### **3.4. Oberflächenpotential**

In Analogie zur Aufnahme der  $\pi/A$ -Isothermen kann während der Komprimierung das Filmpotential bzw. Oberflächenpotential gemessen werden. Die Potentialänderung wird in Form der  $\Delta V/A$ -Isotherme dargestellt. Als Ursachen für die Entstehung des Filmpotentials gelten permanente Dipolmomente und permanente elektrische Ladungen

der Moleküle. Die absoluten Messungen des Oberflächenpotentials sind unmöglich, da nur eine relative Potentialänderung  $\Delta V$  zwischen der reinen Wasseroberfläche und der monofilmbedeckten Fläche aufgezeichnet werden kann. Dazu gehört das Potential der Elektrode/Subphase-, der Subphase/Luft- und der Luft/Elektrode-Grenzfläche. Bei einem Monofilm auf der Subphase wird das Grenzflächenpotential der Subphase/Film- und der Film/Luft-Grenzfläche hinzugerechnet. Für Tenside existiert eine Beeinflussung des Potentials durch die Orientierung der hydrophoben Ketten, Kopfgruppen sowie durch die Änderung der Hydratisierung der Kopfgruppen und die Domänenbildung. Alle diese Vorgänge sind nicht separat messbar. Dies zeigt zugleich die Begrenzungen der Auswertungsmöglichkeit von Filmpotentialmessungen. Zusätzlich unterliegen die Oberflächenpotentiale stark den äußeren Bedingungen wie pH-Wert der Subphase, Temperatur, Moleküldichte an der Grenzfläche und Verunreinigungen.

Das Einzelpotential, auch inneres elektrisches Potential  $\zeta$  genannt, setzt sich aus zwei Parametern zusammen:

$$\zeta = \psi + \chi \quad (12)$$

Der Ladungsanteil  $\psi$  lässt sich auf Überschussladungen zurückführen. Der Dipolanteil  $\chi$  entsteht durch ausgerichtete, permanente Dipole und kann in der Bulkphase nicht gemessen werden. Deswegen werden Zweiphasensysteme aufgebaut. Das Potential  $\zeta$  wird durch die Arbeit definiert, welche erforderlich ist, um eine Einheitsladung aus unendlicher Entfernung in das Innere der Phase zu bringen.

Allgemein wird das Oberflächenpotential durch die kleinste Menge der Energie bestimmt, die verbraucht werden soll, um ein Elektron von einer leitenden Oberfläche in der unmittelbaren Nähe der Elektrode mit der kinetische Energie gleich Null zu bringen. Quantitativ kann die Filmpotentialänderung durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta V = \frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon} n \bar{\mu} \quad (13)$$

$\varepsilon_0$  – Dielektrizitätskonstante des Vakuums

$\varepsilon$  – Lokale Dielektrizitätskonstante

$n$  – Moleküldichte

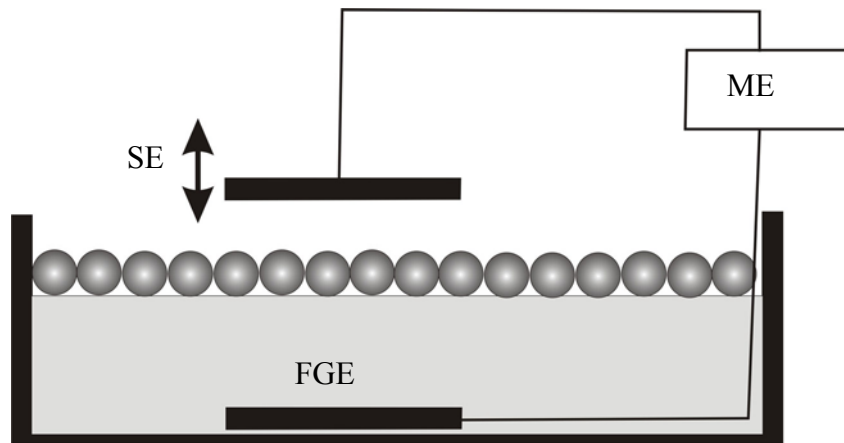
$\bar{\mu}$  – Normalkomponente des Dipolmoments pro Molekül

Da man weder  $\varepsilon$  noch  $\overline{\mu}$  direkt und getrennt messen kann, definiert man das effektive Dipolmoment  $\mu$ , welches sich wie folgt darstellt:

$$\mu = \frac{\overline{\mu}}{\varepsilon} \quad (14)$$

Das effektive Dipolmoment berücksichtigt durch  $\varepsilon$  die molekulare Umgebung der untersuchten Filme. Dieses effektive Dipolmoment wird durch Messen des Oberflächenpotentials bestimmt.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Filmpotential mithilfe der Schwingkondensatormethode gemessen (Abb. 42).



**Abb. 42:** Schematische Darstellung der Schwingkondensatormethode. SE – Schwingende Elektrode, FGE – Feste Gegenelektrode, ME – Messelektronik mit der Kompensationsschaltung.

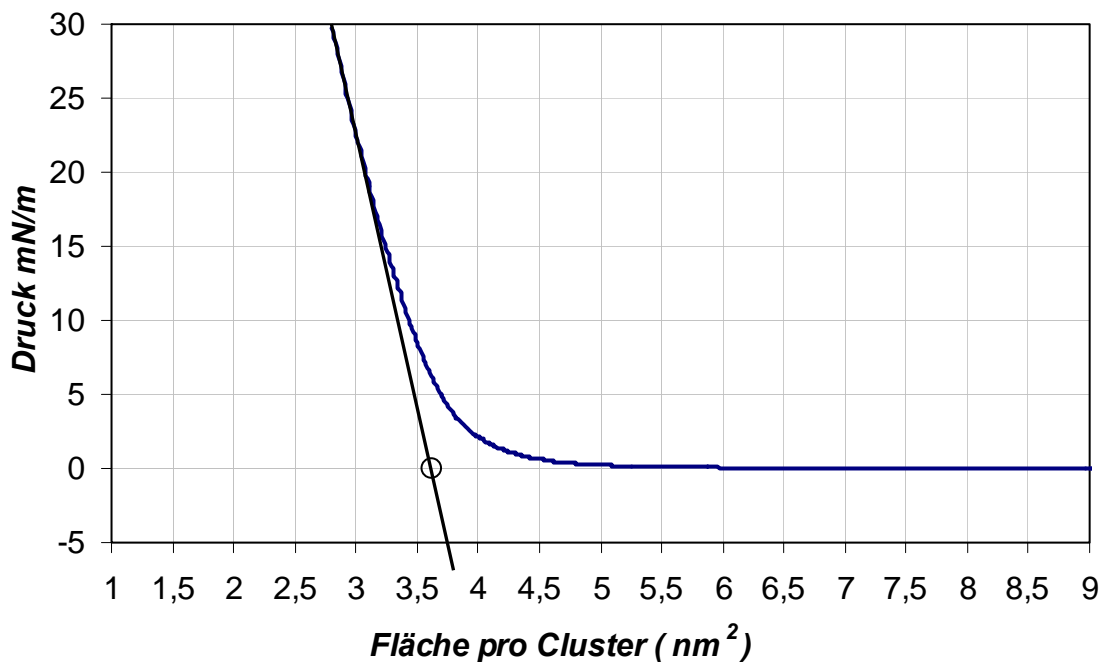
In einem Abstand von ca. 1,5 mm über dem Film befindet sich die schwingende Elektrode. Die Schwingungsfrequenz beträgt ca. 300 Hz. Die schwingende Kondensatorplatte hat einen Durchmesser von 10 mm, wodurch ein homogenes Feld zwischen zwei Elektroden gewährleistet ist. Die zweite Elektrode, deren Länge und Breite entsprechend 50 mm und 30 mm sind, liegt unbeweglich in Wasser. Durch die Schwingung der Elektrode in einem elektrischen Feld der Grenzfläche wird im Kondensator ein Strom induziert. Dieser wird durch eine Regelelektronik umgewandelt und als Gegenspannung auf die Elektrode in die Subphase geleitet. Damit wird der Raum zwischen den Elektroden feldlos. Die Spannung zwischen den Kondensatorplatten dient als Messsignal. Die Empfindlichkeit der Potentialmessung ist mit etwa  $\pm 1$  mV abzuschätzen.

## 4. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

### 4.1. Untersuchungen mittels $\pi/A$ -Isotherme

#### 4.1.1. $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

Die Langmuir-Blodgett Technik erlaubt die Aufnahme der Druck/Fläche Isotherme während des Komprimierungsvorganges. Abbildung 43 stellt eine dieser Isothermen dar.



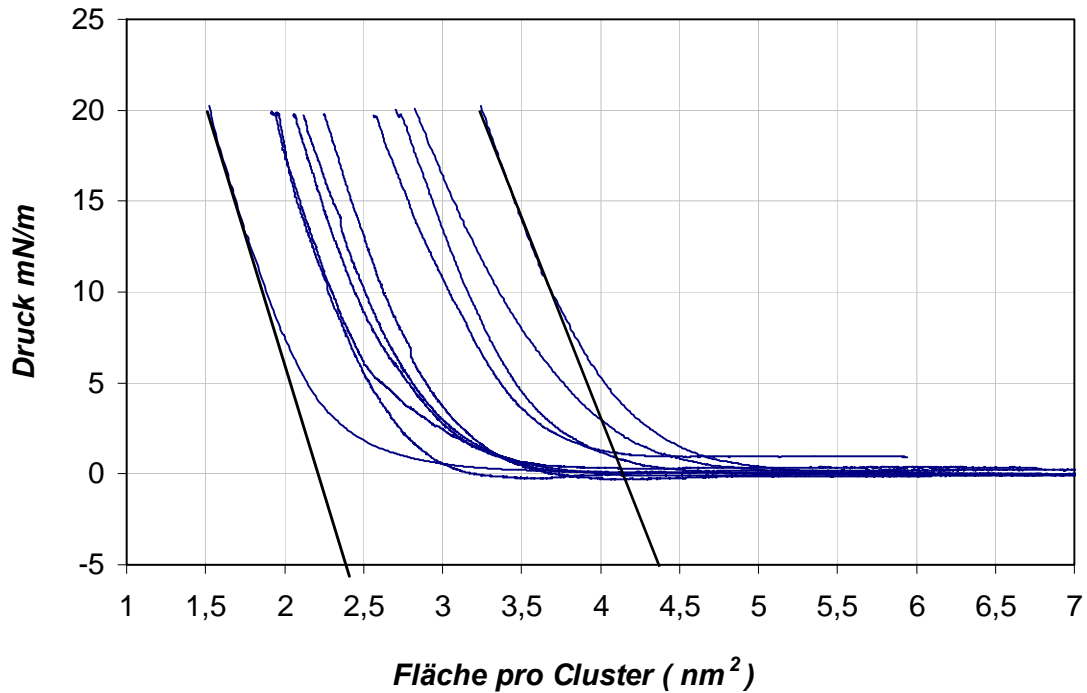
**Abb. 43:**  $\pi/A$ -Isotherme von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ .

Die Cluster wurden in Dichlormethan gelöst und vorsichtig auf eine  $20^\circ\text{C}$  temperierte Wasseroberfläche gespreitet. Da die Cluster in Dichlormethan instabil sind und zur Bildung von Kolloiden neigen, wurde die Clusterlösung wenige Minuten vor der Spreitung frisch angefertigt. Die Aufbringung der Lösung erfolgte tropfenweise mit einer Spritze. Die Konzentration der Stammlösung betrug  $10^{-5} \text{ M}$ . Nach einer Wartezeit von ca. 5 min bzw. nach der Verdampfung des Lösungsmittels wurden die Cluster mit einer Geschwindigkeit der Schubbarriere von  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$  zu einem Film komprimiert. Der Oberflächendruck liegt am Anfang der Komprimierung bei  $0 \text{ mN/m}$ , was sich in der Isotherme widerspiegelt. Der Druck bleibt bis zu dem Zeitpunkt konstant, an dem die zur Verfügung stehende Oberfläche auf  $5 \text{ nm}^2$  pro Cluster reduziert wurde. Der flach

verlaufende Bereich könnte entweder den gasanalogen Zustand oder eine heterogene Phase aus LE und LC1 Filmen repräsentieren (siehe das Kapitel 2.3.2.1). Die Isotherme erlaubt keine genaueren Aufschlüsse über die Struktur der Schichten. Eine weitere Komprimierung wird von einem kontinuierlich steigenden Oberflächendruck begleitet. Bei einem Druck von 30 mN/m wurde die Barriere gestoppt, da sich auf der Wasseroberfläche Multischichten bildeten. Dieser Vorgang zeichnet sich durch braune Streifen auf der Wasseroberfläche aus.

Laut Isotherme kann die Schicht nach  $\pi = 15$  mN/m als fest-kondensierter Film betrachtet werden. Bei der Annahme, dass nach der vollständigen Komprimierung des Films die Cluster dicht gepackt und keine Fehlstellen in der hergestellten Schicht vorhanden sind, wird durch das Anlegen einer Tangente an den obersten Bereich der  $\pi/A$ -Isotherme die Fläche ermittelt, welche ein Cluster in einer Schicht besetzt. Für die in der Abbildung 43 dargestellte Isotherme liegt dieser Wert bei  $3,6 \text{ nm}^2$ . Es entspricht einem Durchmesser der Partikel von 2,1 nm. Der theoretisch berechnete Wert beträgt für  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  ebenfalls 2,1 nm. Derartig gute Übereinstimmung bedeutet für freiwillig spreitende Substanzen, dass auf der Oberfläche ein geschlossener Film gebildet wurde. Die Cluster spreiten nicht auf Wasser, deswegen kann diese Aussage für Goldpartikel nicht uneingeschränkt angenommen werden. Ob es sich um geschlossene und gegebenenfalls geordnete Schichten handelt, werden weitere Untersuchungen zeigen.

Während der Arbeit wurde eine Vielzahl von Isothermen von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  gemessen. Das breite Spektrum der unterschiedlichen Verläufe der Isothermen stellt Abbildung 44 dar. Alle Schichten wurden bei gleichen Bedingungen angefertigt, d.h. die Temperatur an der Wasseroberfläche betrug  $20^\circ\text{C}$  (Raumtemperatur), die Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$  und die Konzentration der Stammlösung  $10^{-5} \text{ M}$ . Die Filme wurden nur bis 20 mN/m komprimiert, um die Entstehung der Multischichten zu vermeiden. Obwohl die Form der Kurven sehr dem Verlauf der Isotherme aus der Abbildung 43 ähnelt, unterliegen die Isothermen großen Schwankungen im Komprimierungsgrad. Da die Schichten unter denselben Bedingungen hergestellt wurden, deuten die Unterschiede in den Isothermen auf heterogene Struktur der Schichten hin. Dies ist bei nicht freiwillig spreitenden Substanzen nicht ungewöhnlich. Wird aus den Isothermen ein Durchmesser der Teilchen im komprimierten Film errechnet, werden Werte von 1,67 nm (Platzbedarf von  $2,2 \text{ nm}^2$ ) bis 2,3 nm (Platzbedarf von  $4,15 \text{ nm}^2$ ) erhalten. Die Unterschiede werden noch deutlicher, wenn die am Ende der Kompression zur Verfügung stehende Oberfläche betrachtet wird.

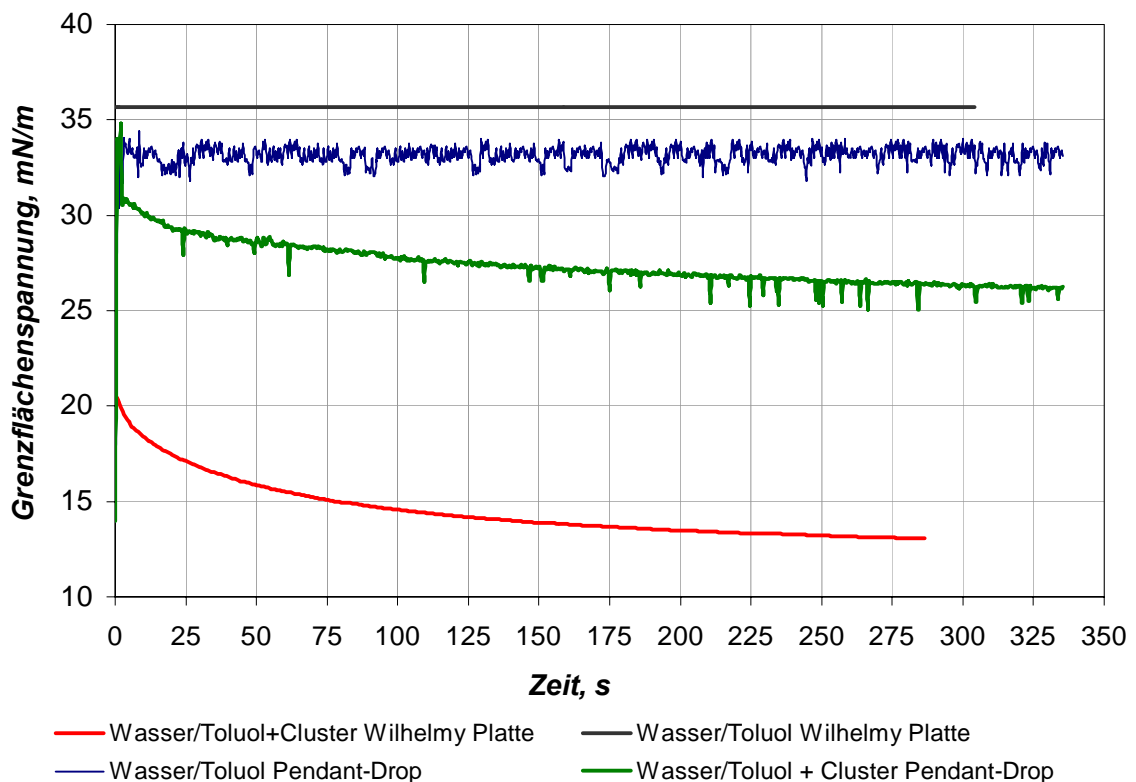


**Abb. 44:** Zehn  $\pi/A$ -Isothermen von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

In einem Fall beträgt sie nur  $1,5 \text{ nm}^2$  in einem anderen *ca.*  $3,3 \text{ nm}^2$  pro Cluster. Um einen Oberflächendruck von  $20 \text{ mN/m}$  zu erreichen, sollte die andere Schicht somit mehr als doppelt so stark als die erste komprimiert werden.

Die Isothermen in Abbildung 44 unterscheiden sich nicht nur durch den Verlauf, sondern auch im Oberflächendruck der Schichten vor der Komprimierung. Die Differenz der Oberflächendrücke liegt im Bereich von  $0$  bis  $1,5 \text{ mN/m}$ . Es handelt sich nicht um ein Überfüllen der Trogfläche, da die Isotherme in der erste Phase der Kompression gerade verläuft. Der Druck vor der Komprimierung wird durch die Anwesenheit von überdurchschnittlich vielen Partikeln neben der Messeinheit erklärt. Goldteilchen reduzieren die Oberflächenspannung des Wassers, was folglich zur Verfälschung der Messwerte führt. Die Menge der gespreiteten Cluster ist zu gering, um großflächig einen Oberflächendruck von  $1,5 \text{ mN/m}$  zu erzeugen. Die lokale Ansammlung der Cluster neben der Wilhelmy-Platte ist möglich, da die Cluster selbstständig nicht spreiten. Die Oberflächenaktivität der Cluster wurde mittels Untersuchungen der Grenzflächenspannung des Systems Wasser/Toluol nachgewiesen. Dabei wurden die Messungen der Grenzflächenspannung eines reinen Wasser/Toluol Systems und des Systems „Wasser/Toluol plus Cluster“ vorgenommen. Um die äußeren Einflüsse zu reduzieren und die

Genauigkeit der Ergebnisse zu erhöhen, wurden die Untersuchungen mit zwei verschiedenen Methoden durchgeführt. Als erste kam die Wilhelmy Methode mit einer Platte aus Platin zum Einsatz, als zweite Methode wurde die Pendant-Drop Methode (Optisches Konturenanalysegerät OCA 20) angewandt. Alle Versuche wurden bei 20°C durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der Abbildung 45 zusammengefasst.



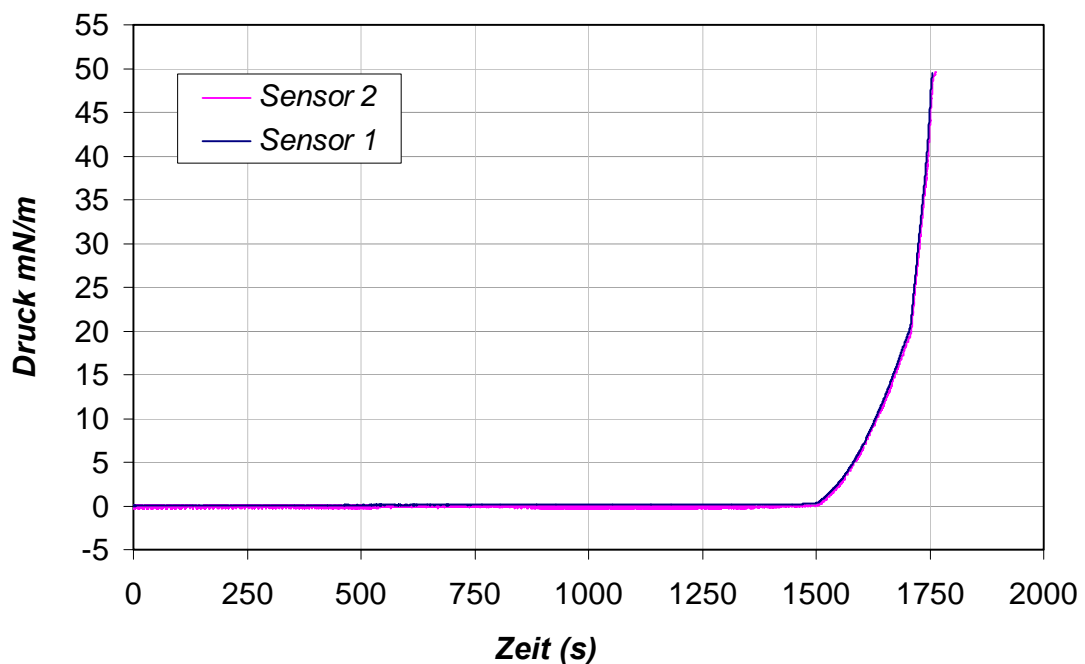
**Abb. 45:** Grenzflächenspannung von Wasser/Toluol-Systemen mit und ohne Cluster, gemessen bei 20°C mithilfe der Wilhelmy-Platte und Pendant-Drop Methode.

Die Grenzflächenspannung des reinen Wasser/Toluol-Systems stimmt gut mit dem theoretischen Wert von 35 mN/m überein. Während der Versuche bleibt die Spannung wie erwartet konstant. Die Aussetzer in den Kurven, die mithilfe der Pendant-Drop Methode gemessen wurden, sind auf äußere Vibrationen zurückzuführen. Dieses Verfahren ist sehr anfällig für diese Art von Störungen. Die Auswirkungen von Clustern auf die Grenzflächenspannung wurden durch die Zugabe der Partikel in Toluol ermittelt. Es wurde eine  $10^{-5}$  M Lösung angefertigt. Die Differenz der gemessenen Spannungen des „Wasser/Toluol plus Cluster“-Systems beläuft sich auf ca. 10 mN/m. Die Unterschiede könnten methodenbedingt sein. Im Fall der Wilhelmy-Methode können die Cluster mit



der Platinplatte wechselwirken, was eine Verfälschung der Ergebnisse zufolge haben kann. Die Pendant-Drop Methode macht sich die Krümmung der Grenzfläche zunutze und braucht keine zusätzliche Einheiten, die das Gleichgewicht stören können. Beide Methoden zeigen ein wichtigen Trend: die Reduzierung der Grenzflächenspannung mit der Zeit. Die Cluster diffundieren aus der Toluollösung in die Grenzfläche und verringern die Spannung.

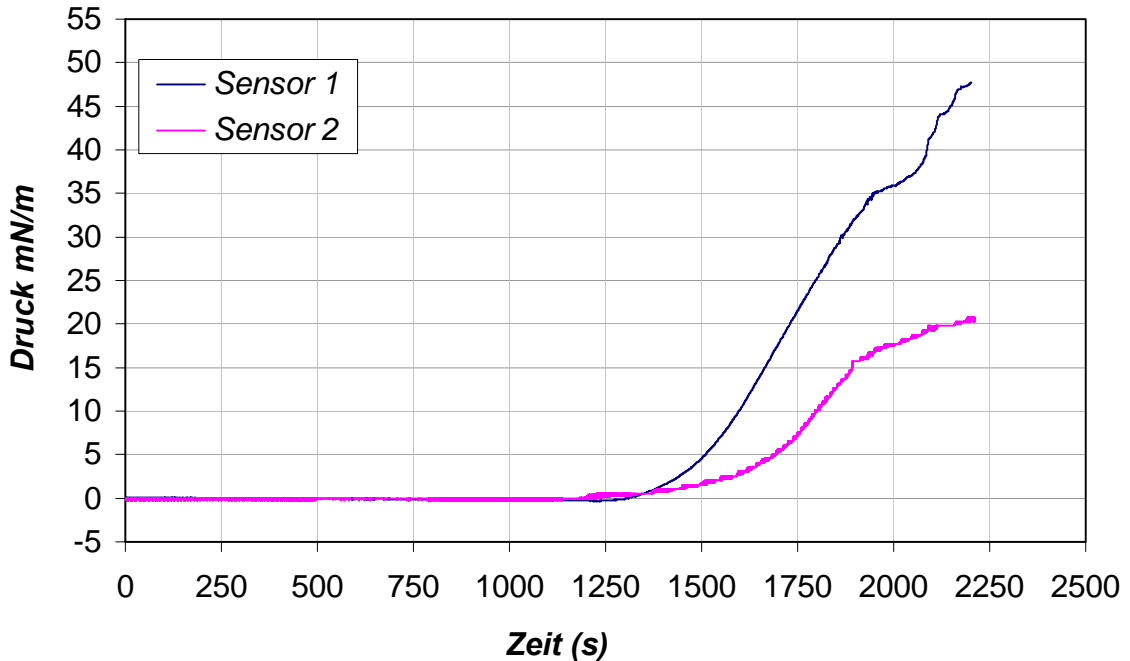
Bei weiteren Forschungen wurde während der Komprimierung der Oberflächendruck an zwei Stellen durch zwei absolut identische Drucksensoren gleichzeitig gemessen. Der zweite Oberflächensensor stand symmetrisch zum ersten und ebenfalls parallel zur Schubbarriere (siehe das Kapitel 2.3.2.1, Abb. 17). Um die Genauigkeit und die Abgestimmtheit der beiden Messeinheiten zu überprüfen, wurde eine gut spreitende Substanz (Stearinsäure) auf die Wasseroberfläche aufgebracht. Die Säure wurde mit einer Geschwindigkeit von  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$  komprimiert. Die Isothermen stellt die Abbildung 46 dar.



**Abb. 46:** Zwei parallel aufgenommenen  $\pi/A$ -Isothermen von Stearinsäure (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Die beiden Isothermen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung. Leider ist die Gegenüberstellung der Isothermen nur gegen die Zeitachse möglich, da der zweite Drucksensor eine für den LB-Trog Nima 611 unpassende Anschlussstelle besitzt. Die Daten der zweiten Messeinheit wurden über externe Anlage aufgenommen.

Es wurde versucht die Schicht aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  so stark zu komprimieren, bis ein Kollaps in der Isotherme sichtbar wird. Wie im Versuch mit Stearinsäure wurden gleichzeitig zwei Isothermen aufgenommen (Abb. 47).

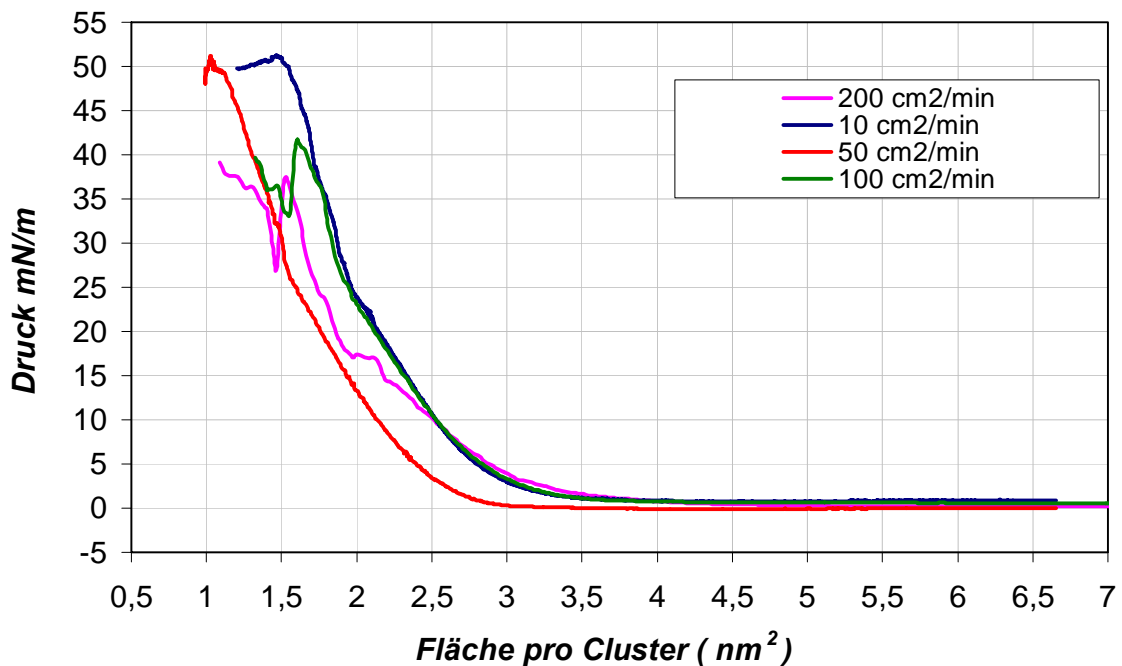


**Abb. 47:** Zwei parallel aufgenommene  $\pi/A$ -Isothermen vom  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Film (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Der Film wurde mit einer Komprimierungsgeschwindigkeit von  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$  hergestellt. Wie die Abbildung 47 deutlich zu erkennen gibt, ist die Schicht sehr heterogen aufgebaut. Dies ist der Grund warum die Isothermen einer Schicht, die nur an verschiedenen Stellen aufgenommen wurden, sich in solchem Maße unterscheiden. Auf den Isothermen ist trotz maximaler Komprimierung kein Kollaps bemerkbar. Gemäß der Isotherme des Sensors 1 wurde die Multischichtbildung bereits bei einem Oberflächen- druck von  $32 \text{ mN/m}$  beobachtet. Allerdings wurde dieser Vorgang in der Isotherme nicht wiedergegeben. Nach dem sichtbaren Erreichen des Filmkollapses bei  $32 \text{ mN/m}$  wurde die Multischicht komprimiert. Die Komprimierung von polymolekularen Filmen ist sogar bei freiwillig spreitenden Substanzen nicht reproduzierbar, deswegen können die gewonnene Daten als irrelevant betrachtet werden. Als weiteren Beweis für den heterogenen Aufbau der Schichten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  gelten die Schwankungen der Messwerte von Experimenten unter Anwendung von zwei Messeinheiten. Der gerade dargestellte Versuch wurde wiederholt. Die daraus resultierenden Isothermen sind im Anhang (Anhang, Abb. 1) zu finden. Die Differenzen zwischen den Isothermen sind nicht

so ausgeprägt wie beim ersten Versuch. Im Gegensatz zum ersten Versuch unterscheiden sich die Oberflächendrücke vor der Komprimierung, um es noch einmal zu betonen, die vom selben Film gemessen wurden. Der erste Sensor detektiert 1 mN/m, der zweite hingegen 0 mN/m. Die Plateaus, die bei Drücken von 47 mN/m und 50 mN/m zu erkennen sind, sind nicht auf den Filmkollaps zurückzuführen, sondern auf das Überlaufen des Wassers über die Einfassung des Trogs. Anscheinend war der Oberflächendruck so groß, dass der Wassermeniskus sich verschob. Wie im ersten Versuch wurde die Multischichtbildung von den Drucksensoren nicht detektiert. Dieses Mal wurde der sichtbare Filmkollaps bereits bei ca. 25 mN/m beobachtet.

In weiteren Experimenten wurde der Einfluss der Komprimierungsgeschwindigkeit erforscht. Zusätzlich zu einer Geschwindigkeit von 10 cm<sup>2</sup>/min wurden die Filme mit einer Geschwindigkeit von 50, 100 und 200 cm<sup>2</sup>/min komprimiert. Die Zusammenfassung dieser Untersuchungen präsentiert Abbildung 48.



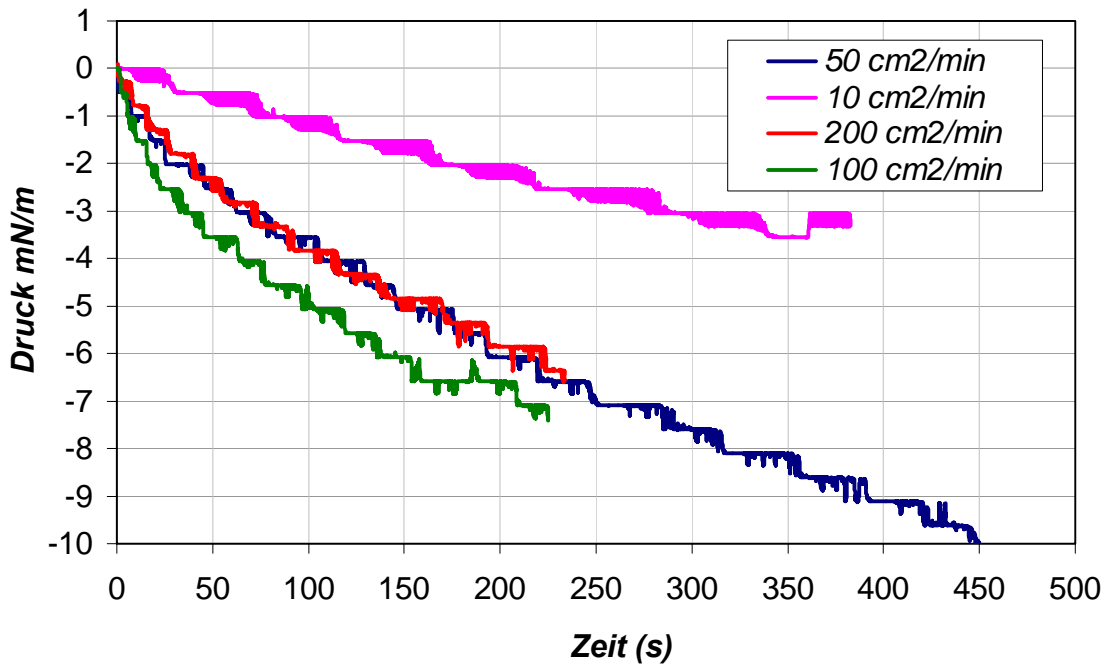
**Abb. 48:** Die  $\pi/A$ -Isothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  (Temperatur 20°C, Komprimierungsgeschwindigkeit 10, 50, 100 und 200 cm<sup>2</sup>/min).

Um weitere Spekulationen zu vermeiden, wurden die Untersuchungen gleich wiederholt. Die Ergebnisse sind im Anhang zu sehen (Anhang, Abb. 2). Im Gegensatz zu den Erwartungen, dass mit der steigenden Geschwindigkeit der Platzbedarf der Partikel beim Erreichen bestimmter Oberflächendrücke ebenfalls steigen wird, liegen die Isothermen relativ nahe beieinander. Die mit 50 cm<sup>2</sup>/min komprimierte Schicht zeigt in

beiden Fällen eine Abweichung von den übrigen Isothermen. Die Ursache dafür konnte nicht ermittelt werden. Die scheinbaren Filmkollapse beim Oberflächendruck von 50 mN/m sind auf das Überlaufen des Wassers über die Einfassung des Trogs zurückzuführen. Im ersten Durchlauf ist es gelungen, den Filmkollaps bei der mit 100 und 200 cm<sup>2</sup>/min komprimierten Schichten zu detektieren (Abb. 48). Der Kollapsdruck beträgt für einen mit 100 cm<sup>2</sup>/min komprimierten Film 42 mN/m und für eine Geschwindigkeit von 200 cm<sup>2</sup>/min entsprechend 37 mN/m. Die ersten Anzeichen für die Multischichtbildung traten früher als bei den genannten Drücken auf. Die bei der Komprimierungsgeschwindigkeit von 200 cm<sup>2</sup>/min aufgenommene Isotherme ist sehr ungleichmäßig. Die „100 cm<sup>2</sup>/min“ Isotherme ist bis zu einem Druck von 37 mN/m praktisch identisch mit der „10 cm<sup>2</sup>/min“ Isotherme. Dies ist mit der Zeit, welche die Cluster für das Umstrukturieren bzw. das Verdichten der Struktur benötigen zu erklären. Ein schnell komprimierter Film ist instabiler.

Alle Experimente zur Untersuchung der Einflüsse der Kompressionsgeschwindigkeiten wurden mit zwei Druckmessgeräten durchgeführt. Die Daten für die oben dargestellten Ergebnisse stammen vom Sensor 1 mit direktem Anschluss am LB-Trog. Der Vergleich der Isothermen der Sensoren 1 und 2 für die festgelegten Kompressionsgeschwindigkeiten ist im Anhang nachzusehen (Anhang, Abb. 1, 3-5). Die Unterschiede zwischen den Kurven wachsen mit steigender Geschwindigkeit. Die Isothermen der Schicht „200 cm<sup>2</sup>/min“ (Anhang, Abb. 5) zeigen den Filmkollaps in einem Abstand von ca. 20 Sekunden. Der Druckabfall während des Filmzusammenfalls ist beim Sensor 2 dreifach niedriger als die Druckabsenkung, welche mit dem Sensor 1 gemessen wurde. Der Kollaps an einer Stelle hat keine messbaren Auswirkungen auf die restliche Schicht. Indirekt spricht dies für die Stabilität der Filme. Die Vergleiche der Parallelmessungen bei verschiedenen Barrieregeschwindigkeiten sind ein weiterer Beweis, dass eine schnellere Komprimierung der Schichten zur Ausbildung zunehmend inhomogenerer und instabilerer Strukturen führt.

Außer den Kompressionsisothermen kann die Entspannungsisotherme viel über den Schichtaufbau aussagen. Die Goldclusterfilme wurden mit einer Geschwindigkeit von 10, 50, 100 und 200 cm<sup>2</sup>/min komprimiert. Die Schubbarriere wurde bei ersten Anzeichen einer Multischichtbildung gestoppt und die Entspannungsisotherme in Abhängigkeit von der Zeit gemessen (Abb. 49).

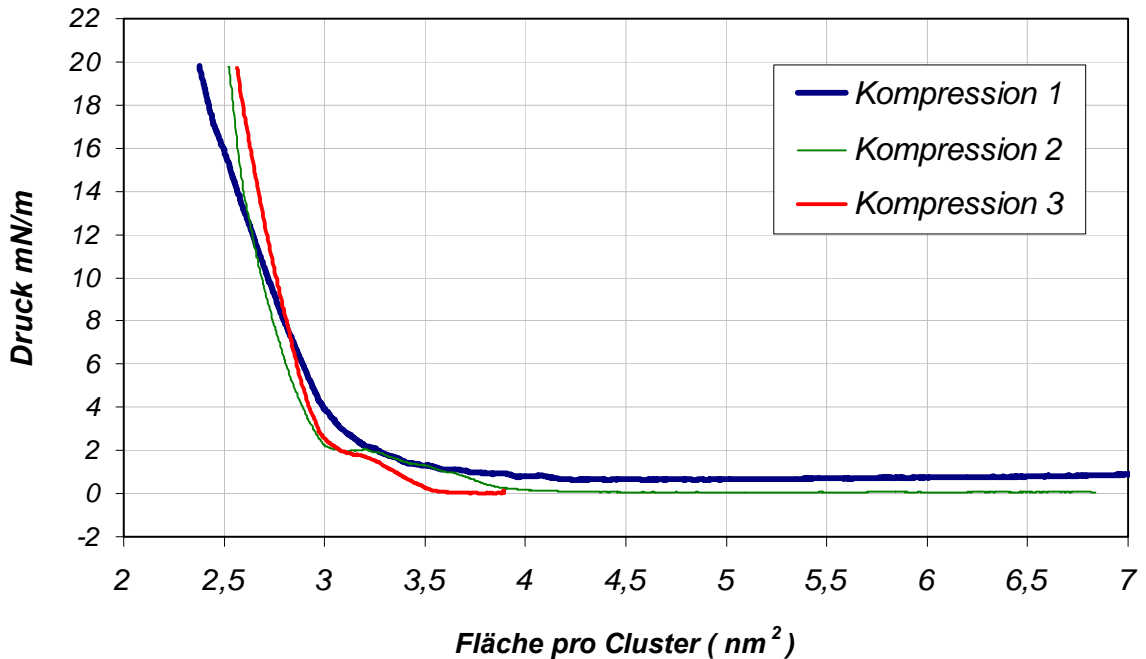


**Abb. 49:** Die Entspannungsisothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit 10, 50, 100 und  $200\text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Wie zu erwarten, werden die Partikel mit dem Verringern der Barrieregeschwindigkeit immer dichter gepackt. Deswegen benötigen die Filme, die mit niedrigeren Kompressionsgeschwindigkeiten geformt wurden, mehr Zeit, um sich auf einen bestimmten Druck bzw. eine bestimmte Druckdifferenz zu entspannen. Abbildung 49 präsentiert ein Phänomen, das wieder auf die Unhomogenität der Filme zurückzuführen ist. Die Isotherme der „ $200\text{ cm}^2/\text{min}$ “ Schicht ist identisch mit der Isotherme einer Schicht, die mit einer Kompressionsgeschwindigkeit von  $50\text{ cm}^2/\text{min}$  gebildet wurde. Das bedeutet, dass sich die Strukturen der Filme sehr ähneln. Allerdings kann die Aussage nicht auf den gesamten Film übertragen werden. Wie bereits berichtet wurde, formen die Cluster bei hohen Barrieregeschwindigkeiten äußerst inhomogene Strukturen. Die Veränderungen in diesen Strukturen können nicht an beliebigen Stellen detektiert werden. Deswegen gilt die Aussage über die Ähnlichkeit der Strukturen nur für den Bereich in unmittelbarer Nähe der Messeinheit. Bei der Wiederholung der Untersuchungen wurden Isothermen gemessen, die zwar der vorgestellten Abhängigkeit nicht widersprechen, aber auch nicht gut miteinander übereinstimmen. Abbildung 6 des Anhangs stellt den Vergleich zweier Entspannungsisothermen von Schichten dar, die mit der Barrieregeschwindigkeit von  $100\text{ cm}^2/\text{min}$  komprimiert wurden. Die beiden Kurven liegen erwartungsgemäß unter der Isotherme eines „ $50\text{ cm}^2/\text{min}$ “ Films, unterscheiden sich aber deutlich in den

Entspannungsgeschwindigkeiten. Der stufenartige Verlauf der Isothermen ist ein Messartefakt, der durch den Messsensor induziert wurde.

Um weitere Erkenntnisse über das Clusterverhalten auf der Wasseroberfläche zu gewinnen, wurden die Filme mehrfach komprimiert und expandiert. Dabei wurden stets die Isothermen aufgenommen (Abb. 50).



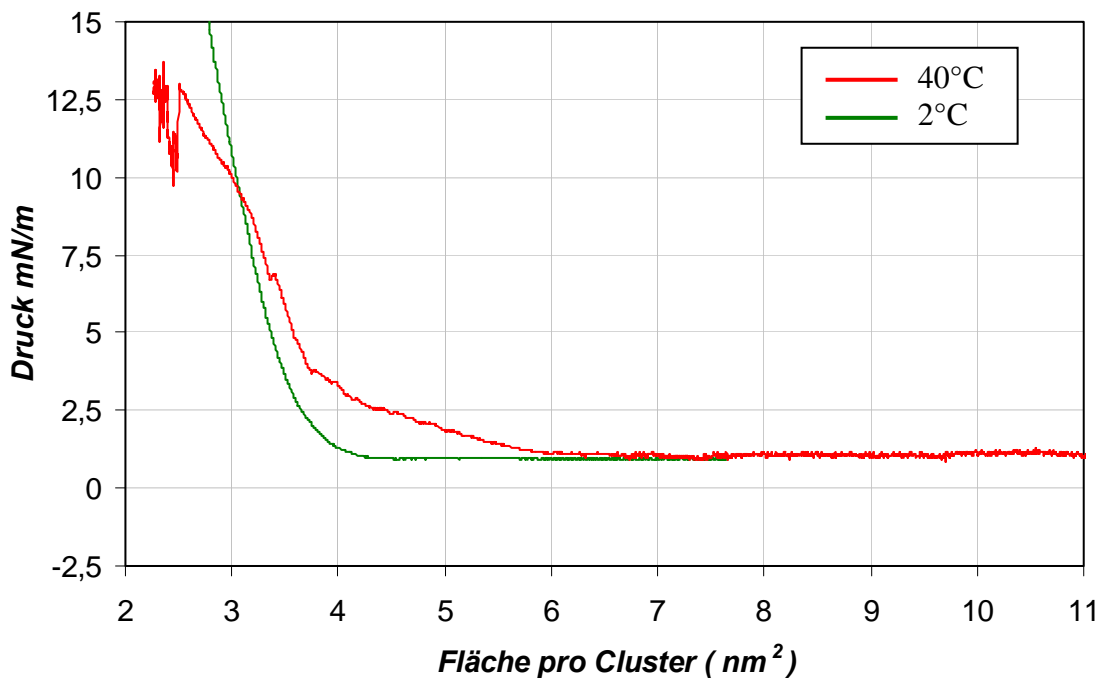
**Abb. 50:** Die Isothermen eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , aufgenommen während einer dreifachen Komprimierung. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Ein zusammenfassendes Diagramm aller Kompressions- und Expansionsisothermen ist im Anhang dargestellt (Anhang, Abb. 7). Die Isotherme im ersten Kompressionsvorgang zeigt einen gewöhnlichen Verlauf. Es sind keine Ungleichmäßigkeiten zu erkennen. Einzige Besonderheit ist der  $1 \text{ mN/m}$  hohe Oberflächendruck vor der Komprimierung. Während der zweiten und dritten Komprimierung wurde eine Übergangsphase im Bereich von  $3,9 - 3,2 \text{ nm}^2$  und von  $3,5 - 3,2 \text{ nm}^2$  pro Cluster detektiert. Dies deutet auf die Entstehung neuer Strukturen nach der ersten Komprimierung hin. Welche Strukturen nach der Komprimierung bzw. Expandierung gebildet wurden, kann mithilfe der Isothermen nicht festgestellt werden.

Der Oberflächendruck vor den zweiten und dritten Komprimierungen beträgt  $0 \text{ mN/m}$ . Dies wird durch den Clusterabtransport vom Drucksensor während der Schichtexpandierung erklärt. Die Abbildung 50 präsentiert eine interessante Abhängig-

keit, welche im Zusammenhang mit den neu gebildeten Strukturen stehen kann. Die Isothermen benötigen mit jeder weiteren Komprimierung immer weniger Zeit bzw. Platz, um den gewünschten Druck von 20 mN/m zu erreichen. Eine Erklärung dafür sollen andere Untersuchungsmethoden liefern (siehe Kapitel 4.3 - 4.5).

Alle bisherigen Untersuchungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Um der Einfluss der Temperatur auf das Verhalten der Cluster auf der Wasseroberfläche zu erforschen, wurden Filme auf 2 und 40°C temperierte Oberflächen komprimiert. Die bei 2°C hergestellte Schicht zeigte die gleiche Isotherme wie die bei Raumtemperatur ausgebildeten Filme. Wie in 3D-Strukturen können in 2D-Schichten mit der steigenden Temperatur neue Phasen entstehen. In Isothermen von Tensiden treten mit dem Steigen der Temperatur von flüssig- und gas-analoge Phasen auf. Messungen bei 2 und 40°C stellt die Abbildung 51 dar.



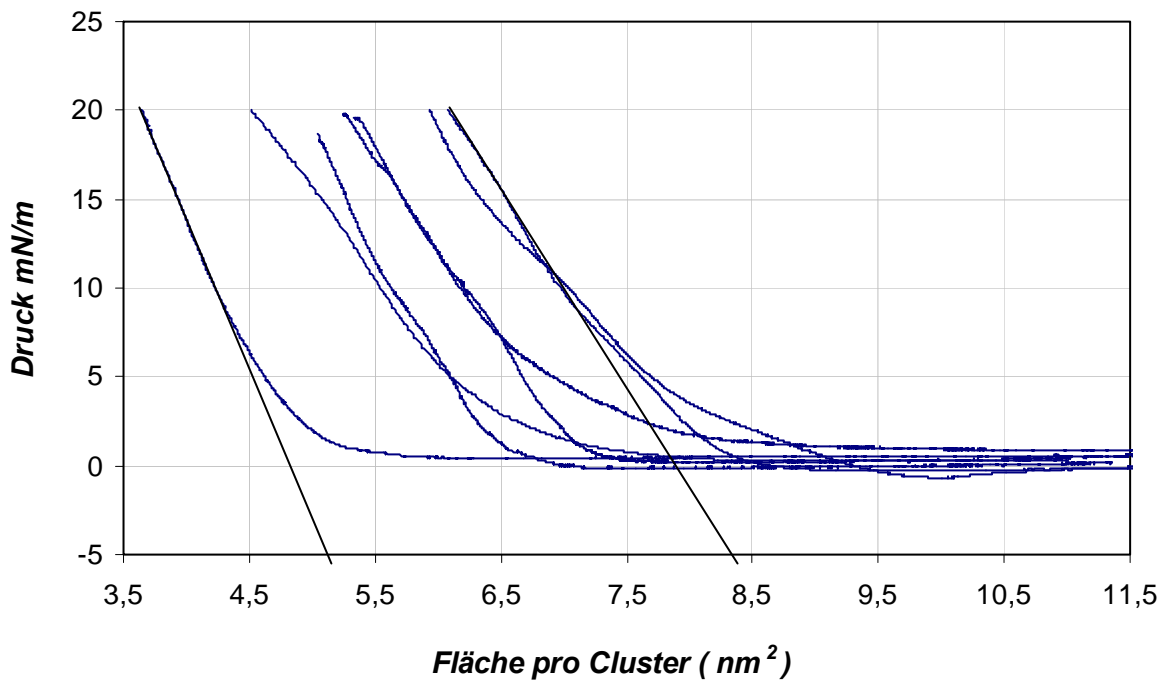
**Abb. 51:**  $\pi/A$ -Isothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , aufgenommen bei Temperaturen von 40°C und 2°C, Komprimierungsgeschwindigkeit 10 cm<sup>2</sup>/min.

Die maximale Temperatur von 40 °C wurde gewählt, da die Cluster bei höheren Temperaturen instabiler werden. Bei 60 °C verlieren die Goldpartikel ihre Ligandenhülle und koalysieren zu Kolloiden. Das Verdampfen des Wassers wurde durch ein automatisches Nachfüllen ausgeglichen. Wie die Abbildung 51 verdeutlicht, werden die Schichten bei steigender Temperatur zunehmend instabiler. Dies führt früher zum

Filmkollaps. Bereits bei 12,5 mN/m kann ein massiver Druckabfall beobachtet werden. Bei 3 und 7 mN/m wurden kleine, nicht genau definierbare Veränderungen am Film detektiert. Anstatt eines ruhigen Anlaufs der Isotherme in der ersten Phase der Komprimierung wurde der Abschnitt von 11 bis 6 nm<sup>2</sup> pro Cluster von ständigen Störungen begleitet. Als Ursache für alle diese Phänomene kann die erhöhte Brown'sche Bewegung bzw. kinetische Energie der Moleküle dienen. Die vorsichtige Betrachtung der Isotherme erlaubt uns den Abschnitt von 6 bis 3,6 nm<sup>2</sup> als flüssig-analoge Phase zu bezeichnen. Dieser Übergangsbereich entsteht ausschließlich bei hohen Temperaturen.

#### 4.1.2. $Au_{55}(T_8\text{-OSS-SH})_{12}Cl_6$

In diesem Kapitel und bei der weiteren Auswertung werden nur die Unterschiede zum Verhalten von  $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$  Filmen diskutiert. Die Abbildung 52 stellt eine Zusammenfassung einiger Komprimierungsversuche von Schichten aus  $Au_{55}(T_8\text{-OSS-SH})_{12}Cl_6$  dar.



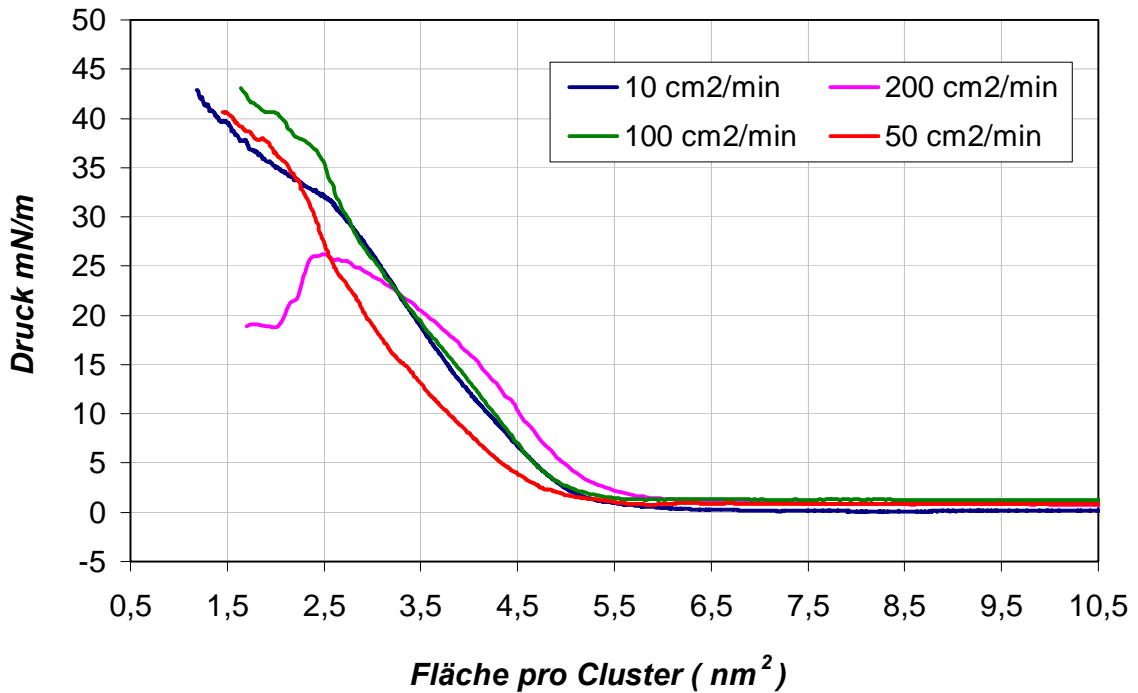
**Abb. 52:** 7  $\pi/A$ -Isothermen von Filmen aus  $Au_{55}(T_8\text{-OSS-SH})_{12}Cl_6$ . (Temperatur 20°C, Komprimierungsgeschwindigkeit 10 cm<sup>2</sup>/min).

Die Berechnung des Durchmessers von Teilchen im komprimierten Film aus den Isothermen ergab folgende Werte: min. 2,45 nm (Platzbedarf auf der Oberfläche 4,7 nm<sup>2</sup>) und max. 3,13 nm (Platzbedarf auf der Oberfläche 7,7 nm<sup>2</sup>). Um einen theoretisch



berechneten Durchmesser von 4,2 nm zu erreichen, sollte der aus der Isotherme abgeleitete Platzbedarf der Cluster auf der Wasseroberfläche  $13,85 \text{ nm}^2$  betragen. Dieser Wert wurde nie gemessen. Die Gründe dafür können in der Multischichtbildung liegen.

Genau wie bei Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  wurde der Einfluss der Kompressionsgeschwindigkeit auf die Schichtbildung bei  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  untersucht (Abb. 53).



**Abb. 53:** Die  $\pi/A$ -Isothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit 10, 50, 100 und  $200 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Wie erwartet, hat sich die mit  $200 \text{ cm}^2/\text{min}$  komprimierte Schicht als instabilste herausgestellt. Dies ist der einzige Film, bei dem der Kollapsdruck gemessen wurde. Allerdings muss gesagt werden, dass, wie im Fall der Schichten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , die Multischichtbildung bei  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Filmen vor den detektierten Punkt stattfand. Die Wiederholung der Untersuchungen konnte den für den Kollapsdruck gewonnenen Wert nicht bestätigen (Anhang, Abb. 9). Die Isothermen der zweiten Messreihe zeigen eine sehr gute Übereinstimmung, lediglich die „ $50 \text{ cm}^2/\text{min}$ “ Isotherme stellt große Unterschiede dar. In der ersten Messreihe zeigt der mit  $50 \text{ cm}^2/\text{min}$  komprimierte Film negative und in der zweiten Messreihe stark ausgeprägte positive Abweichungen von anderen Kurven. Bei dieser Geschwindigkeit demonstrieren auch die  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Filme Abweichungen von den übrigen Isothermen. Es könnte ein Messartefakt sein, oder es ist möglich, dass die Kompression mit  $50 \text{ cm}^2/\text{min}$  die

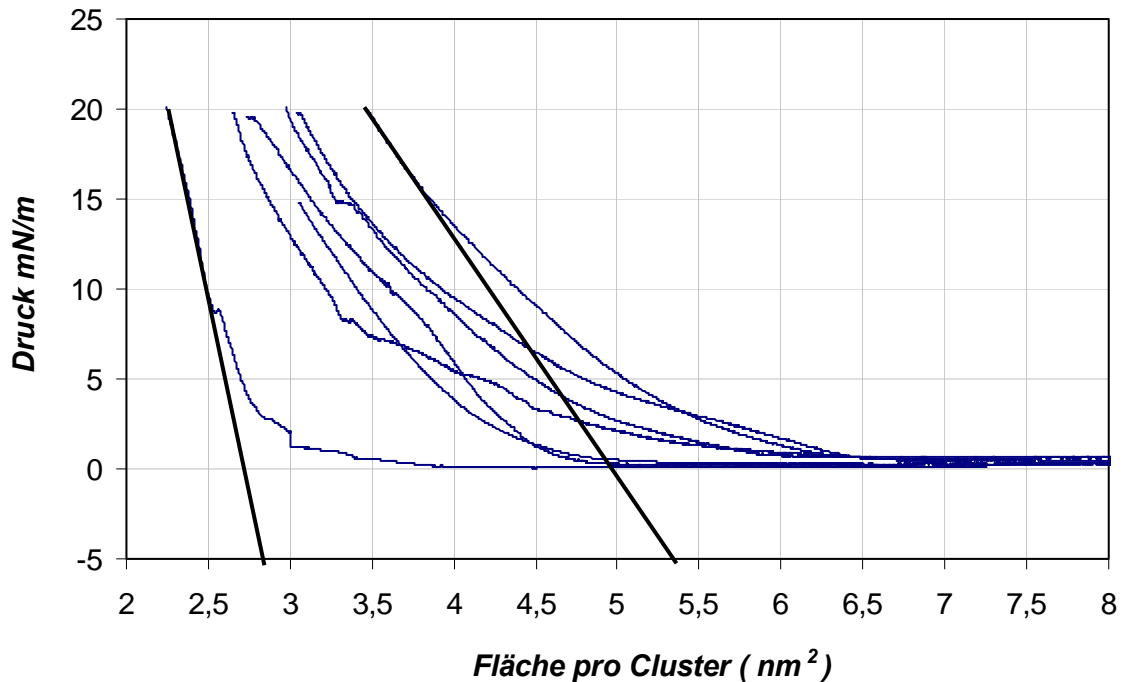
Geschwindigkeit von bestimmten Vorgängen auf der Oberfläche charakterisiert. Die genaue Ursache wurde nicht festgestellt. Die fehlenden Schichtkollapse in der zweiten Messreihe deuten auf eine höhere Stabilität der Filme aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  als aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ .

In allen anderen Aspekten zeigen die Silsesquioxan Cluster ein Verhalten, welches sehr dem Triphenylphosphin Cluster ähnelt. Das bestätigen einige im Anhang dargestellte Isothermen (Anhang, Abb. 10-13).

#### **4.1.3. $\text{Au}_{55}(\text{PhSH})_{12}\text{Cl}_6$**

Während der Arbeit wurde durch Ligandenaustausch der Cluster  $\text{Au}_{55}(\text{PhSH})_{12}\text{Cl}_6$  hergestellt. 1,5 mg  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  wurden in 200 mL Dichlormethan gelöst. Das Thiobenzol wurde im Überschuss (1:5 zur Ligandenmenge) der Lösung zugefügt. Anschließend wurde das Gemisch 24 Stunden gerührt. Bei niedriger Temperatur (Aceton/flüssiger Stickstoff Bad) und langsamer Zugabe von 50 mL Pentan bildete sich ein Niederschlag. Die Trennung der Cluster erfolgte mittels Filtration. Das Produkt wurde mit Pentan (3x20mL) gewaschen. Um die Cluster von Kolloiden zu trennen, wurde das Produkt in Dichlormethan gelöst und durch ein Anotop-Filter filtriert. Die TEM-Aufnahmen zeigten keine Veränderungen der Partikelgröße.

Da andere Methoden eine gute Übereinstimmung dieser Cluster mit dem  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Cluster in ihrem Verhalten beim Schichtaufbau gezeigt haben, wurden keine umfassenden Untersuchungen von  $\text{Au}_{55}(\text{PhSH})_{12}\text{Cl}_6$  vorgenommen. Abbildung 54 stellt zusammenfassend eine Reihe der Isothermen von  $\text{Au}_{55}(\text{PhSH})_{12}\text{Cl}_6$  Schichten dar. Der theoretisch berechnete Durchmesser von  $\text{Au}_{55}(\text{PhSH})_{12}\text{Cl}_6$  beträgt 2,4 nm. Die Ableitung des Platzbedarfes eines Clusters in komprimierten Schichten ergab einen maximalen Wert von ca.  $5 \text{ nm}^2$ . Es entspricht dem Partikeldurchmesser von 2,52 nm. Der minimale Wert liegt bei  $2,7 \text{ nm}^2$  (Partikeldurchmesser von 1,85 nm). Solch ein kleiner Durchmesser der Partikel lässt sich wegen der Unregelmäßigkeiten im Verlauf der Isothermen auf eine Multischichtbildung zurückführen.



**Abb. 54:** Sieben  $\pi/A$ -Isothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{PhSH})_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10\text{ cm}^2/\text{min}$ ).

### Fazit:

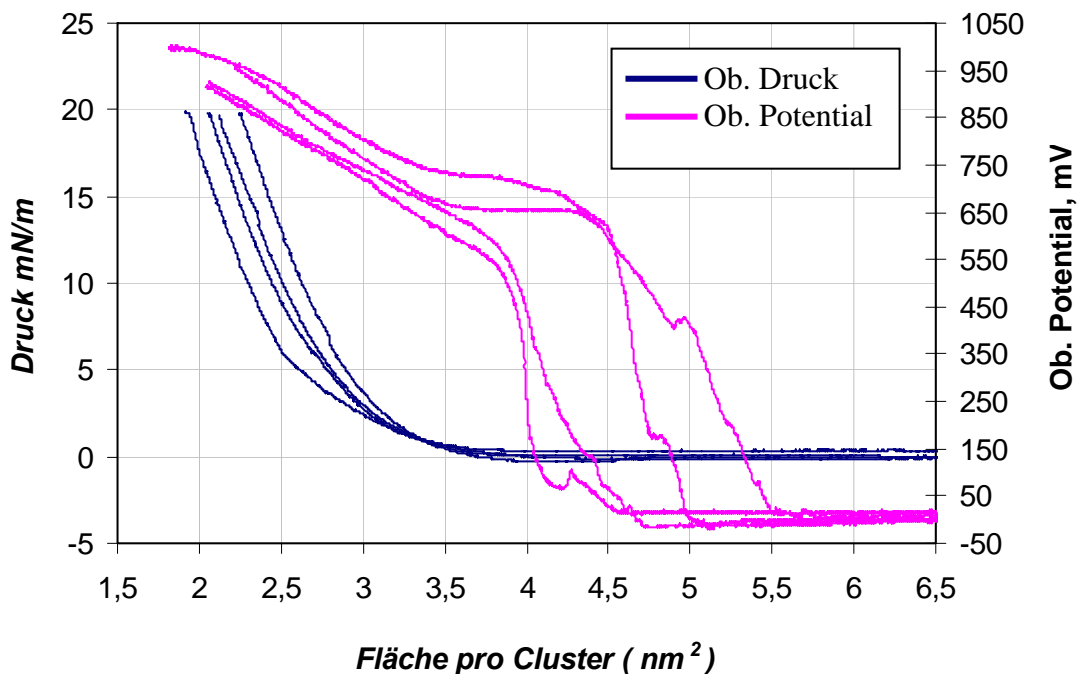
- Da sich die Messungen von  $\pi/A$ -Isothermen nur schwer reproduzieren lassen, sind die gewonnenen Informationen mit Vorsicht zu betrachten.
- Die Unterschiede in den Verläufen der  $\pi/A$ -Isothermen sowohl verschiedener Schichten als auch von parallelen Messungen sind auf mögliche Unregelmäßigkeiten im Schichtaufbau und den Eigenschaften der Cluster zurückzuführen: Diese sind z.B. Multischichtbildung, Löcher in Strukturen, das Verhältnis zwischen beiden Phänomenen, gewisse Elastizität der Ligandenhülle, *etc.*
- Die Cluster sind oberflächenaktiv und diffundieren an die Grenz- bzw. Oberfläche.
- Mit steigender Komprimierungsgeschwindigkeit werden zunehmend instabilere Schichten gebildet.
- Die Stabilität der Goldclusterfilme erlaubt keine genaue Messung von Kollapsdrücken. Da im Laufe der Untersuchungen keine Anzeichen für einen Filmkollaps unter einem Oberflächendruck von  $20\text{ mN/m}$  beobachtet wurden, wird für weitere Forschungen der Druck von  $20\text{ mN/m}$  als maximaler Kompressionsdruck angewendet.

- Die Entspannungsisothermen deuten auf dichter komprimierte Strukturen bei kleineren Barrieregeschwindigkeiten hin.  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$  ist die kleinste einstellbare Geschwindigkeit, bei welcher sich die Schubbarriere kontinuierlich bewegt. Deswegen wird diese Geschwindigkeit für weitere Komprimierungen benutzt.
- Niedrige Temperaturen haben kein Einfluss auf den Verlauf der  $\pi/A$ -Isothermen gezeigt. Höhere Temperaturen lösen ein früheres Filmkollaps aus.

## 4.2. Untersuchungen mittels $\Delta V/A$ -Isotherme

### 4.2.1. $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

Die Messung des Oberflächenpotentials ist eine gängige Methode für die Untersuchung der Schichten aus Tensiden. Das Oberflächenpotential von Goldpartikeln wurde bisher nie gemessen. Abbildung 55 stellt vier  $\Delta V/A$ -Isothermen von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Filmen dar.



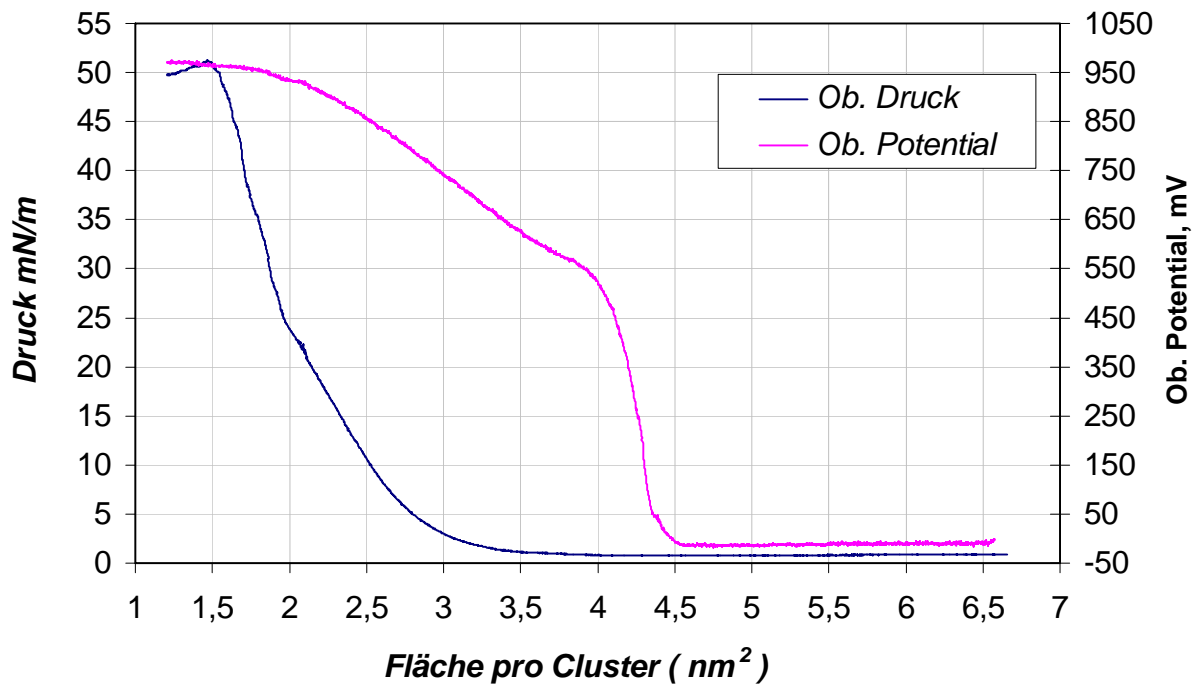
**Abb. 55:** Die vier  $\Delta V/A$ -Isothermen mit dazu gehörigen  $\pi/A$ -Isothermen von Schichten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Die  $\Delta V/A$ -Isothermen wurden parallel zu  $\pi/A$ -Isothermen aufgenommen. Der zweite Oberflächendrucksensor wurde gegen den Sensor für Oberflächenpotentialmessungen (Kapitel 2.3.2.1, Abb. 17) ausgetauscht. Da die in Abbildung 55 vorgestellten  $\pi/A$ -Isothermen sehr ähnliche Verläufe haben, kann die Struktur der Schichten als vergleichbar bewertet werden. Dies erlaubt einen direkten Vergleich der  $\Delta V/A$ -Isothermen. Der Beginn und das Ende der  $\Delta V/A$ -Isothermen sind nahezu identisch. Die Kurven erreichen Werte von 940-1000 mV. Das sind ungewöhnlich hohe Oberflächenpotentiale, da normalerweise bei polaren Tensiden höchstens 400-450 mV gemessen wurde. Bei Tensiden wird die Entstehung des Oberflächenpotentials auf das Dipolmoment zurückgeführt. Es wird eine senkrechte Komponente detektiert und aufgenommen. Direkt nach der Spreitung liegen die Tenside auf der Wasseroberfläche, deswegen ist die senkrechte Komponente des Dipolmoments Null. Während der Kompression werden die Moleküle immer mehr senkrecht ausgerichtet, als Folge davon steigt das Oberflächenpotential. Die Cluster hingegen besitzen kein eigenes Dipolmoment (Dipolmoment in der Bulk Phase) und sind nicht geladen. Eine Ladung kann zudem nicht induziert werden, da die Messungen methodengemäß in feldloser Umgebung durchgeführt werden. Eine mögliche Erklärung dafür kann das Kontaktpotential liefern. Bei dem Kontakt der Cluster mit der Wasseroberfläche wechselwirkt ein Teil der Ligandhülle mit den Wassermolekülen. Die Chloratome können vom Clusterkern abgespalten werden und in die Subphase übergehen. Es ist nicht ausreichend erforscht, wie sich die Cluster auf der Wasseroberfläche anordnen, d.h. wie tief sie nach der Spreitung in die Subphase eintauchen. All diese Vorgänge können ein Kontaktpotential bzw. ein induziertes Dipolmoment hervorrufen. Dieses Kontaktpotential wird später als Oberflächenpotential aufgenommen.

Die Potentialmessung ist eine indirekte Methode, da die Messeinheit keinen direkten Kontakt mit der Oberfläche hat. Die Schicht wird durch den Sensor nicht beeinflusst. Die Vibrationen der oberen Kondensatorplatte werden durch eine 2 mm dicke Luftschicht zwischen dem Film und der Schwingungsplatte gedämmt. Die Unregelmäßigkeiten im mittleren Bereich der  $\Delta V/A$ -Isothermen könnten durch eine Domänenbildung erklärt werden. Mit der Bewegung der Barriere entsteht ein Fluss der Partikel in Richtung der Messsensoren. Gleichzeitig sammeln sich immer mehr Cluster neben der Schubbarriere und bilden einen nicht geschlossenen Film aus Clusteraggregaten verschiedener Größen. Dies geschieht, weil die Partikel nicht freiwillig spreiten und das Hilfsmittel/Lösungsmittel bereits vor der Komprimierung verdampft. Das Oberflächenpotential wird

kontinuierlich auf einer Fläche von  $78,5 \text{ mm}^2$  gemessen. Deswegen können einzelne Cluster das Potential nicht messbar beeinflussen. Um eine messbare Veränderung des Oberflächenpotentials zu erhalten, sollten große Ansammlungen von Clustern unter dem Sensor platziert werden. Die Unregelmäßigkeiten im Verlauf der  $\Delta V/A$ -Isotherme spiegeln große Störungen in der Struktur der Filme wieder. Die Steigung der  $\Delta V/A$ -Isotherme kann bedeuten, dass die neben der Schubbarriere angesammelten Cluster unter die Messplatte geschoben werden. Da die Clusterdomänen und einzelne Cluster heterogen auf der Wasseroberfläche verteilt sind, bilden sie ebenfalls inhomogene Schichten aus. Diese Inhomogenität und die Tatsache, dass die Messungen nur auf eine Fläche von  $78,5 \text{ mm}^2$  durchgeführt werden, verursachen die Differenzen im mittleren Bereich der  $\Delta V/A$ -Isothermen.

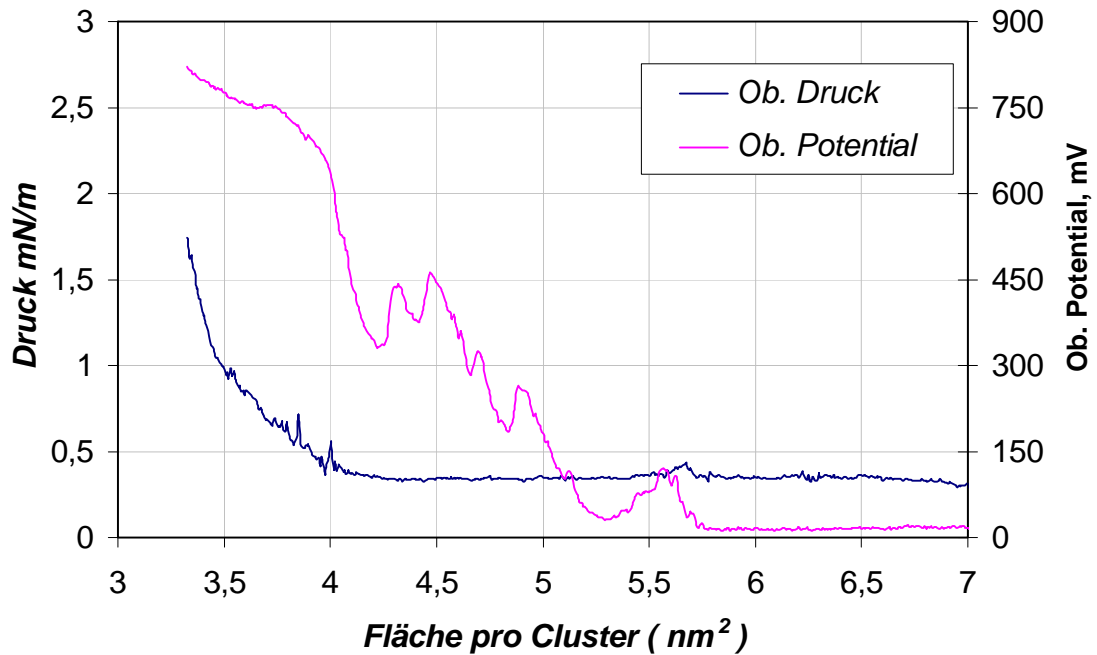
Wenn die neben der Barriere gesammelten Cluster das andere Ende des LB-Trogs erreichen, beginnt die eigentliche Komprimierung (*ca.*  $3,8 \text{ nm}^2$  pro Cluster, Abb. 55). Die Plateaus auf der  $\Delta V/A$ -Isotherme zeigen eine Konstanz auf der Oberfläche an. Die zwei schnell angestiegenen  $\Delta V/A$ -Isothermen (Abb. 55) haben ein Plateau von  $4,4$  bis zum  $3,7 \text{ nm}^2$  pro Cluster. Dies deutet auf eine konstante Struktur der Schichten unter dem Messsensor hin. Bei den anderen beiden Schichten fehlt zu diesem Punkt die ausreichende Menge der Cluster im Messbereich. In allen vier Untersuchungen wird bei einer Flächenbedeckung von *ca.*  $3,7 \text{ nm}^2$  ein nicht geschlossener Film aus Aggregaten und einzelnen Cluster ausgebildet. Ab  $3,7 \text{ nm}^2$  beginnt die eigentliche Komprimierung. Die Domänen bzw. Cluster werden zueinander geschoben. Dabei steigt der Oberflächendruck und die Dichte der Clusterstrukturen unter der Schwingungsplatte, welche das langsame Wachstum des Oberflächenpotentials bedingt. Abbildung 56 präsentiert den Versuch, einen Kollaspunkt zu erreichen. Der Film verhält sich wie oben beschrieben. Der Komprimiervorgang beginnt bei einem Platzbedarf von *ca.*  $4 \text{ nm}^2$ . Dieser Punkt stimmt in beiden Isothermen ( $\pi/A$  und  $\Delta V/A$ ) überein. Ab einem Oberflächendruck von  $25 \text{ mN/m}$  steigt das Oberflächenpotential sehr langsam. Der Abschnitt der  $\Delta V/A$ -Isotherme von  $2$  bis  $1,2 \text{ nm}^2$  pro Cluster kann als Plateau bezeichnet werden. Dies deutet auf eine unveränderte Struktur hin. Der Abfall des Oberflächendrucks ist auf das Austreten des Wassers und des darauf liegenden Partikelfilms aus dem LB-Trog zurückzuführen. Die ersten Anzeichen für die Multischichtbildung wurden bereits bei *ca.*  $30 \text{ mN/m}$  beobachtet. Die Bildung von polymolekularen Strukturen konnte sowohl bei den  $\pi/A$ -Isothermen als auch bei den  $\Delta V/A$ -Isothermen nicht detektiert werden.



**Abb. 56:** Die  $\Delta V/A$ -Isotherme mit der dazu gehörige  $\pi/A$ -Isotherme von Schichten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

Diese Tatsache spricht indirekt für die Annahme, dass das Oberflächenpotential durch das Kontaktpotential zustande kommt. Um weitere Erkenntnisse über die Schichtbildung zu gewinnen, wurde der Oberflächenpotentialsensor in die Mitte des LB-Trogs gestellt. Dabei wurden die in der Abbildung 57 dargestellten Isothermen gemessen.

In der Mitte des LB-Trogs sollten vermehrt separate Aggregate vorhanden sein, die groß genug sind, um durch den Sensor aufgenommen bzw. detektiert zu werden. Diese Annahme wurde durch die  $\Delta V/A$ -Isotherme bestätigt. Die kleinen Peaks stellen die an der Kondensatorplatte vorbeischwimmenden Clusterdomänen dar.



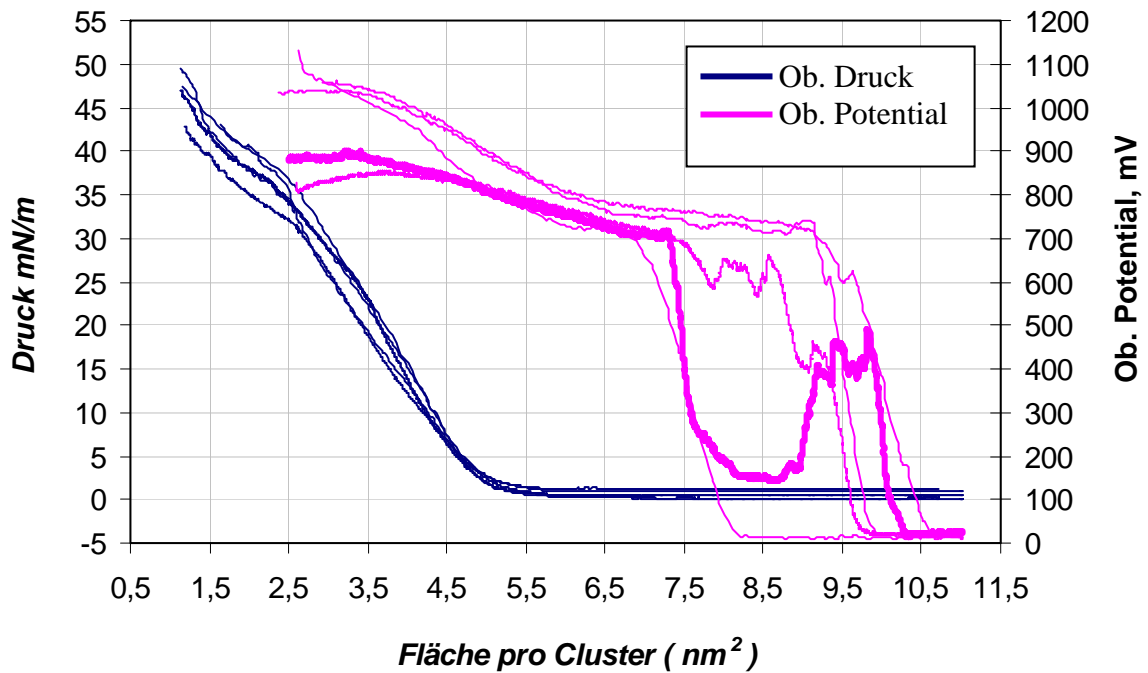
**Abb. 57:** Die  $\Delta V/A$ -Isotherme mit der dazu gehörigen  $\pi/A$ -Isotherme von Schichten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Messung in der Mitte des LB-Trogs, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

#### 4.2.2. $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$

Die Filme aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Clustern wurden mit den gleichen Methoden wie  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Schichten untersucht. Das Oberflächenpotential erreichte Werte bis zu 1100 mV. Abbildung 58 zeigt die Zusammenfassung der Potentialmessungen. Genau wie  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  veranschaulichen  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Cluster, trotz guter Übereinstimmungen der  $\pi/A$ -Isothermen, Differenzen in den Verläufen der  $\Delta V/A$ -Isothermen. Insbesondere fallen die Unterschiede im mittleren Abschnitt der  $\Delta V/A$ -Isothermen auf. Die Kurven können mit der bereits vorgeschlagenen Theorie beschrieben werden. Sehr interessant ist die dick markierte  $\Delta V/A$ -Isotherme, die ein stark ausgeprägtes lokales Maximum zwischen 9 und  $10 \text{ nm}^2$  pro Cluster präsentiert, welches sich durch Clusteraggregate erklären lässt. Das lokale Maximum stellt eine großflächige Domäne dar. Da das Maximum kein gleichmäßiges Plateau besitzt, ist die Clusterinsel vermutlich inhomogen und nicht geschlossen. Nachdem die Domäne den Messbereich des Potentiometers passierte, fällt das Oberflächenpotential wieder. Eine ausführlichere



qualitative Auswertung der  $\Delta V/A$ -Isotherme ist wegen der im Kapitel 3.4 genannten Gründen nicht möglich.



**Abb. 58:** Fünf  $\Delta V/A$ -Isothermen mit dazu gehörigen  $\pi/A$ -Isothermen von Schichten aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

### Fazit:

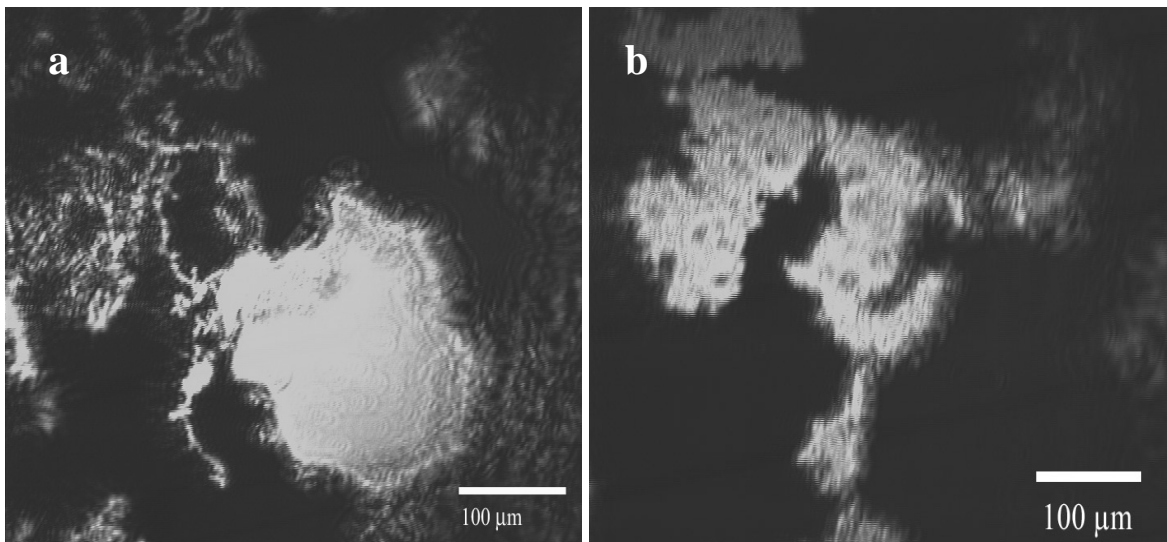
- Die Auswertung der  $\Delta V/A$ -Isothermen separat von  $\pi/A$ -Isothermen gestaltet sich als eine komplizierte und aufwendige Prozedur. Deswegen sollen  $\Delta V/A$ -Isothermen als eine informative Ergänzung zur Aufnahme von Oberflächen drücken betrachtet werden.
- Mittels  $\Delta V/A$ -Isothermen ist es gelungen, die Domänenbildung nachzuweisen und neue Informationen über die Schichtbildung zu gewinnen.
- Detaillierte Gründe für das sehr hohe Oberflächepotential von bis zu 1100 mV wurden nicht ermittelt.

## 4.3. BAM Untersuchungen

### 4.3.1. $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

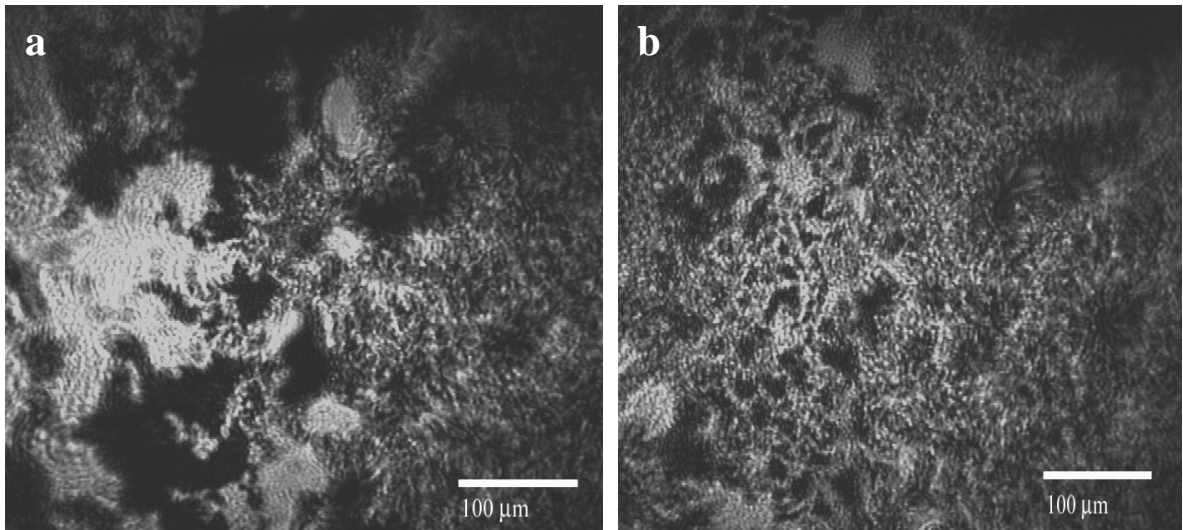
Brewster-Winkel-Mikroskopie ist eine visuelle Methode, die es erlaubt, das Geschehen auf der Wasseroberfläche direkt und ohne die Verwendung von schicht-

störenden Zusatzmitteln zu betrachten. Während der Schichtkompression kann parallel zur Aufnahme von mikroskopischen Bildern die  $\pi/A$ -Isotherme gemessen werden, welche dem besseren Verständnis der BAM-Aufnahme dient. Abbildung 59 zeigt die Aufnahmen von Clusteraggregaten, die direkt nach der Spreitung durch Selbstorganisation gebildet wurden.

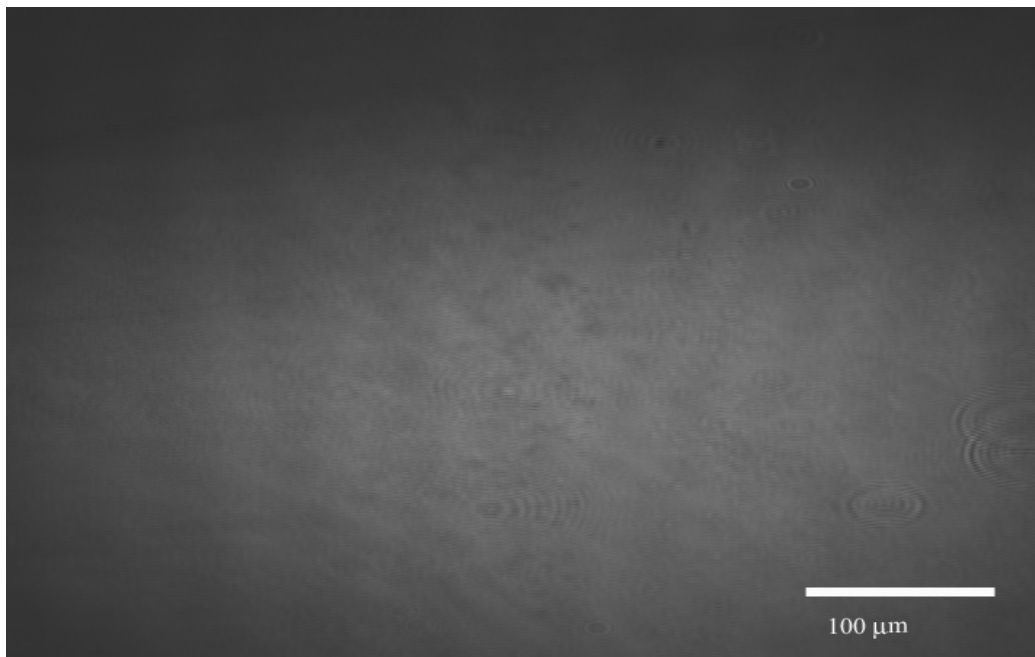


**Abb. 59:** BAM-Aufnahme von Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 0$  mN/m, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).

Es werden sowohl geschlossene (Abb. 59a) als auch nicht geschlossene (Abb. 59b) Inseln aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  gebildet. Die Dimensionen und Formen der Gebilde unterliegen großen Schwankungen. Neben den relativ kleinen Domänen wurden auf der Wasseroberfläche großflächige Netzwerke gefunden (Anhang, Abb. 14). Wie in der Aufnahme 14 gut zu erkennen ist, sind diese Netzwerke über 1 mm groß und homogen aufgebaut. Während der Komprimierung mit einer Geschwindigkeit von  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$  werden separate Partikel sowie große und kleine Inseln zusammengeschoben (Abb. 60; weitere Aufnahmen sind im Anhang, Abb. 15-18 zu finden). Deutlich ist zu erkennen, wie sich die Struktur der Filme verdichtet. Schließlich werden Cluster zu einer geschlossenen Schicht komprimiert (Abb. 61). Einige Stellen des Films sind homogen, andere haben dagegen Fehlstellen (Anhang, Abb. 19, 20). Die Helligkeitsunterschiede in komprimierten Schichten deuten auf strukturelle Differenzen hin. Hellere Bereiche bedeuten, dass an dieser Stelle entweder dichter geschlossene, möglicherweise geordnete Strukturen oder Multischichten gebildet wurden.



**Abb. 60:** BAM-Aufnahme von Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10\text{ cm}^2/\text{min}$ , (a)  $\pi = 1\text{ mN/m}$ , (b)  $\pi = 5\text{ mN/m}$ ).



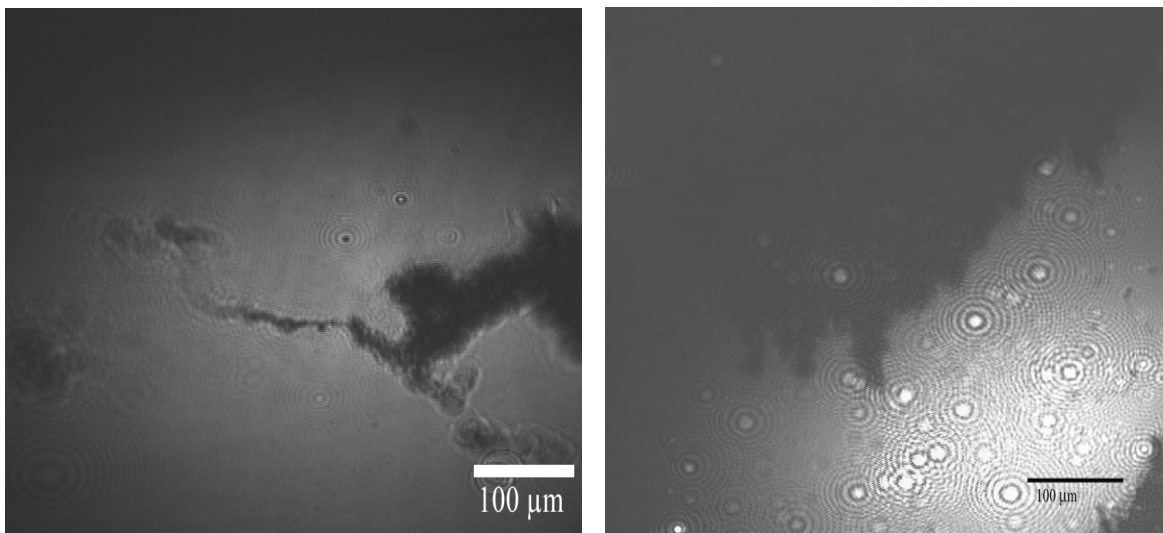
**Abb. 61:** BAM-Aufnahme von dem geschlossenen Film aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 20\text{ mN/m}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).

Meistens formen die Cluster bei  $20\text{ mN/m}$  einen geschlossenen Film. In einigen Fällen sind die Schichten bei  $30\text{ mN/m}$  nicht geschlossen, obwohl bei diesem Druck bereits die Multischichtbildung beginnt (Anhang, Abb. 20). Nach der Komprimierung wurde der Film mit einer Geschwindigkeit von  $10\text{ cm}^2/\text{min}$  expandiert, dabei zerfiel die Schicht auf

verschiedenste Weise in relativ große Aggregate. Eine Spreitung oder die Bildung von feinen Strukturen, wie es z. B. im Anhang (Abb. 15, 16) abgebildet ist, wurde nicht beobachtet. Die Filme brechen in Fragmente, deren Form und Größe willkürlich erscheinen (Anhang, Abb. 21-23). Anschließend wurde die Schicht ein weiteres Mal komprimiert. Nach der Vollendung des zweiten Kompressionsvorganges zeigten die Aufnahmen einen sehr heterogen aufgebauten Film (Anhang, Abb. 24, 25). Eine Erklärung können die nach der Expansion entstandenen Aggregate sein. Während der zweiten Komprimierung werden ausschließlich große und vor allem viel stabilere Domänen zusammengefügt. Die erhöhte Stabilität wird durch die dichtere Packung der Cluster, die nach der ersten Kompression erreicht wurde, gewährleistet. Die kleinen und eventuell „weichen“ Gebilde sind nicht mehr vorhanden. Da die Domänen sich bei der Expansion umorientieren und auf der Oberfläche neu verteilen, lässt sich die frühere Struktur nicht wiederherstellen. Es wird eine heterogene Struktur mit zahlreichen Fehlstellen gebildet. Die weißen Flächen in Aufnahme 25 (Anhang) stellen die großen Clusterinseln dar, die sehr schwer umzuformen sind.

#### 4.3.2. $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$

Der grundsätzliche Unterschied in dem Verhalten von  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Clustern zu  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  besteht in der Bildung von großflächigen Aggregaten sofort nach der Spreitung (Abb. 62).

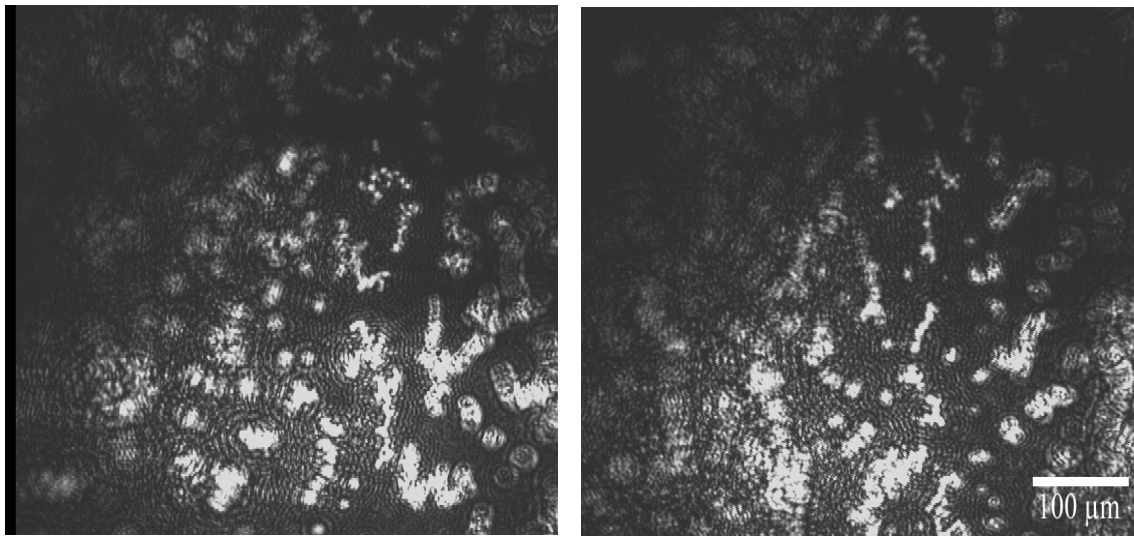


**Abb. 62:** BAM-Aufnahme von Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 0$  mN/m, Temperatur 20°C).

Die geschlossenen Domänen sind über 1 mm groß. Allerdings werden neben den großen Domänen wie auch bei  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  kleine Aggregate gebildet. Während der Komprimierung verhalten sich  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Cluster identisch zu den  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . Bei der Expandierung zerbrechen die Schichten aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  viel öfter in größere Fragmente (Anhang, Abb. 26, 27). Dies ist die Folge der Bildung großflächiger Aggregate direkt nach der Spreitung. Die zweite Komprimierung führt ebenfalls zu heterogen geformten Filmen.

#### 4.3.3. Dodekanthiolstabilisierte Goldkolloide

Bei dem Ligandenaustausch kommt es oft zur Koaleszens der Clusterkerne und dem Wachstum von Partikeln. Goldkolloide werden auf gleiche Weise hergestellt. Die Größe der Teilchen variiert von 2,5 bis 4 nm. Als Ligand wurde Dodekanthiol eingesetzt. Nach der Spreitung bilden die Kolloide Fraktale, die durch die diffusionsbedingte Kristallisation entstehen (Abb. 63).



**Abb. 63:** BAM-Aufnahme eines Films aus Goldkolloiden. ( $\pi = 0$  mN/m, Temperatur 20°C).

Mit steigendem Oberflächendruck bilden Kolloide keine geschlossene Schicht aus (Anhang, Abb. 28). Der Druck von 25 mN/m bezeichnet bei  $\text{Au}_{55}$ -Clustern den Beginn der Multischichtbildung. Die Kolloide behalten bei diesem Druck unverändert ihre netzartige Struktur bei, welche bei der Expandierung in ihre Bestandteile zerfällt. Es wurden kleine Fraktale beobachtet.

**Fazit:**

- Es wurde visuell die Bildung von Au<sub>55</sub>-Cluster-Domänen direkt nach der Spreitung der Clusterlösung bewiesen. Der Au<sub>55</sub>(T<sub>8</sub>-OSS-SH)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> Cluster organisiert sich im Vergleich zu Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> in großflächigere Strukturen. Die Kolloide hingegen formen keine geschlossene Aggregate.
- Ebenfalls bestätigen die BAM-Aufnahmen, dass die Cluster und Kolloide nicht freiwillig auf der Wasseroberfläche spreiten.
- Die Komprimierung der Au<sub>55</sub>-Cluster verdichtet die Struktur, und es bilden sich meistens geschlossene Schichten aus. Die Helligkeitsunterschiede deuten auf Inhomogenitäten in den hergestellten Filmen hin. Diese Unterschiede können entweder mit einer besseren lokalen Ordnung der Partikel oder polymolekularen Struktur begründet werden. Detailliertere Antworten geben weitere Methoden (Kapitel 4.4 und 4.5).
- Die Komprimierung von Dodekanthiol stabilisierten Goldkolloiden ergeben ein starres Netzwerk, das hohem Oberflächendruck stand hält.
- Die mehrfache Komprimierung bewirkt eine Verschlechterung der Struktur der Schichten. Das lässt sich auf die Umorientierung und neue Verteilung der nach der Expandierung entstandene Gebilde zurückführen. Zusätzlich fehlen die nach der ersten Komprimierung kleinen und relativ „weichen“ Aggregate, die die Lücken in der Struktur füllen könnten.
- Der fehlerhafte Aufbau der Filme und die homogen weißen Flächen auf den BAM Aufnahmen nach der zweiten Komprimierung unterstreichen die Stabilität der Clusterdomänen.

**4.4. AFM Untersuchungen****4.4.1. Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>**

Der Vorteil der AFM besteht in der Möglichkeit, die Höhe von nanometerdicken Schichten präzise zu bestimmen. Es können nicht so große Flächen wie mittels BAM untersucht werden, dafür ist die Auflösung jedoch wesentlich höher. Einzelne Cluster lassen sich mittels AFM jedoch nicht genau erfassen (siehe Kapitel 3.2.). Die Schichten aus Au<sub>55</sub>-Clustern wurden wie bei den oben beschriebenen Untersuchungen hergestellt.

Die Übertragung auf die Substrate erfolgte durch eine eingebaute Hebeeinheit (Dipper). Bei dem originalen Dipper ist nur ein  $90^\circ$  Übertragungswinkel vorgesehen. Dieser Winkel hat sich als unpassend herausgestellt. Die Schichten brachen, wenn sie mit  $90^\circ$  auf das Substrat übertragen wurden. Das Zerbrechen der Schichten in große Teile ist neben dem AFM (Anhang, Abb. 29) gut mit der Kontrastmikroskopie zu sehen (Abb. 64, Anhang, Abb. 30).

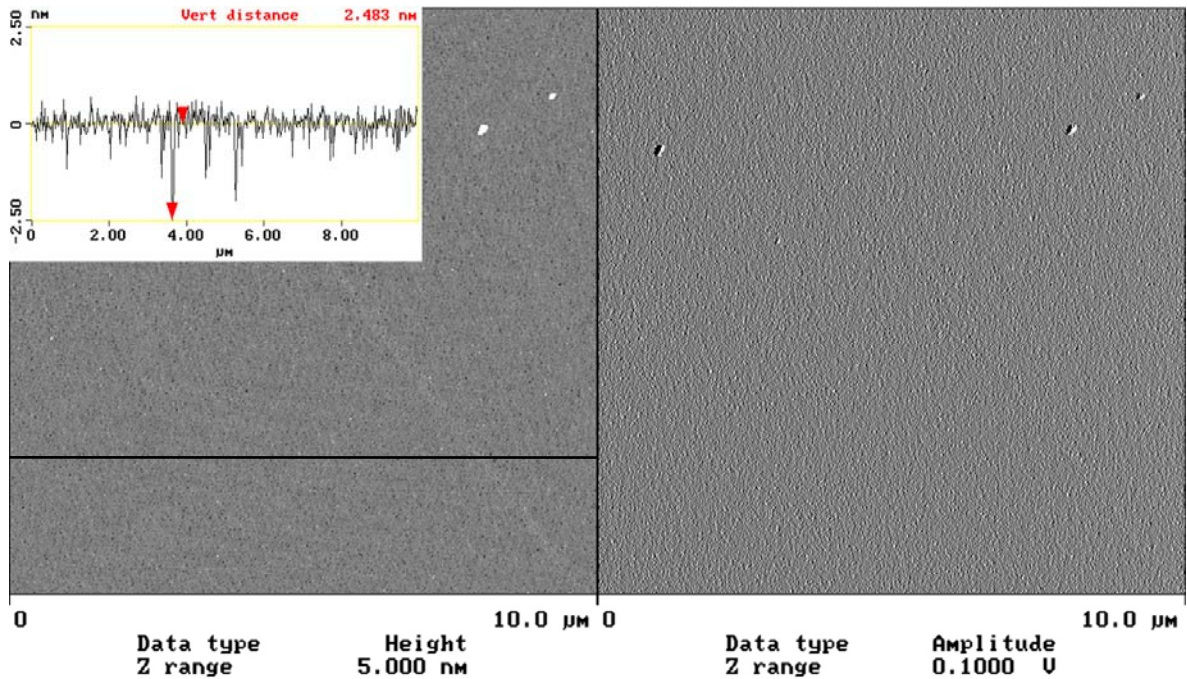


**Abb. 64:** Kontrastmikroskopische Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ , übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min. Übertragungswinkel  $90^\circ$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ .

Um die Zerstörung der Schicht zu vermeiden, wurde ein Halter mit einstellbarem Winkel angefertigt (Kapitel 2.3.2.1, Abb. 17). Zudem erlaubt der neue Halter die Befestigung von bis zu vier verschiedenen Trägern mit separaten Winkeleinstellungen. Wie weitere Experimente zeigten, eignet sich der  $30^\circ$  Winkel des Substrates zur Wasseroberfläche sehr gut für die Übertragung der Schichten. Er verhindert das Brechen der Filme und kann den Wasserabfluss aus dem Raum zwischen der Schicht und dem Träger gewährleisten. Den in diesem und im nächsten Kapitel dargestellten Ergebnissen lag ein Übertragungswinkel von  $30^\circ$  zugrunde. Damit die Schichtstruktur weniger belastet wird,

wurden die Filme mit der kleinsten einstellbaren Dippergeschwindigkeit von 1 mm/min übertragen. Die Komprimierungsgeschwindigkeit für die AFM-Beprobung betrug  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ .

Im Laufe der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, einen großflächigen, geschlossenen und monomolekularen Film herzustellen und auf ein festes Substrat zu übertragen. Ein solcher Film ist in Abbildung 65 gezeigt.

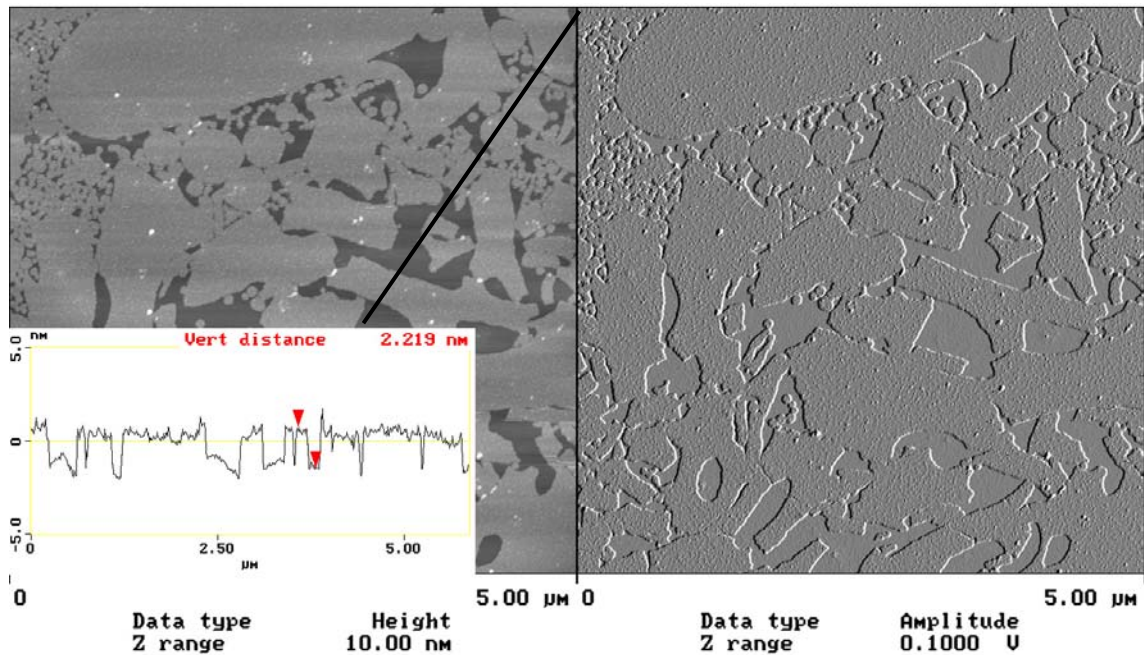


**Abb. 65:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf dem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20 \text{ mN/m}$ ).

Die schwarze Linie stellt die Messrichtung für das Höhenprofil dar. Die Schicht ist homogen und gut geschlossen. In einigen Fällen werden größere Teilchen detektiert. Sie können Goldkolloide, die in Dichlormethanolösung aus Cluster entstanden, oder Staub sowie andere Schmutzpartikel darstellen. Bei der genauen Betrachtung können wenige, sehr kleine Löcher im Film entdeckt werden. Sie reichen, um die Höhe der Schicht zu bestimmen. Dem Oberflächenprofil nach ist der Film 2,4 nm dick und besitzt eine Oberflächenrauheit von *ca.* 0,3 nm. Es entspricht einer Monolage aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Clustern. Für ein besseres Verständnis des Komprimierungsvorganges wurde eine Simulation der Schichtbildung durchgeführt. Dabei wurde der Film aus Clustern in unterschiedlichen Phasen der Komprimierung auf das Substrat übertragen und mit AFM untersucht. Die beim Oberflächendruck von  $\pi = 0 \text{ mN/m}$  hergestellten Proben zeigten



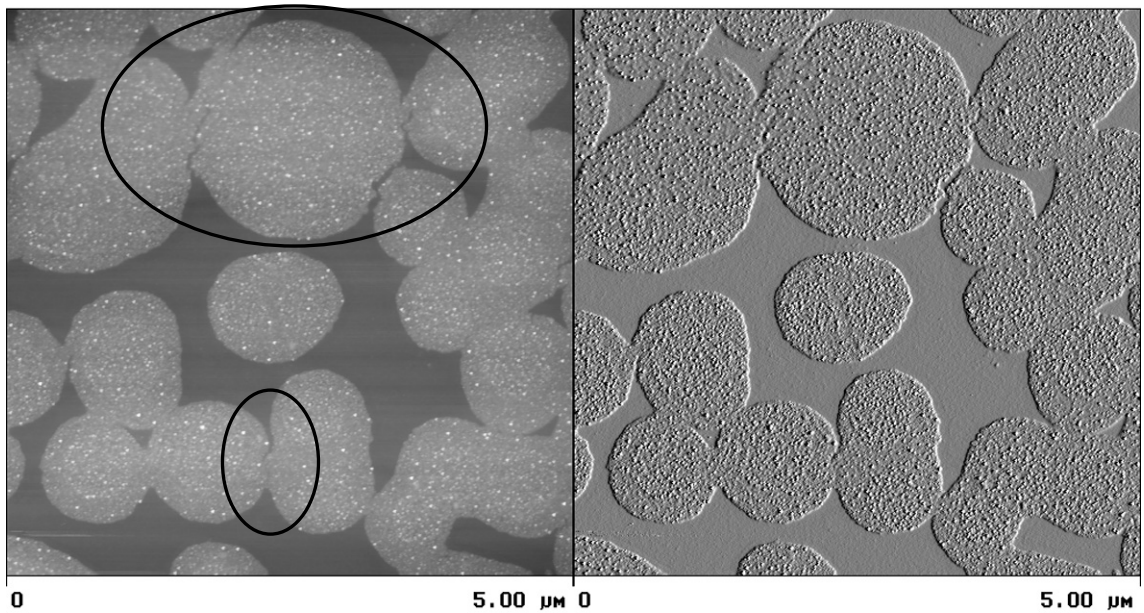
stets Siliziumoberflächen ohne Cluster oder andere Partikel (Anhang, Abb. 31). Dieses Phänomen kann durch den Übertragungsvorgang erklärt werden. Da der Transfer der Schicht bei  $\pi = 0$  mN/m vorgenommen wurde, wurden die Cluster mit dem Wasserabfluss vom Träger abgewaschen. Abbildung 31 aus dem Anhang ist trotzdem interessant, da sie die Rauheit des reinen Si-Wafers zeigt. Die Rauheit des Substrats liegt bei *ca.* 0,1 nm. Die nächste Probe wurde bei einem Oberflächendruck von 1 mN/m angefertigt (Abb. 66, Anhang, Abb. 32-34).



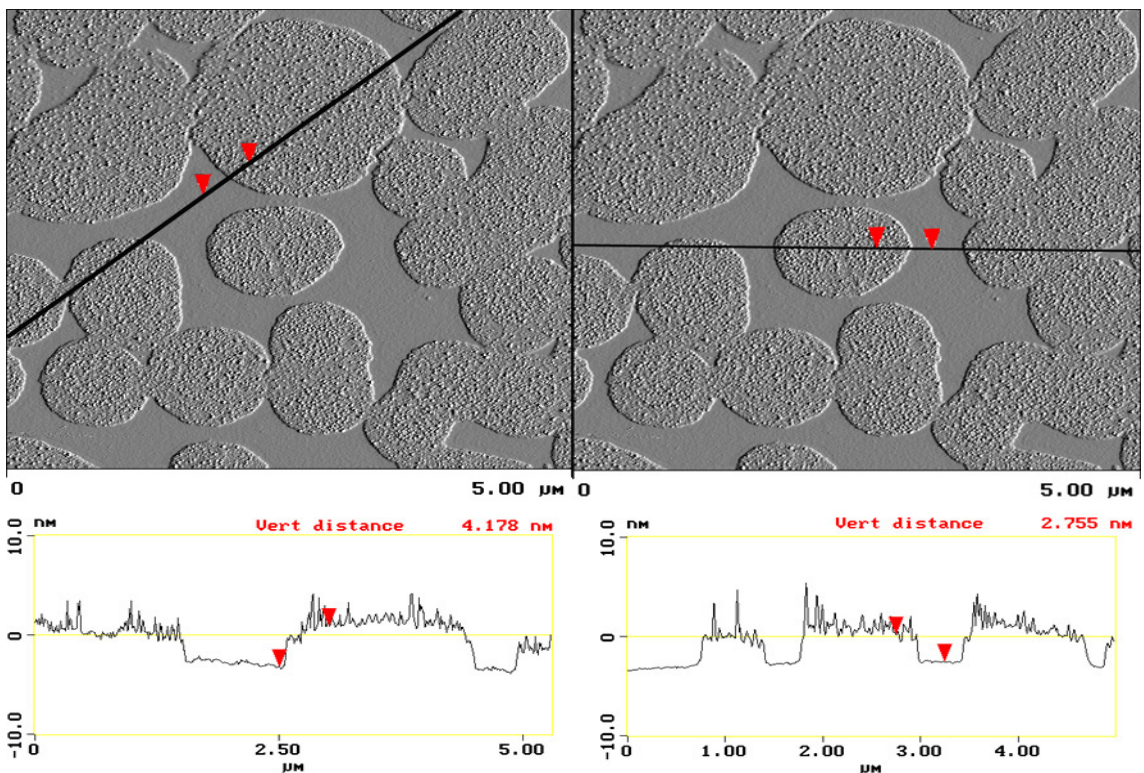
**Abb. 66:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 1$  mN/m).

Wie man aus den Aufnahmen gut erkennen kann, bilden sich nach der Spreitung Strukturen unterschiedlichster Form und Größe. In einem Film koexistieren eckige und runde Gebilde, deren Größe im Bereich von einigen zig Nanometern bis mehreren Mikrometern variiert. Die separaten Aggregate sind gut geschlossen. Innerhalb der Domänen wirken zwischen den Clustern attraktive Kräfte, die die Stabilität der Struktur gewährleisten. Ebenfalls hängt die Stabilität der Aggregate von der Ordnung der Partikel ab. Dieses können die Gründe für die in der Abbildung 67 beobachtete Zerbrechlichkeit der Domäne sein (auch Anhang, Abb. 35). Die Aggregate lassen sich nicht umformen und brechen an schwächeren Stellen, die nicht unbedingt an den Kontaktflächen liegen. Die

Schicht in der Abbildung 67 und der Vergleich der Höhenprofile der Aufnahmen 33 und 34 (Anhang) zeigen ein weiteres Phänomen, das in der Abbildung 68 verdeutlicht wird.

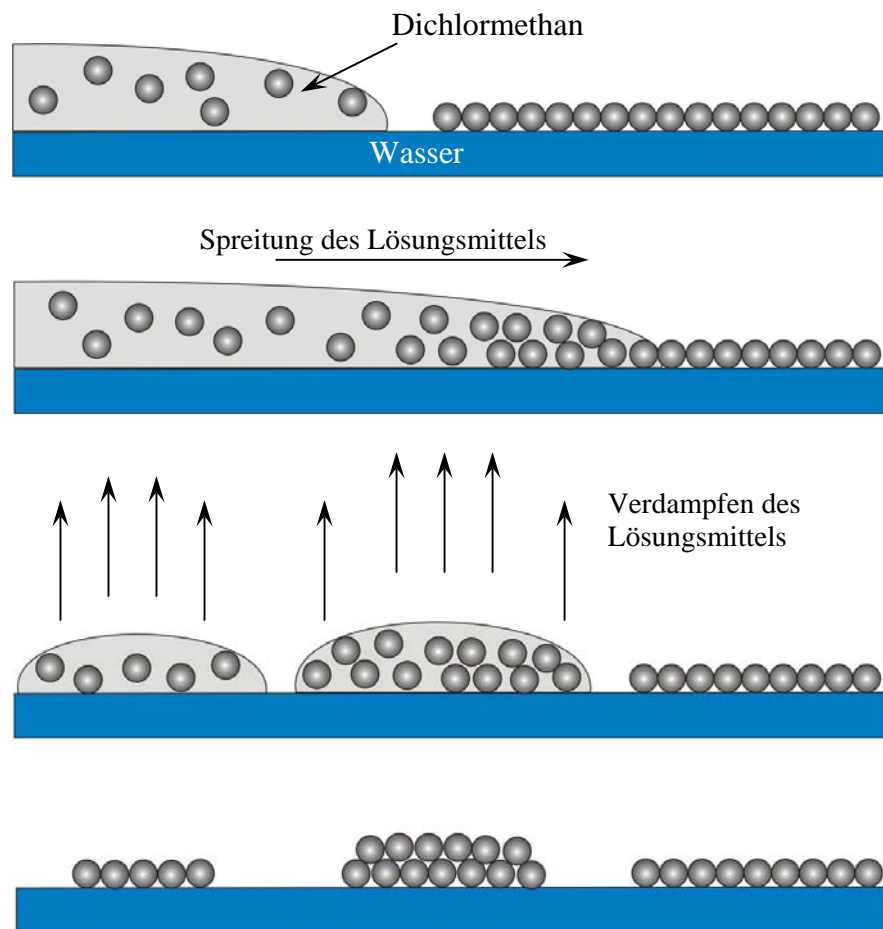


**Abb. 67:** AFM-Aufnahme eines brechenden Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ ).



**Abb. 68:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragungsgeschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 1 \text{ mN/m}$ ).

Direkt nach der Spreitung bilden die Cluster sowohl Mono- als auch Doppelschichten. Selbstverständlich erschwert diese Tatsache enorm das Formen von homogenen Monoschichten. Im Laufe der Untersuchungen hat sich herausgestellt, dass das Spreitungsverfahren einen wesentlichen Einfluss auf die Dicke der Schichten hat. Wenn die Clusterlösung ausschließlich neben den Dipper tropfweise auf der Wasseroberfläche gespreitet wird, werden auf dem Si-Wafer Monoschichten detektiert. Bei dem gleichmäßigen Verteilen des Lösungsmittels über die ganze Oberfläche kommt es zunehmend zur Entstehung von Doppelschichten. Einen möglichen Mechanismus der Doppelschichtbildung stellt die Abbildung 69 dar.

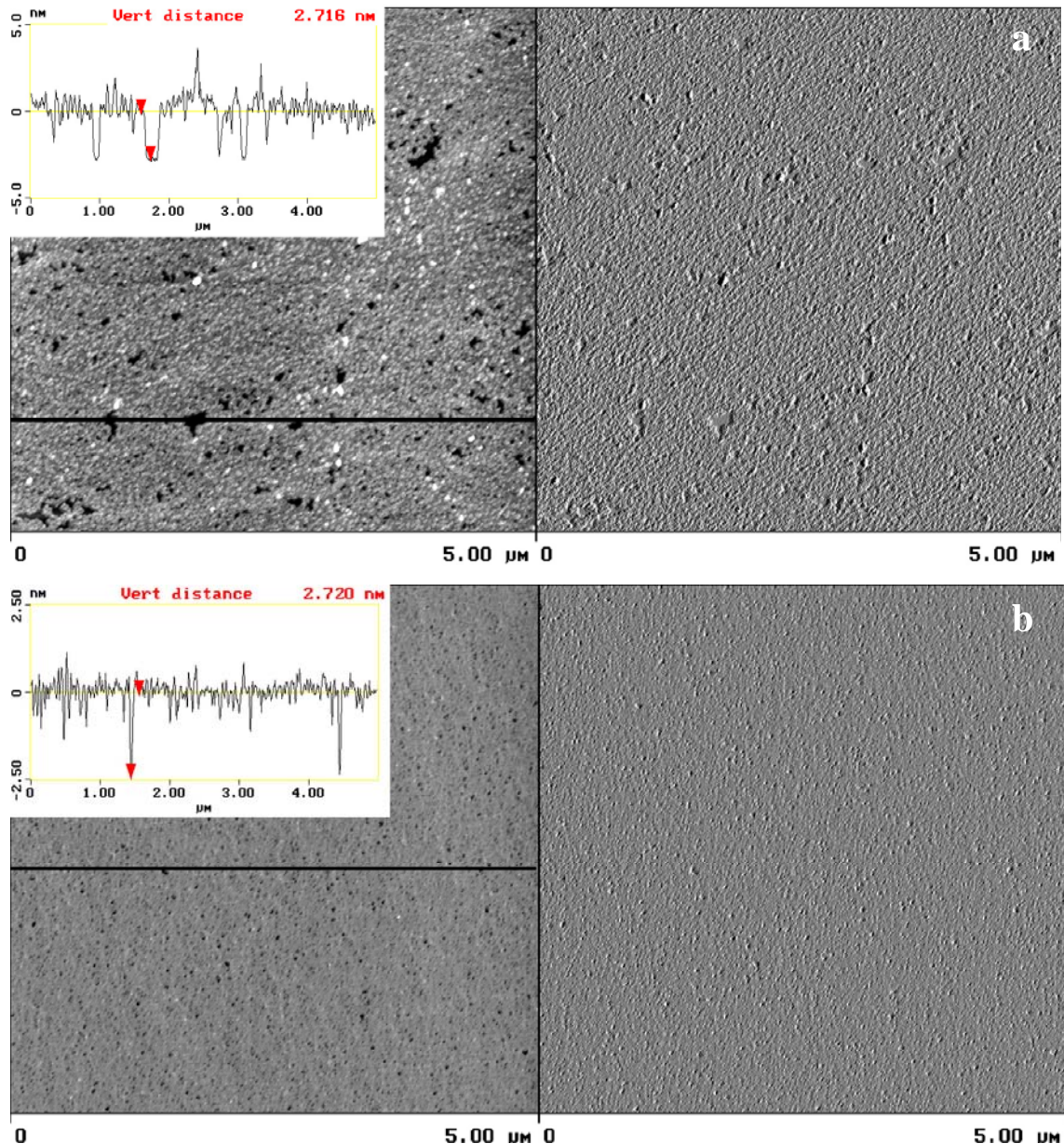


**Abb. 69:** Schematische Darstellung der Multischichtbildung.

Bei der Spreitung bzw. dem Aufbringen des ersten Tropfens der Clusterlösung auf die Wasseroberfläche werden die Monoschichten nach dem Selbstorganisationsprinzip gebildet (siehe Kapitel 2.3.2.). Nach weiteren Spreitungen werden Teile bereits gebildeter Domänen wieder gelöst. Dabei entstehen lokal konzentrierte Bereiche, aus welchen später ebenfalls nach dem Selbstorganisationsprinzip Multischichten geformt werden. Grund-

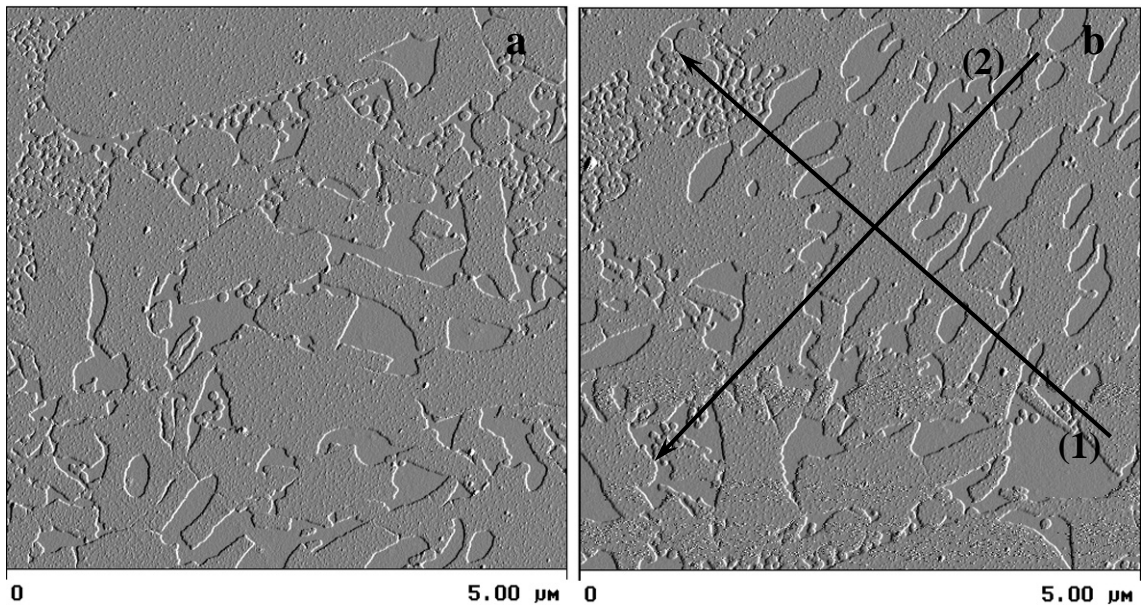
sätzlich schließt die Spreitung im Bereich des Dippers die Multischichtbildung nicht aus, aber sie verhindert, dass solche Strukturen auf ein Substrat übertragen werden. Während der Spreitung des Lösungsmittels kommt es zu einem Fluss, der vorhandene Aggregate vom Dipper abtransportiert. Es wird quasi die Struktur vom letzten Tropfen der Lösung auf das Substrat übertragen.

Die Erhöhung des Oberflächendruckes führt zur Verdichtung der Schichtstruktur (Abb. 70, 65, Anhang, Abb. 36).



**Abb. 70:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C, (a)  $\pi = 6$  mN/m, (b)  $\pi = 11$  mN/m).

Erwartungsgemäß schließen sich die Hohlräume der Schichten während der Komprimierung. Es wird bereits bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m ein homogener Film erzeugt. In einigen Fällen wurde folgender Ablauf des Kompressionsvorganges beobachtet (Anhang, Abb. 37, 38): Die Cluster bilden Multischichten an den Kontaktstellen der Domäne. Dabei wird der Oberflächendruck nicht durch die Umformung von Domänen bzw. durch die Reorganisation der Cluster, sondern durch die Multischichtbildung ausgeglichen. Es entstehen über 15 nm hohe Falten, obwohl auf der Oberfläche noch freier Platz vorhanden ist. Außer attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Clustern spielt die primäre Struktur der Filme eine große Rolle bei der Organisation der Schichten. Das gibt die Erklärung für die Faltenbildung. Abbildung 71 stellt zwei auf den ersten Blick ähnliche Filme dar.

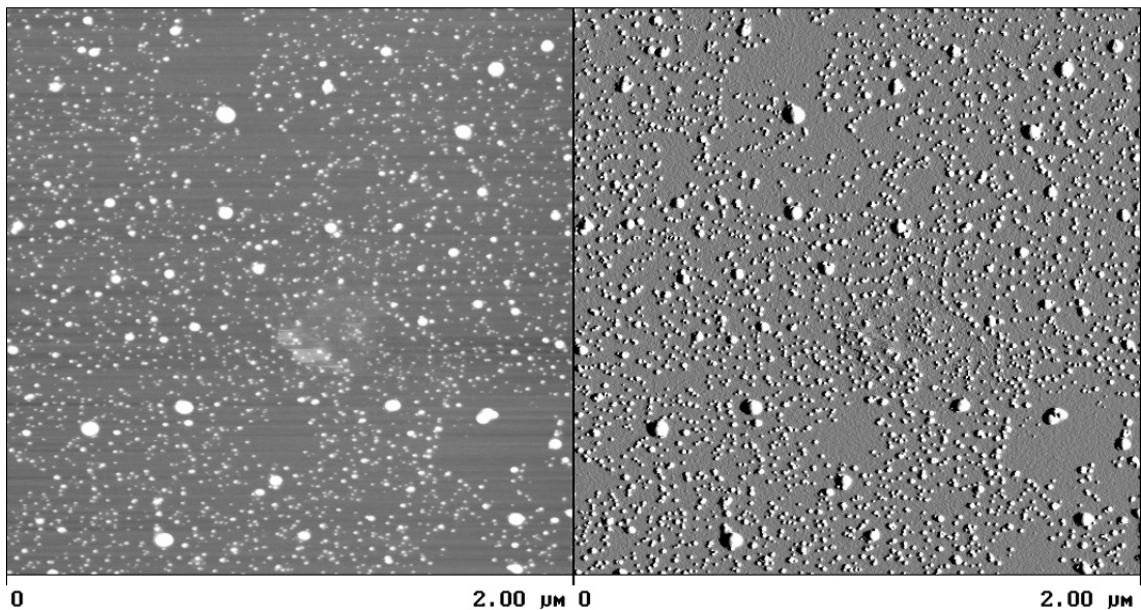


**Abb. 71:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C, (a)  $\pi = 1$  mN/m, (b)  $\pi = 1$  mN/m).

Während der Komprimierung von der Schicht (a) werden kleine, runde Aggregate sicherlich mit größeren verschmelzen und eine Einheit bilden. Die großflächigen Gebilde werden unabhängig von der Komprimierungsrichtung nicht umgeformt. Bei der Struktur (b) kann die Komprimierungsrichtung ausschlaggebend sein. Wenn dieser Vorgang in der Richtung 1 (Abb. 71, Pfeil 1) durchgeführt wird, kommt es höchstwahrscheinlich zu einem geschlossenen Film. Die Richtung 2 wird zur Faltenbildung führen. Besteht eine Schicht aus kleinen, gleichmäßig geformten Aggregaten, wird daraus ein gut geschlos-

sener Film hergestellt. Eine primäre Struktur aus großen, bereits geschlossenen Domänen (z.B. wie in der Aufnahme 71a oben abgebildet ist) hat eine Polyschicht zur Folge, da sich die Geometrie dieser Domänen kaum beeinflussen lässt.

Ebenfalls wurden die 3D-Ansammlungen von Clustern in Zeit-Versuchen beobachtet. Die beschichteten Si-Wafer wurden in bestimmten Zeitabständen wieder untersucht. Die Ergebnisse für sieben Tage und einen Monat alte Proben sind im Anhang (Abb. 39, 40) dargestellt. Die Abbildung 72 präsentiert die Messung einer drei Monate alten Probe.

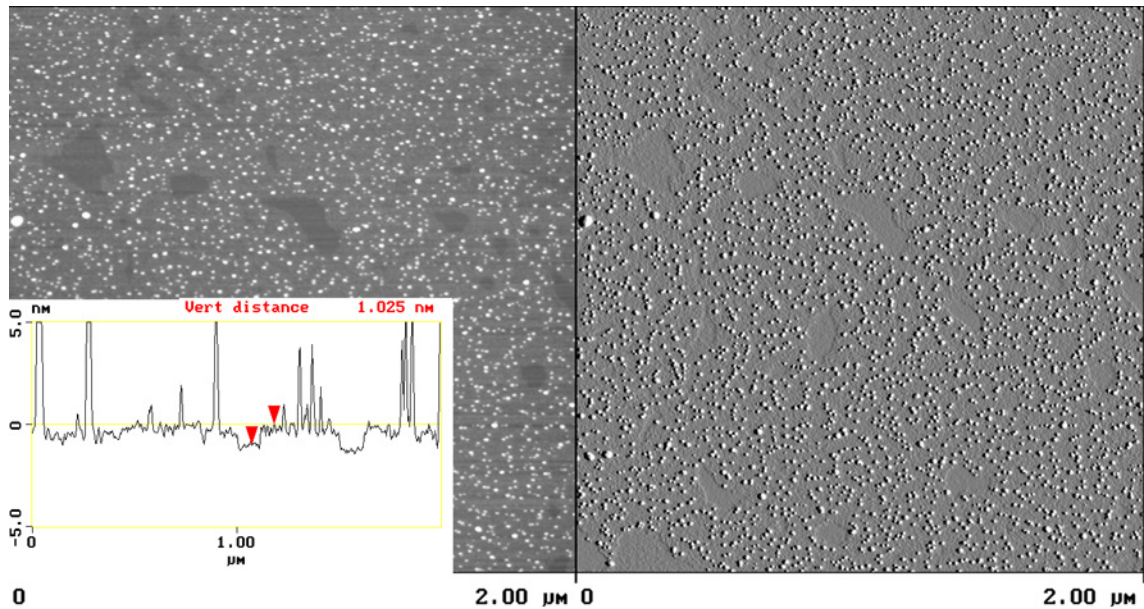


**Abb. 72:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer, drei Monate nach der Übertragung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

Mit der Zeit diffundieren die Cluster zueinander und organisieren sich in über 15 nm hohen Strukturen: Für die Diffusion sprechen die freien Flächen, die früher mit Clustern besetzt werden. Die Partikel bleiben mobil auf der festen Oberfläche. Im Gegensatz zu den Falten sind diese Aggregate nahezu rund.

Die bei 40°C hergestellten Schichten zeigen eine Multischichtbildung. Die durchschnittliche Höhe des Films beträgt ca. 10 nm, was bei  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  fünf Monolagen entspricht. Infolge der gestiegenen Temperatur erhöht sich die kinetische Energie der Wassermoleküle und der Partikel. Die Teilchen sind sehr beweglich, deswegen können sie bei der Komprimierung leichter in die dritte Dimension übergehen und Multischichten formen. Dies entspricht den Ergebnissen der  $\pi/A$ -Isothermenmessungen.

Niedrige Temperaturen haben keine Auswirkungen auf den Verlauf der  $\pi/A$ -Isothermen gezeigt. Die AFM-Untersuchungen zeigen die Organisation von 3D-Aggregaten, deren Form und Größe den nach *ca.* einer Woche selbstorganisierten Strukturen ähnelt (Abb.73).

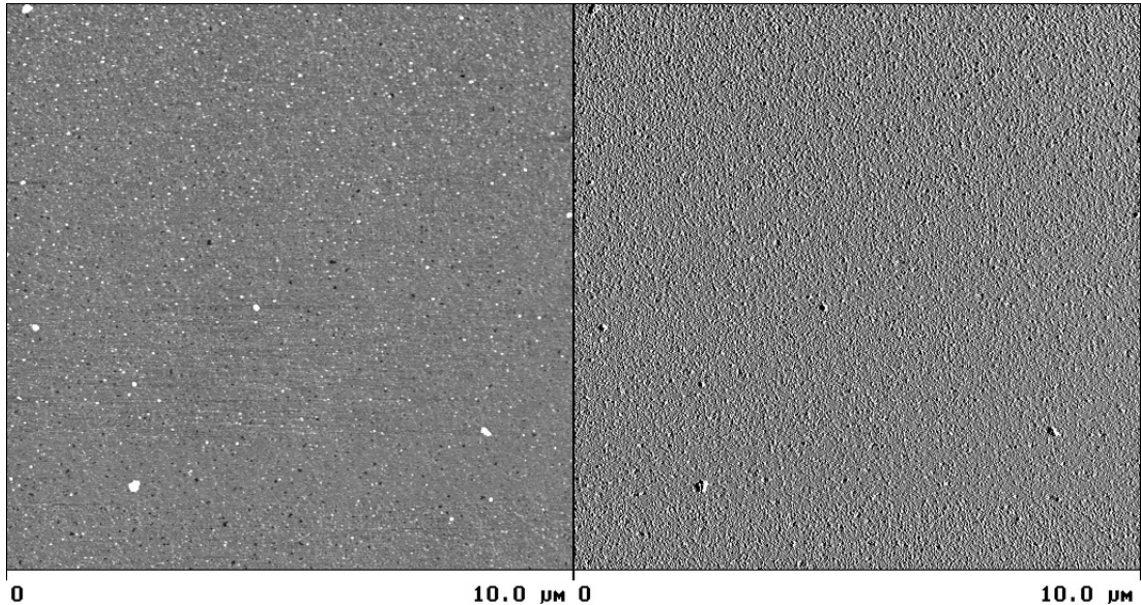


**Abb. 73:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $2^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20 \text{ mN/m}$ ).

Die in Abbildung 73 dargestellte Probe wurde innerhalb von 24 Stunden nach der Beschichtung ausgewertet, wodurch das zeitabhängige Aggregatwachstum ausgeschlossen wird. Die „frischen“ Proben haben immer eine dünne Wasserschicht zwischen dem Si-Wafer und dem Clusterfilm, welche die präzise Erfassung der Struktur nicht zulässt. Um den Trocknungsprozess zu beschleunigen, wurden die beschichteten Wafer in Exsikkator unter Vakuum über Nacht gelagert. Der Grund für die Entstehung der 3D-Aggregate konnte nicht ermittelt werden. Die Dicke des Films liegt unterhalb der einer Monoschicht, was für einen geschlossenen sowie inhomogenen Aufbau der Schichten spricht.

#### 4.4.2. $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$

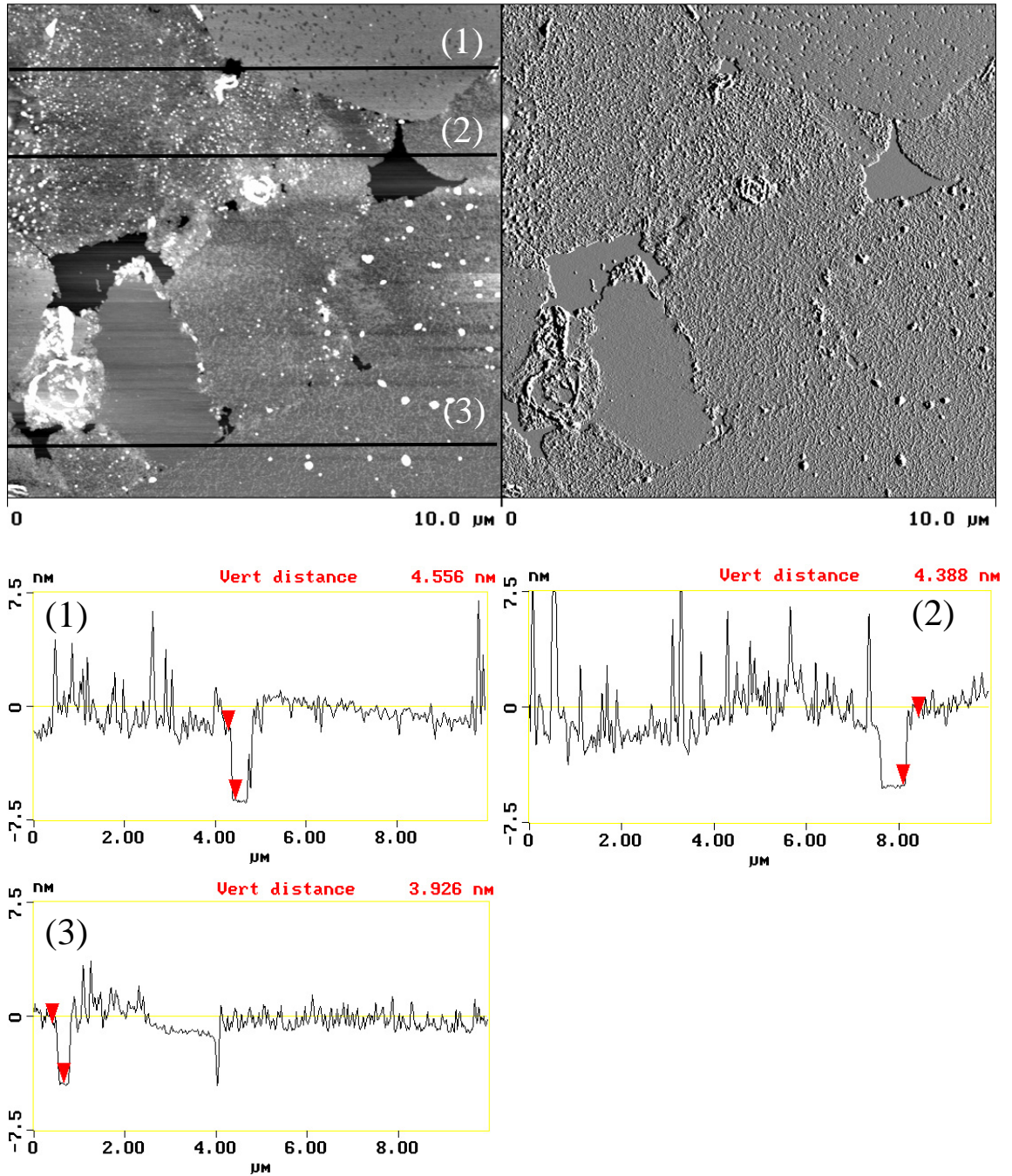
Mittels AFM-Untersuchungen wurden bei dem Silsesquioxan Cluster wesentliche Unterschiede zu dem Triphenylphosphan Cluster im Komprimierungsverhalten festgestellt. Bereits bei einem Oberflächendruck von 1 mN/m bilden Silsesquioxan Cluster großflächige, relativ gut geschlossene Schichten (Abb. 74).



**Abb. 74:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 1$  mN/m).

Ähnliche Strukturen werden bei  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  nur nach dem Erreichen von 11 mN/m detektiert. Die bei 6 mN/m hergestellten Schichten zeichnen sich aus durch eine sehr homogene und perfekt geschlossene Struktur aus (Anhang, Abb. 41), die im Fall des Triphenylphosphan Clusters nie erzeugt wurde. Allerdings wurden in „6 mN/m“ Proben einige höchst inhomogene Stellen gefunden (Abb. 75, Anhang Abb. 42). Anscheinend entstanden diese Gebilde direkt nach der Spreitung und wurden durch die Bewegung der Barriere zusammengefügt. Die Aufnahmen demonstrieren ein breites Spektrum der Aggregate von gut geschlossenen und homogenen über inhomogene 2D-Domänen bis hin zu 1D-Drähten aus Clustern. Alle Strukturen sind monomolekular. Ob die Drähte einen Cluster breit sind, kann nicht festgestellt werden, die Höhe der 1D-Aggregaten entspricht jedoch einem Cluster. Solche derartig großen Differenzen im Aufbau der Schichten können mit der Neigung des  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Clusters zur Bildung von großflä-

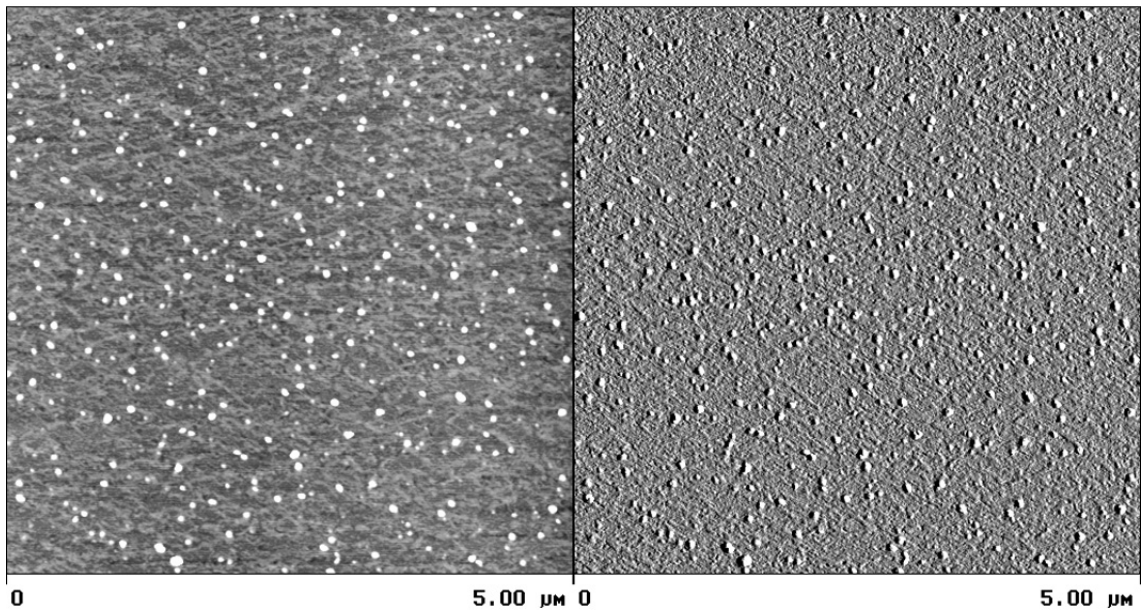




**Abb. 75:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 6$  mN/m).

chigen selbstorganisierenden Strukturen erklärt werden. Wie die BAM-Untersuchungen bereits verdeutlicht haben, organisieren sich die Silsesquioxan Cluster in über 1 mm großen Domänen. Wahrscheinlich stellt die Abbildung 74 eine dieser Domäne dar. Der Oberflächendruck von 6 mN/m reicht aus, um die poröse Struktur dieser Schichten zu schließen. Eine weitere Kompression führt zur Multischichtbildung. Die AFM Aufnah-

men in Abbildungen 76 und 43 (Anhang) zeigen den „geknickten“ Aufbau einer Schicht, die durch Überkompression entsteht.



**Abb. 76:** AFM-Aufnahme von den Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 11$  mN/m).

Nach 6 mN/m ist die Schicht geschlossen, und es kommt zur ersten Phase der Multischichtbildung (siehe Kapitel 2.3.2.1. Abb. 19 (a) und (b)). Die Bildung von polymolekularen Filmen bei bereits 11 mN/m erklärt, warum aus den  $\pi/A$ -Isothermen nicht der theoretisch berechnete Wert für den Durchmesser der  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Cluster abgeleitet werden konnte. Der Silsesquioxan Cluster wurde analog zum Triphenylphosphan Cluster untersucht. Dabei wurden keine weiteren bedeutsamen Unterschiede in der Struktur und Dynamik der Schichten beobachtet.

### Fazit:

- Mittels der AFM-Messungen wurde die Monoschichtbildung der Cluster bestätigt. Diese wird stark vom Spreitungsverfahren beeinflusst.
- Die AFM-Untersuchungen verdeutlichen, dass die Schichten in ihrer Geometrie sehr stabil sind und sich nur bis zu einem gewissen Grad umformen lassen. Die Überkompression verursacht lokale Multischichtbildungen. Als Ursache können die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Clustern beschrieben werden.

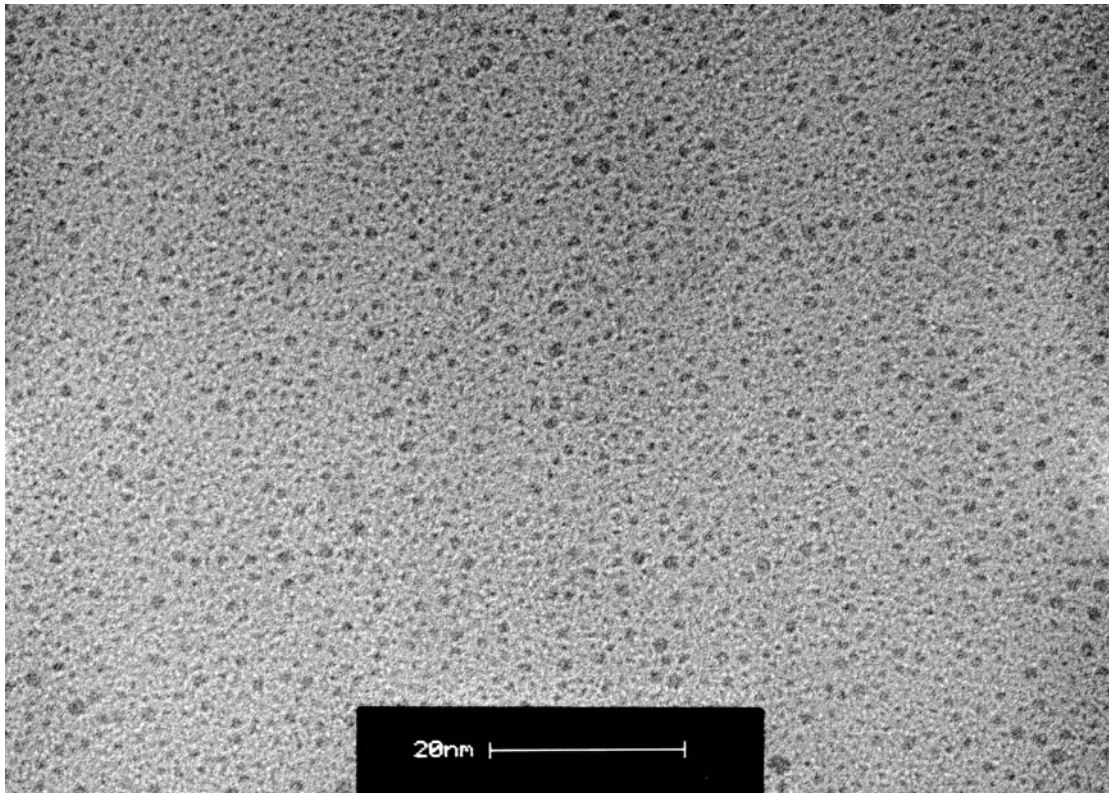
- Ob der Film nach der Komprimierung geschlossen aufgebaut wird, ist auch von der primären Struktur der Schichten abhängig. Diese Struktur lässt sich nicht vorhersagen oder beeinflussen.
- Der Oberflächendruck von 20 mN/m hat sich als ausreichend für die Herstellung von geschlossenen Schichten erwiesen.
- Mit dem Übertragungswinkel von 30° wurde das Brechen der Schichten verhindert.
- Erwartungsgemäß sinkt die Stabilität der Schichten mit steigender Temperatur. Als Folge dessen werden Multischichten gebildet. Eine niedrige Temperatur führt zur Bildung von 3D-Aggregaten. Der genaue Grund dafür konnte nicht festgestellt werden.
- Die Zeitversuche stellten die Mobilität der Cluster auf festen Substraten fest.

#### **4.5. TEM-Untersuchungen**

##### **4.5.1. $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$**

Der TEM stellt die einzige während der Arbeit zur Verfügung stehende Methode dar, die eine sichere Erfassung der einzelnen Cluster gewährleistet. Dies ermöglicht detaillierte Untersuchungen der Struktur und vor allem der Ordnung der Partikel. Die Schichten wurden nach dem bereits beschriebenen Verfahren hergestellt. Als Substrat für den Filmtransfer wurden Kohlenstoff- und Siliziumoxid-beschichtete TEM Grids verwendet. Die Übertragung erfolgte stets mit einem Winkel von 30° bei einem Oberflächendruck von 20 mN/m.

Abbildung 77 zeigt eine TEM-Aufnahme eines Films, der laut AFM vollständig geschlossen ist. Die Aufnahme zeigt eine relativ dicht gepackte Struktur mit ungeordneten Clustern. Ein erhöhter Oberflächendruck von 30 mN/m zeigte keine Auswirkungen auf die Struktur der Schichten. Ebenfalls wurden die Filme bis zu einem Oberflächendruck von 20 mN/m komprimiert und für *ca.* 15 Stunden in komprimiertem Zustand zur Entspannung bzw. zur Teilchenreorganisation belassen. Anschließend wurde der Film wieder auf 20 mN/m komprimiert und auf ein TEM Grid übertragen. In einem anderen Versuch wurde die Schubbarriere während der Komprimierung mehrfach bei

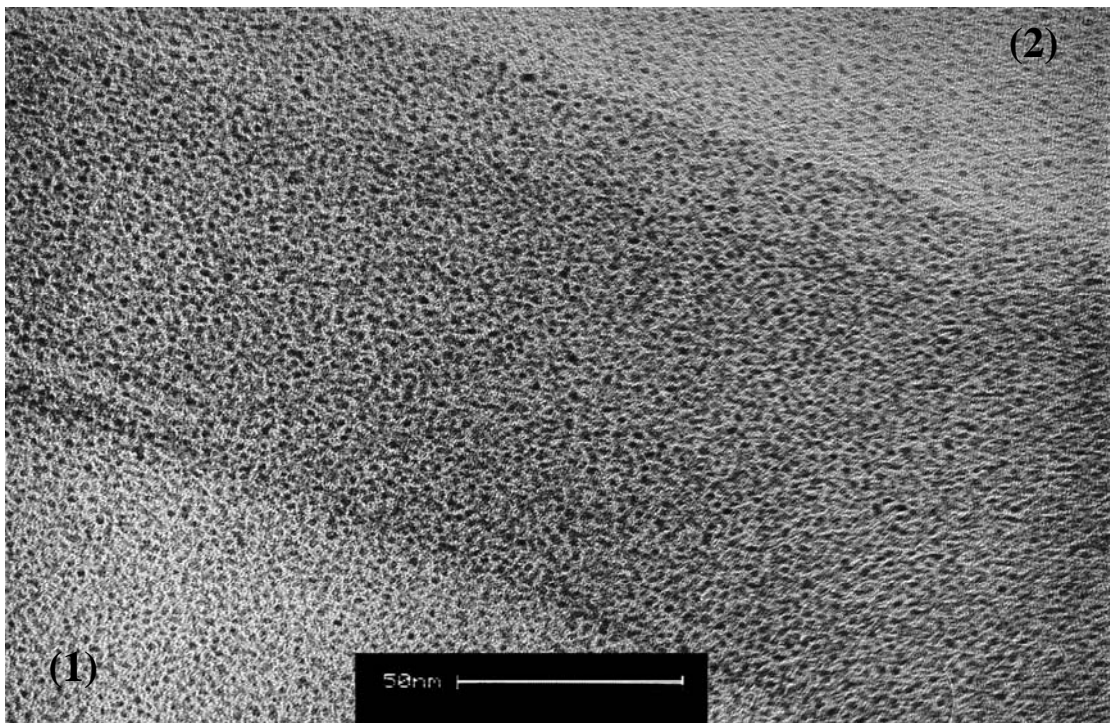


**Abb. 77:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

unterschiedlichen Drücken angehalten, bis zur Entspannung auf min. 4 mN/m gewartet und anschließend weiter komprimiert. Ebenso wurden mehrfache Komprimierungen/Expandierungen angewandt. Keines dieser Verfahren bewirkte eine Verbesserung der Struktur. Die Partikel blieben ungeordnet. Entsprechend den AFM-Untersuchungen wurden auf den TEM-Fotos die Aggregate aus nicht organisierten Clusterstrukturen gefunden (Abb. 78, Anhang, Abb. 44). Die Überkompression führt zur Faltenbildung (Abb. 79, Anhang, Abb. 45). Die Aufnahme 79 zeigt eine der Falten, die ebenfalls bei AFM zu sehen waren. Die Faltenbildung bestätigt die Stabilität der Strukturen und die Tatsache, dass ab einer bestimmten Dichte keine geschlosseneren und damit geordneteren Strukturen durch die Komprimierung erzeugt werden können. Eine interessante Besonderheit ist, dass die Dichte der Teilchen an beiden Seiten der Falte unterschiedlich ausfällt. Bei näherer Betrachtung kann die Schicht (1) als Multischicht bezeichnet werden. Anhand der TEM-Aufnahmen lässt sich keine exakte Anzahl an Monoschichten ermitteln. Wahrscheinlich entstand die Multischicht (1) bereits nach der Spreitung.



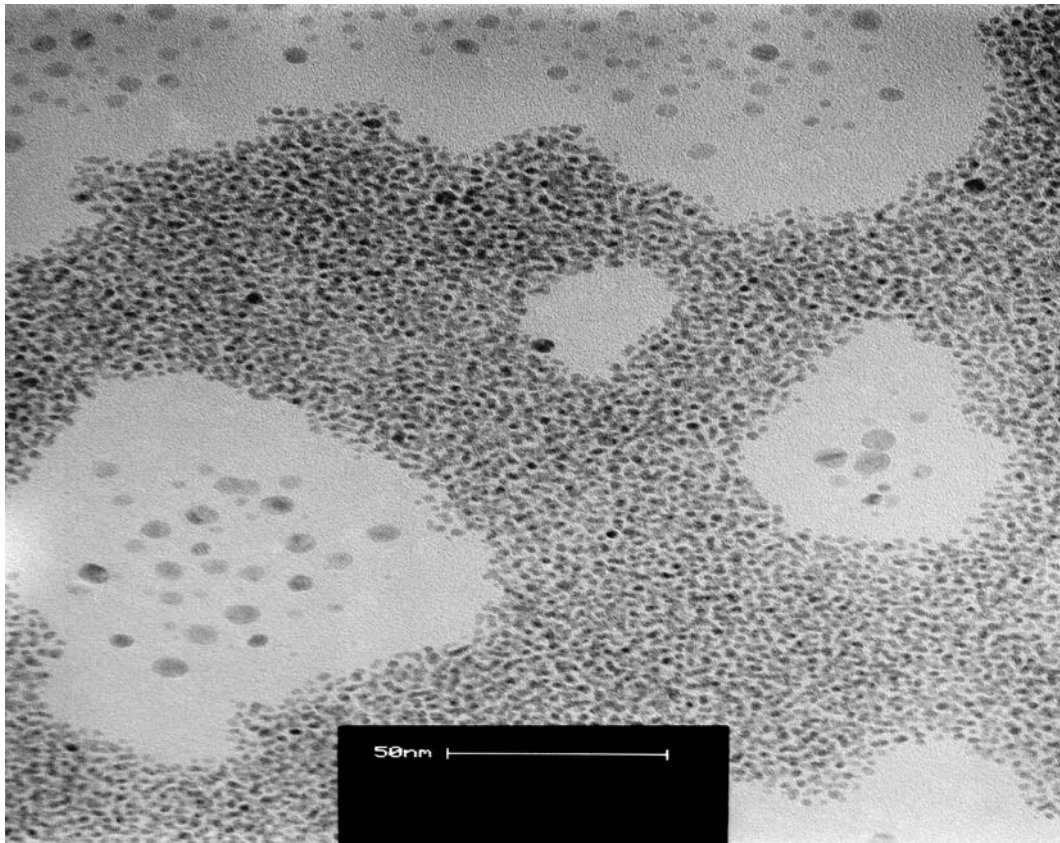
**Abb. 78:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



**Abb. 79:** TEM-Aufnahme einer Falte im Film aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

Eine der Abbildung 68 ähnliche Struktur wurde ebenso bei TEM-Aufnahmen beobachtet. Die Abbildung 46 (Anhang) zeigt ungewöhnlich dicht gepackte Ansammlungen von Clustern, die auf Multilagen in der Monoschicht hindeuten. Die Aggregate in dieser Form können nicht durch die Kompression, sondern nur durch Selbstorganisation entstehen.

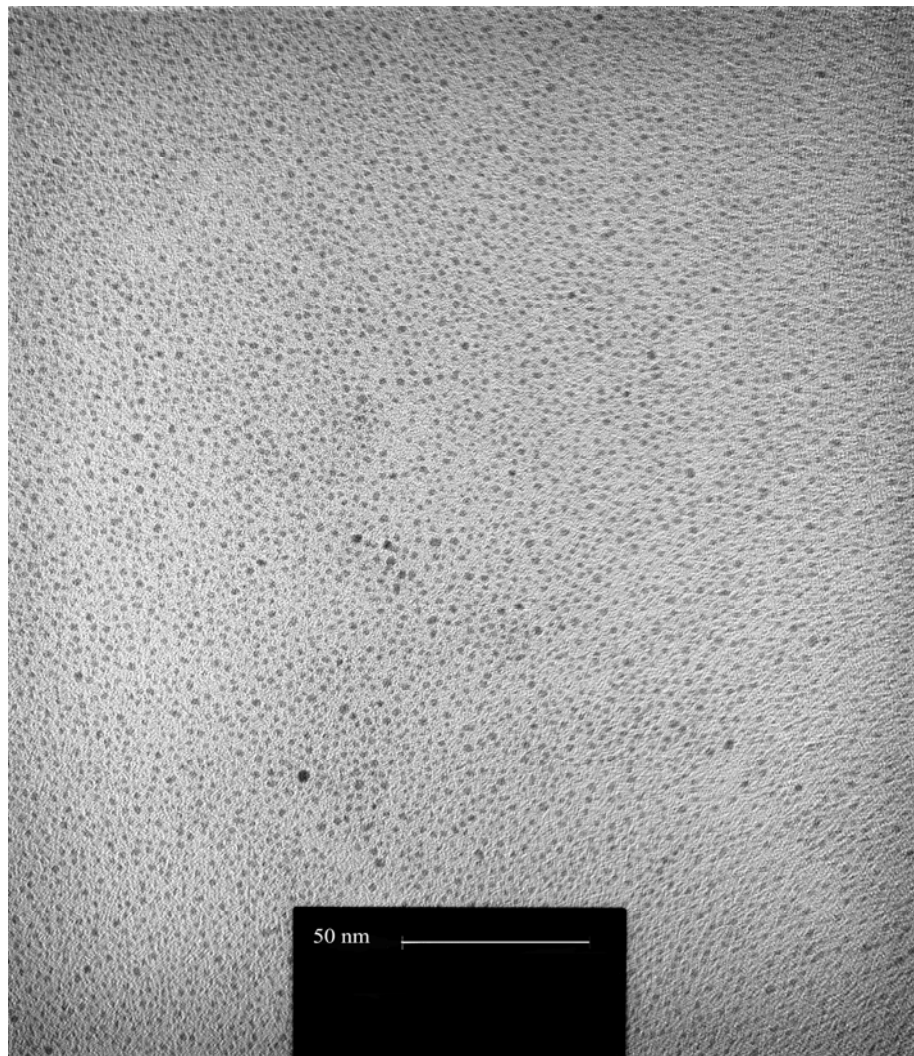
Da für die Stabilität der Clusterdomänen die attraktive Wechselwirkungen verantwortlich gemacht werden, wurde versucht diese Kräfte durch die Zugabe von Additiven sowohl im Wasser als auch auf der Wasseroberfläche zu beeinflussen. Dabei wurde Dichloressigsäure, THF, Ethanol, Aceton in verschiedenen Konzentrationen dem Wasser zugemischt. Auf der entstandenen Subphase wurde eine  $10^{-5}$  M Clusterlösung gespreitet. Die Komprimierung und die Übertragung der Schichten erfolgte nach dem früher beschriebenen Verfahren. THF, Ethanol sowie Aceton zeigten keine Auswirkungen auf die Organisation der Schichten. Dichloressigsäure bewirkte eine Verschlechterung der Struktur (Abb. 80, Übersichtsbild: Anhang, Abb. 47).



**Abb. 80:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einer 10 vol. %-igen Dichloressigsäurelösung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20$  mN/m).

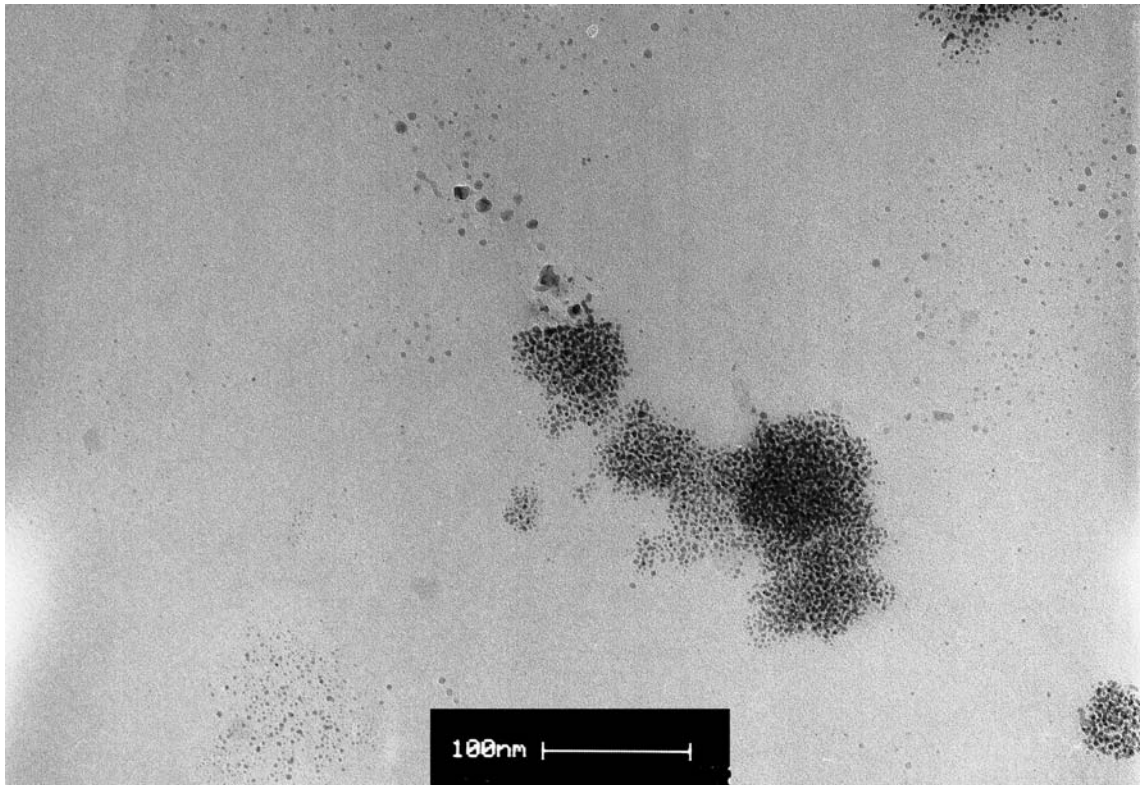
Die Cluster bilden stets Multilagenn aus. Die Schicht hat zahlreiche Fehlstellen in Form von Hohlräumen. Diese entstehen, weil Dichloressigsäure selbst eine Schicht auf der Oberfläche bildet und damit das Schließen des Clusterfilms verhindert. Bei höheren Drücken tauchen die Säuremoleküle nicht ab. Es werden noch unregelmäßigere Strukturen geformt.

Gute Ergebnisse wurden bei Zugabe von Toluol auf den komprimierten Film erzielt. Die Cluster sind schwer in Toluol löslich. Das Lösungsmittel wurde über den Clusterfilm gesprüht, damit die Schicht gleichmäßig mit Toluol bedeckt wird. Nach der Verdunstung entspannte sich der Film durchschnittlich auf 6 mN/m, deswegen wurde wieder bis 20mN/m komprimiert und anschließend auf ein Substrat übertragen. Die erzeugte Schicht präsentiert Abbildung 81.



**Abb. 81:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  nach der Toluol-Behandlung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20$  mN/m).

Der Hauptvorteil dieses Verfahrens ist die dichtere Packung der Cluster im Vergleich zur einfachen Komprimierung. Das Toluol zerstört die primäre Struktur der Schichten und gibt den Partikeln mehr Zeit zur Reorganisation, da es viel langsamer als Dichlormethan verdunstet. Aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in Toluol gehen die Teilchen nicht ins Toluol über, wodurch die Bildung von Multilagen verhindert wird. Proben, die mit Toluol behandelt wurden, bildeten zur keiner Zeit Multischichten aus. Diese Tatsache lässt vermuten, dass die Toluol-Behandlung den Abbau von polymolekularen Filmen bewirkt. Die Toluol-Behandlung behebt zudem das Problem der Zerstörung der Schichten beim Filmtransfer auf TEM-Grids. Die TEM-Grids wurden meistens für eine parallele Übertragung auf den Si-Wafer gelegt. Dies erlaubt einen direkten Vergleich der Ergebnisse. Obwohl die AFM-Messungen eine geschlossene Schicht anzeigten, wurden auf den TEM-Grids oft nur einzelne Fraktale gefunden (Abb. 82, Anhang, Abb. 48).



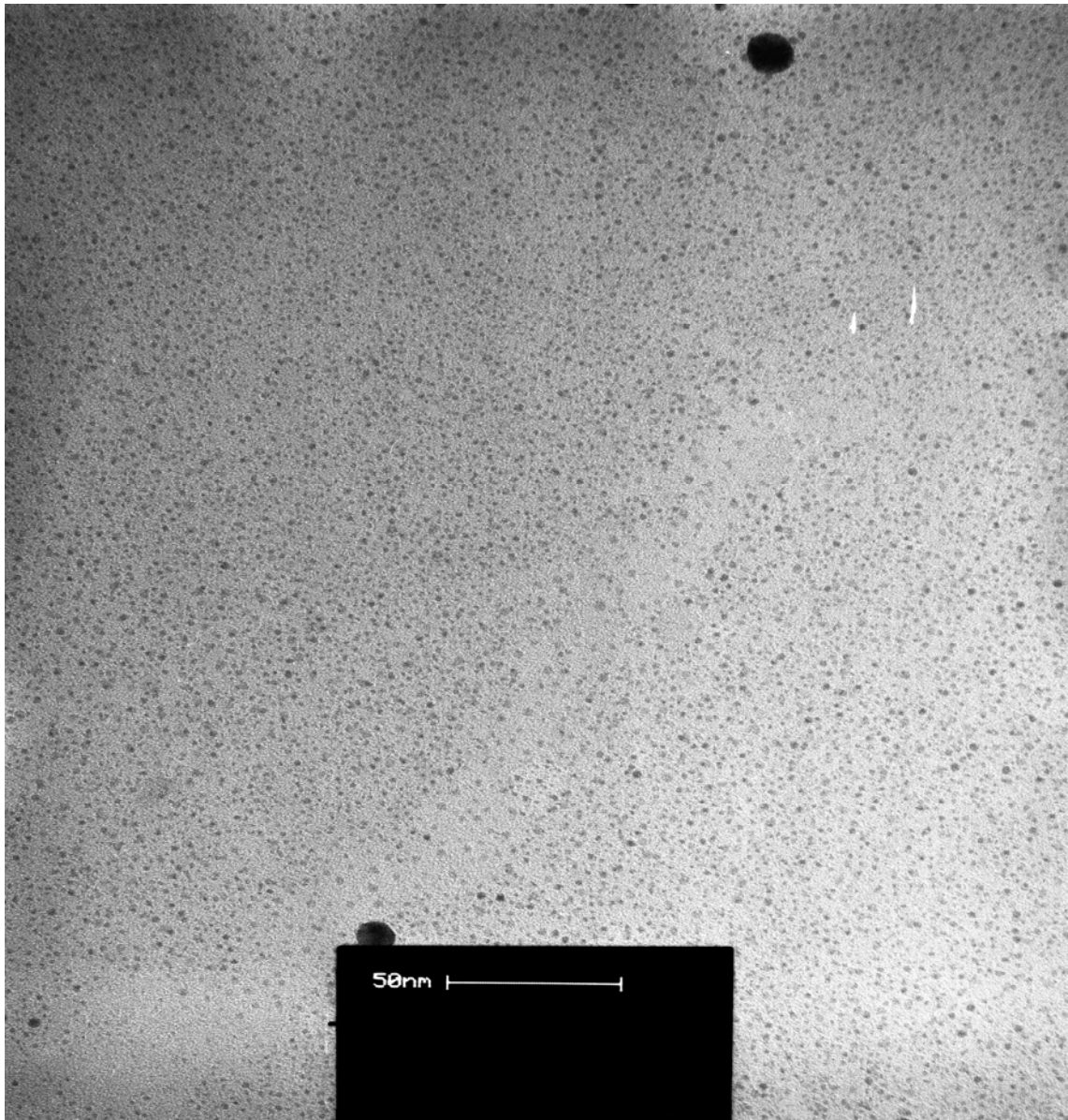
**Abb. 81:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

Mit der Toluol-Behandlung wurde dieses Problem behoben und die Grids komplett beschichtet. Die dichtere Packung der Teilchen verleiht den Filmen mehr Stabilität, was



sich auch bei der Übertragung widerspiegelt. Durch die Toluol-Behandlung konnte keine Ordnung der Partikel in den Schichten erreicht werden.

Um die Brechung der Schichten an der Oberfläche der TEM-Grids zu vermeiden und die Beweglichkeit der Teilchen auf dem festen Substrat zu erhöhen, wurde das Grid mit Phospholipiden (DMPC) beschichtet. Das Grid wurde mit einer Schicht Phospholipide, „Kopf-Gruppe“ zur Substratoberfläche, bedeckt. Anschließend wurde der Clusterfilm auf das modifizierte Grid übertragen. Das Ergebnis dieses Versuches stellt Abbildung 82 dar.



**Abb. 82:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen auf ein phospholipidbehandeltes TEM-Grid mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

Wie bei der Toluol-Behandlung wurde nach der Verwendung von Phospholipiden eine gute Transferrate erreicht. Die Cluster in den Schichten sind dicht gepackt, aber immer noch nicht geordnet. Allerdings ist es ungewiss, ob eine dichte Struktur vor der Übertragung vorhanden war oder durch den Transfer auf der weichen Phospholipid-Unterlage erzeugt wurde. Auf jeden Fall wird mittels dieses Verfahrens die Übertragung auf TEM-Grids wesentlich verbessert. Die Kombination der beiden zuletzt vorgestellten Methoden brachte jedoch keine messbare Steigerung der Ordnung der Partikel.

Die erhöhte Stabilität der Schichten und in einigen Fällen dichtere Packung der Cluster kann durch die „Einpolymerisierung“ erreicht werden. Genauer betrachtet erfolgt dabei ein Ligandenaustausch. Das Triphenylphosphin wird durch die Linkermoleküle ausgetauscht. Dafür wird TBBT (4,4'-Thiobis(Benzenethiol)) in Toluol in einer Konzentration von 1:1 zur Ligandenmenge gelöst. Die Schichten werden mit TBBT-Lösung besprüht und nach der Verdunstung des Lösungsmittels auf das Substrat übertragen. Die Struktur dieser Schichten zeigten kaum Unterschiede zu den mit reinem Toluol behandelten Schichten. Wird der Film nach der Schäffer-Methode übertragen, so kann das Brechen der einpolymerisierten Schicht beobachtet werden (Anhang, Abb. 49). Die exakte Grenze der Schicht deutet auf einen gelungenen Austausch hin. Die Verwendung von konzentrierten Lösungen (z.B. 1:40 zur Ligandenmenge) verursacht die Kristallisation von Partikeln in 3D-Aggregaten (Anhang, Abb. 50). Die Teilchen sind in diesen Gebilden perfekt geordnet. Wenn anstatt TBBT 1,4-Benzenedithiol (BDT) verwendet wird, entstehen noch dichtere Packungen der Cluster in den Schichten (Anhang, Abb. 51). In solchen gut geschlossenen Filmen können lokal geordnete Bereiche gefunden werden. Die höhere Dichte der Partikel wird mit der Funktion der Linker-Moleküle erklärt.

Auf der Grenzfläche Wasser/Toluol sind die Cluster wesentlich beweglicher als auf der Wasseroberfläche. Wenn zwei Cluster sich weit genug annähern, werden sie durch ein Linker-Molekül fest verbunden und können ihre Positionen nicht mehr verändern. Da das TBBT-Molekül größer als BDT ist, werden dementsprechend die Abstände zwischen den Teilchen größer. Außerdem neigen die Linker zur Polymerisation in Anwesenheit von Sauerstoff. Aus BDT entsteht TBBT usw.. Deswegen wachsen die Abstände zwischen den Clustern während des Ligandenaustauschs, auch wenn TBBT anstatt BDT verwendet wird. Auch durch dieses Verfahren werden die Cluster nicht großflächig geordnet.

In einer anderen Methode wurde eine ohne Zusatzmittel hergestellte Schicht einer Dichlormethanatmosphäre für 3, 6, 15 und 40 Stunden ausgesetzt. Die Dichlormethanmoleküle sollen die Wechselwirkungen zwischen den Clustern mindern und somit die

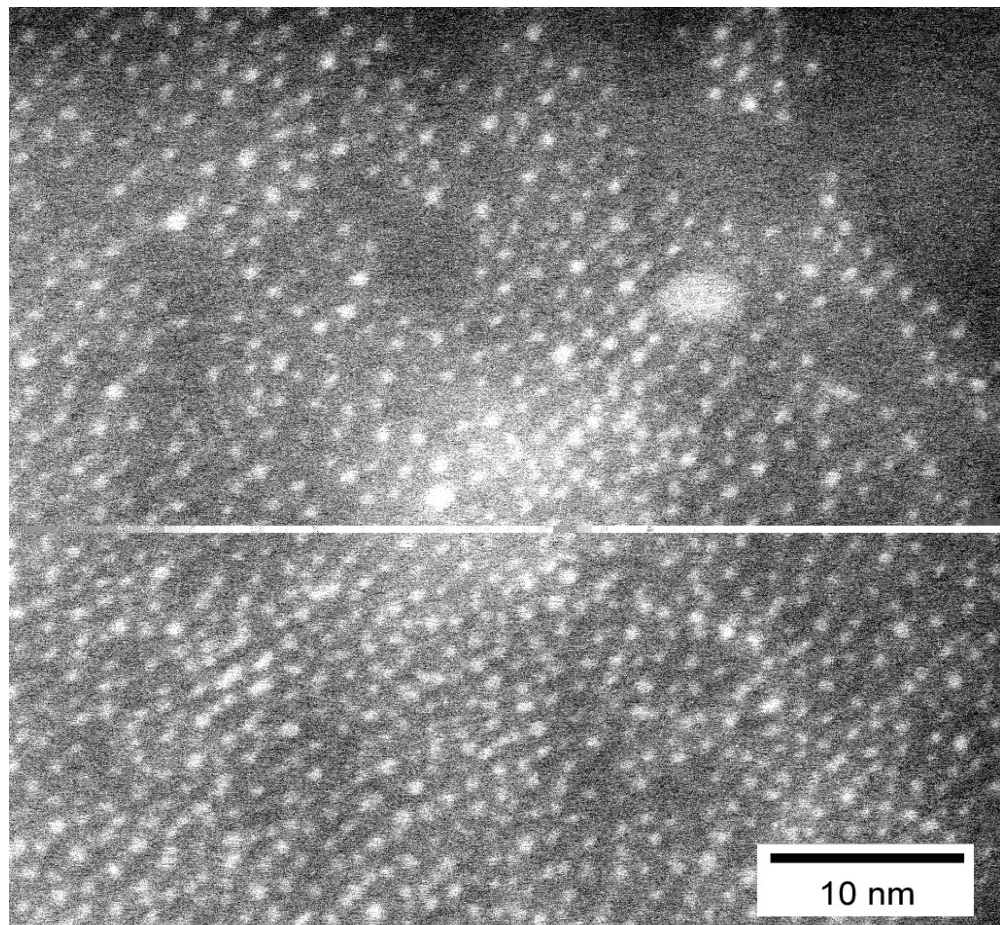
Reorganisation der Partikel erleichtern. Wie die TEM-Untersuchungen gezeigt haben, bilden die Cluster unter diesen Bedingungen Goldfilme aus (Anhang, Abb. 52). Mittels TEM-Untersuchungen im Rastermodus wurde die Dicke der in Abbildung 52 dargestellten grauen Flächen auf *ca.* 2 nm bestimmt. Die Dicke der amorphen Gebilde und die den einzelnen Clustern ähnliche Elektronendurchlässigkeit deuten auf einen Goldfilm und nicht auf eine Kolloidbildung hin. Demzufolge sind die Cluster auf der Oberfläche mobil. Die Filme können ihre Struktur ändern, und die Cluster durch Selbstorganisation geordnete Schichten ausbilden. Wahrscheinlich ist das Lösungsmittel zu aggressiv, so dass reine Abspaltung der Liganden und Koaleszens der Clusterkerne stattfindet.

Obwohl die Cluster direkt nach der Spreitung durch Selbstorganisation Aggregate bilden, wurden im gesamten Verlauf der Arbeit keine geordneten Domänen beobachtet. Ein Grund dafür kann die sehr große Wasseroberfläche sein. Im Gegensatz zu den Untersuchungen der Selbstorganisation, bei der die Clusterlösung auf einer Fläche von *ca.* 3 cm<sup>2</sup> gespreitet wurde, wird bei der LB-Technik eine Fläche von 600 cm<sup>2</sup> verwandt. Für 3 cm<sup>2</sup> reichen wenige Tropfen des Lösungsmittels aus, um die Oberfläche vollständig zu benetzen. Die ausreichende Menge an Lösungsmittel führt zur Ausbildung einer Grenzfläche, an der sich die Cluster anreichern können. Die Fehlstellen werden entweder durch Reorganisation oder zusätzliche Teilchen aus der Lösung ausgeglichen. Die dafür benötigte Zeit wird durch den Überschuss an Lösungsmittel gewährleistet. Die sehr große Oberfläche des LB-Trogs verhindert diese Vorgänge. Die Spreitung und Verdampfung des Lösungsmittels dauert lediglich wenige Sekunden, und der Zeitrahmen ist für die Organisation der Teilchen zu kurz.

#### **4.5.2. Au<sub>55</sub>(T<sub>8</sub>-OSS-SH)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>**

Die Silsesquioxan-Cluster wurden auf die gleiche Weise wie die Triphenylphosphin Cluster zu Schichten komprimiert und auf Grids überführt. Die Filme aus Au<sub>55</sub>(T<sub>8</sub>-OSS-SH)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> lassen sich ohne zusätzliche Behandlung auf Träger übertragen. Wie bereits beschrieben wurde, bilden diese Cluster großflächige und geschlossene Schichten. Dies wurde auch mittels TEM bestätigt (Anhang, Abb. 53). Die Teilchen in den Filmen sind bereits ohne die Phospholipid- und Toluol-Behandlung sehr dicht gepackt. Die Struktur der Schichten ähnelt der nach der BDT-Einpolymerisierung bei Au<sub>55</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub>. Die Teilchen sind lokal geordnet, aber eine großflächige Ordnung wurde nicht beobachtet. Eine weitere Vergrößerung führt oft zu Schwierigkeiten bei der Abbildung von Au<sub>55</sub>-

Clustern. Da die Partikel extrem klein sind, geben sie schwache Kontrastdifferenzen und sind kaum vom Hintergrund zu unterscheiden (Anhang, Abb. 54). Der Raster-Modus erlaubt die Abbildung sehr kleiner Partikel. In diesem Modus arbeitet das TEM wie ein REM (Raster Elektron Mikroskop), die Auflösung ist jedoch viel höher. Es wurde versucht, die Cluster mittels REM darzustellen (Anhang, Abb. 55, 56). Wegen der zu geringen Auflösung können jedoch keine einzelne Cluster abgebildet werden. Diese Methode ermöglicht aber die Beobachtung der Multischichtbildung. Die mittels TEM aufgenommenen Bilder stellen die Abbildungen 83 und 57 (Anhang) dar.

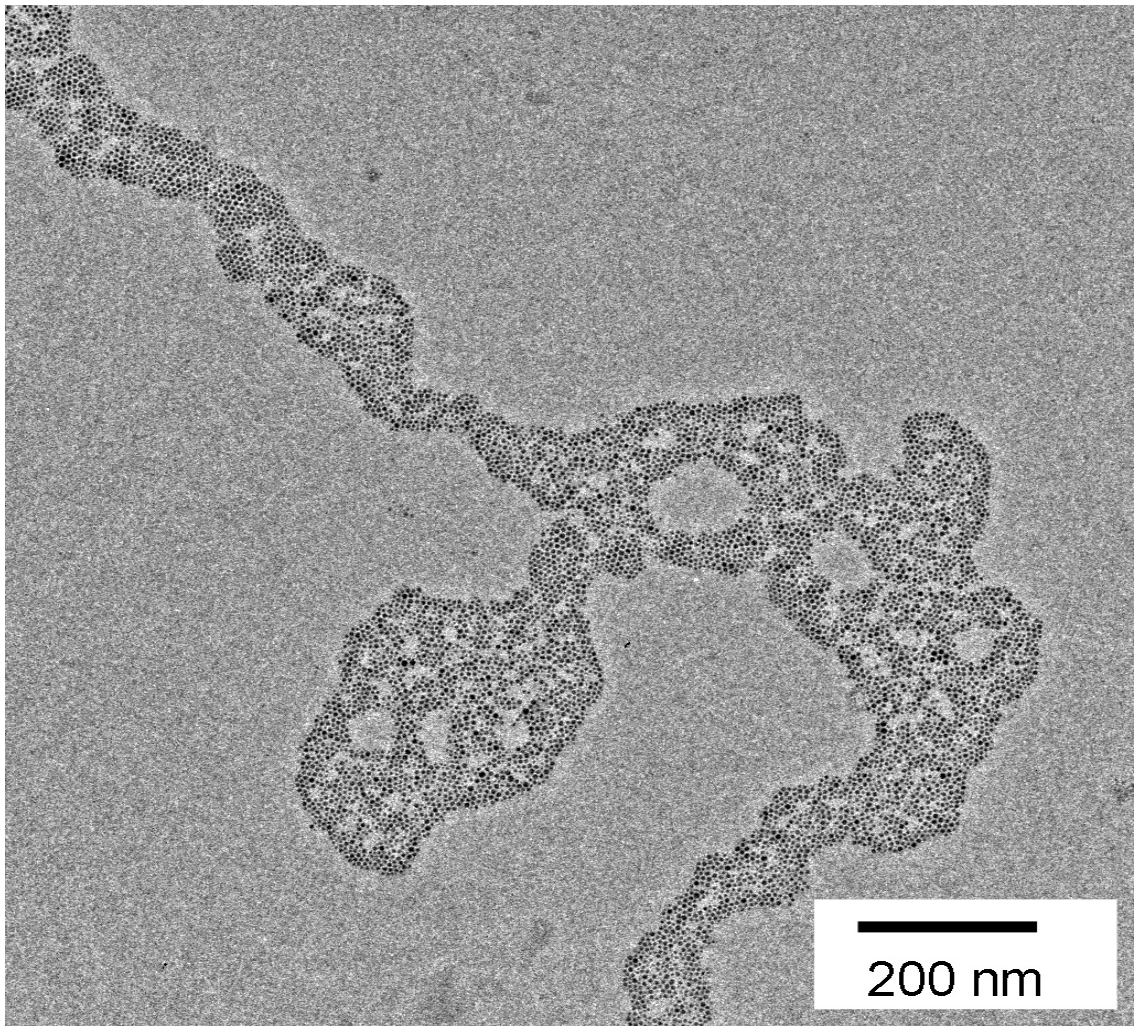


**Abb. 83:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  (Raster-Modus). (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

Die Aufnahmen 83 und 57 verdeutlichen die lokale Ordnung der Partikel. Aus früheren TEM-Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die Ordnung der Cluster durch Selbstorganisation entsteht. Der Vergleich beider Cluster unterstreicht die Bedeutung der Ligandenhülle bei der Organisation der Teilchen.

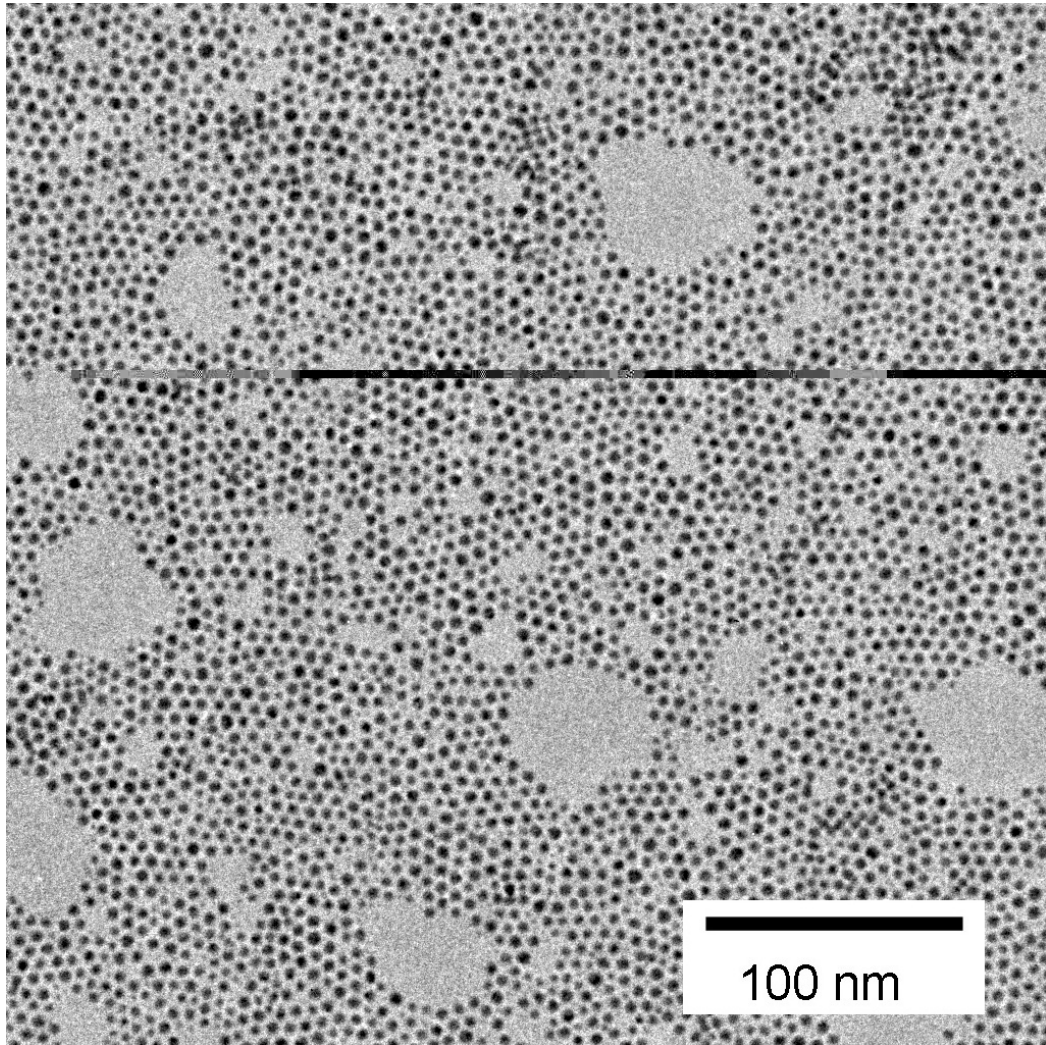
### 4.5.3. Dodekanthiolstabilisierte Goldkolloide.

Die Dodekanthiolstabilisierten Kolloide wurden ausführlich von Huang *et al.*<sup>[113-117]</sup> untersucht. Allerdings wurden in vorliegender Arbeit *ca.*  $3 \pm 1$  nm große Partikel benutzt, die während des Ligandenaustauschs aus Au<sub>55</sub>-Clustern hergestellt wurden. Huang hat für seine Forschungen 8,3 nm große Teilchen verwendet. Die 3 nm großen Kolloide bilden Netzwerke bzw. keine geschlossenen Filme aus, was mittels BAM, AFM (Anhang, Abb. 58, 59) und TEM bestätigt wurde (Abb. 84).



**Abb. 84:** TEM-Aufnahme von dem Netzwerk aus Goldkolloiden. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

Die Kolloide organisieren sich in geordneten *quasi-1D*-Strukturen. Diese Strukturen sind auch bei hohem Oberflächendruck sehr stabil. Die Toluol-Behandlung von komprimierten Schichten bewirkt einen Kollaps des Netzwerks. Dabei werden die *1D*-Strukturen gefaltet. Es entsteht ein *2D*-Film (Abb. 85, Anhang, Abb. 60, 61).



**Abb. 85:** TEM-Aufnahme eines Films aus Goldkolloiden nach der Toluol-Behandlung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

Die Teilchen sind hexagonal geordnet. Die Fehler in der Struktur sind auf Differenzen der Partikelgröße zurückzuführen. Dies bestätigt die Wirksamkeit der Toluol-Behandlung. Die Organisation der Kolloide in großflächigen Filmen liegt außerhalb der Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit, deswegen wurden keine weiteren Forschungen für die Verbesserung der Flächenbedeckung und der Ordnung der Partikel vorgenommen. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen einen stark ausgeprägten Unterschied im Verhalten der 3 nm großen Kolloide zu den 8,3 nm großen Kolloiden, obwohl beide Partikel einen Goldkern besitzen, der durch Dodekanthiol passiviert wurde. Die vorgestellten Ergebnisse untermauern die Aussage, dass die Teilchengröße einen wesentlichen Einfluss auf die Organisation der Partikel ausübt.

**Fazit:**

- Die TEM- im Zusammenhang mit den AFM-Untersuchungen ermöglichen die ausführliche Auswertung der  $\pi/A$ -Isothermen. Demnach stellt das Anfangsplateau eine flüssig-expandierte Phase, die mit steigendem Oberflächendruck in eine flüssig-kondensierte Phase transformiert wird, dar. Der Zustand einer fest-kondensierten Phase wird nicht erreicht, da die Schicht bereits in flüssig-kondensiertem Zustand zusammenbricht.
- Die Verfahren, die ausschließlich auf Komprimierung/Expandierung basieren, d.h. ohne Verwendung weiterer chemischer oder physikalischer Hilfsmittel, haben keine Ordnung in den Filmen aus Clustern bewirkt. Daraus lässt sich schließen, dass großflächig organisierte Schichten durch die ausschließliche Anwendung der LB-Technik nicht hergestellt werden können.
- Die Übertragung der Filme ist ein sehr komplizierter und fehleranfälliger Vorgang, der hohe Ansprüche an die Substrate stellt. Zwar ist jetzt gelungen, alle verwendeten Substrate zu beschichten, einige Träger mussten jedoch vorbehandelt werden.
- Durch die Komprimierung wurden geschlossene Schichten hergestellt. Eine großflächige Ordnung der Partikel konnte nicht erzeugt werden.
- Der Einsatz von Additiven in der Wasserphase hat keine positiven Ergebnisse gezeigt. Das Besprühen der komprimierten Schichten mit reinem Toluol verbessert die Übertragungseigenschaften der Schichten, was auf die dichtere Struktur der Filme und die damit höhere Stabilität zurückzuführen ist.
- Die Linker-Moleküle steigern neben der Stabilität auch die Partikeldichte im Film. Dies verbessert die Ordnung der Teilchen.
- Die Phospholipide erwiesen sich als hilfreich bei der Vorbereitung der Substrate für die weitere Übertragung der Schichten. Die gewünschte Organisation der Cluster wurde dadurch nicht erreicht.
- Die Anwendung einer gesättigten Lösungsmittelatmosphäre brachte höchst interessante Ergebnisse. Die Forschung auf diesem Gebiet sollte fortgesetzt werden, um eventuell durch dieses Verfahren geordnete Filme zu erzeugen.
- Der Vergleich von Au<sub>55</sub>-Clustern mit unterschiedlichen Ligandenhüllen und Goldkolloiden verschiedener Größe mit gleichen Ligandenhüllen zeigt einen

wesentlichen Einfluss der Teilchengröße und deren Ligandenhülle auf die Ordnungseigenschaften der Partikel. Die *ca.* 3 nm Kolloide können ohne großen Aufwand geordnet werden. Im Gegensatz dazu wurden Au<sub>55</sub>-Cluster bislang noch nicht großflächig organisiert.



## 5. Zusammenfassung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Herstellung regelmäßiger und möglichst dichter Anordnungen von ligandstabilisierten Goldnanoclustern in monomolekularen Schichten auf ausgewählten Substraten. Für die Schichtenpräparation wurde die Langmuir-Blodgett-Technik ausgewählt, da die Selbstorganisation der Au<sub>55</sub>-Cluster bereits seit langem erforscht wird. Dabei sollten Struktur, Dynamik und Eigenschaften sowohl der Cluster als auch der hergestellten Schichten auf der Wasseroberfläche und den Substraten untersucht werden.

Im Laufe der Arbeit ist es gelungen, nicht geordnete, aber sehr dicht gepackte Monofilme aus Clustern herzustellen. Es wurde festgestellt, dass die Cluster durch die Anwendung der LB-Technik nicht geordnet werden können. Das LB-Verfahren ist für die Herstellung großflächiger Schichten und für deren Übertragung auf beliebige Träger hervorragend geeignet. Allerdings sollten in einigen Fällen die Veränderungen am seriellen LB-Trog bzw. den Substraten vorgenommen werden. Ebenfalls wurden optimale Bedingungen für die Herstellung und die Übertragung der Monoschichten ermittelt. Variiert wurde:

- die Temperatur der Wasseroberfläche,
- die Geschwindigkeiten für die Komprimierung / Übertragung der Filme,
- der maximale Oberflächendruck, der die Bildung einer geschlossenen Monoschicht gewährleistet,
- das Spreitungsverfahren,
- das Übertragungsverfahren.

Bedauerlicherweise können einige Vorgänge auf der Oberfläche, wie z.B. die Bildung von Aggregaten und die Selbstorganisation primärer Strukturen nicht verhindert oder beeinflusst werden. Das Hauptproblem bei der Selbstorganisation der Cluster sind die relativ kleinen Flächen der geordneten Aggregate. Dies führt zu Schwierigkeiten bei der gezielten Übertragung auf die Substrate. Laut Publikationen wird max. 30 % der gesamten Fläche mit der Substanz belegt. Mittels LB-Technik können die Filmträger bis zu 100 % beschichtet werden. Die Ordnung der Cluster in LB-Schichten könnte durch die Kombination der Selbstorganisation und den LB-Verfahren erreicht werden. Erste Ansätze in dieser Richtung zeigt diese Arbeit.

Die Stabilität der Clusterdomänen wird durch die attraktiven Wechselwirkungen zwischen den Partikeln gewährleistet. Um diese Kräfte zu schwächen, wurden erfolgreich

Additive eingesetzt. Toluol verbesserte die Struktur und die Übertragungseigenschaften der Schichten. Die BDT-Lösung in Toluol führte zu dichtesten Strukturen und lokalen Organisationen der Partikel.

Zum ersten Mal wurde das Oberflächenpotential der Schichten aus Au<sub>55</sub>-Clustern gemessen. Es wurde eine Theorie zum Verlauf der  $\Delta V/A$ -Isothermen und die Entstehung des Potentials bei Nanoteilchen vorgeschlagen. Die Abschnitte der  $\pi/A$ -Isothermen wurden genau nach der Domänen-Theorie definiert.

Die Zeitversuche verdeutlichen die Instabilität der Clusterfilme auf den Substraten. Die Schichten sollten möglichst in drei Tagen nach der Herstellung untersucht bzw. verarbeitet werden. Die beschleunigte Trocknung im Exikator unter Vakuum zeigte keine messbaren Veränderungen an der Struktur der Filme.

Die elektrischen Eigenschaften der LB-Schichten aus Au<sub>55</sub>-Cluster wurden systematisch untersucht. Die Ergebnisse dieser Forschungen sind demnächst in der Arbeit von Neumeier zu finden.<sup>[135]</sup>

**6. Literaturverzeichnis**

- [1] B. Korgel, S. Fullan, S. Connolly, D. Fitzmaurice; *J. Phys. Chem. B.* **102**, 8379 (1998)
- [2] G. Markovich, D.V. Leff, S.-W. Chung, H.M. Soyez, B. Dunn; *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3170 (1997)
- [3] J.-P. Bourgoin, C. Kergueris, E. Lefevre, S. Palacin; *Thin Solid Films* **327**, 515 (1998)
- [4] D.B. Janes, V.R. Kolagunta, R.G. Osifchin, W.J. Mahoney, J.D. Bielefeld, J.I. Henderson; *Superlattices Microstruct.* **18**, 2275 (1995)
- [5] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser; *Science* **287**, 1989 (2000)
- [6] G. Schmid; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35**, 3, 249 (1987)
- [7] G. Nimtz, P. Marquard, H. Gleiter; *J. Cryst. Growth* **86**, 66 (1988)
- [8] G. Schmid; *Cluster and Colloids, from Theory to Applications*; VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim Germany, 1994
- [9] G. Schmid, B. Corain; *Eur. J. Inorg. Chem.* 3081-3098 (2003)
- [10] [www.unisys.com/news/releases/2001/jun/061480026.asp](http://www.unisys.com/news/releases/2001/jun/061480026.asp)
- [11] H.W. Meuer, 15. Mannheimer Supercomputer Tagung (8.-14.06.2000)  
[www.supercomp.de](http://www.supercomp.de)
- [12] [www.chips.ibm.com](http://www.chips.ibm.com)
- [13] [www.ZDNetNews.com](http://www.ZDNetNews.com) Meldung von 14.11.2002
- [14] S.H. Voldman; *Blitzarbeiter für Mikrochips, Spektrum der Wissenschaft* **6**, 82 (2003)
- [15] K. Dickmann, J. Jersch; *Zukünftige Technologien, BMBF-Projekt 13N6490*, 53 (1998)
- [16] J. Spatz, M. Möller, P. Ziemann, *Physikalische Blätter* **12**, 55, 49 (1999)
- [17] H. Grabert, M.H. Devoret; *Phys. Bl.* **50**, 3, 229 (1994)
- [18] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, St. Peschel; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 589 (1996)
- [19] G. Schmid; *Angew. Chem.* **90**, 417 (1978)
- [20] E. Choi, R. P. Andres in *Physics and Chemistry of Small Clusters* (Hrsg.: P. Jena, B. K. Rao, S. N. Khanna) *NATO ASI Series, Series B*, Vol. **158**, 61, Plenum Press, New York (1987)

- [21] G. Schmid; *Chem. Rev.* **92**, 1709 (1992)
- [22] G. Schmid; *Structure and Bonding* **62**, Springer-Verlag Heidelberg (1985)
- [23] L.F. Chi, M. Hartig, T. Drechler, C. Seidel, H. Fuchs, G. Schmid; *Appl. Phys. A* **66**, 187 (1998)
- [24] G. L. Hornyak, G. Schmid; *Current opinion in solid state & materials science* **2**, 204-212 (1997)
- [25] U. Simon, G. Schön, G. Schmid; *Angew. Chem.* **105**, 264 (1993)
- [26] G. Schön, U. Simon; *Colloid Polym. Sci.* **273**, 101 (1995)
- [27] A. Gladun, A. B. Zorin; *Phys. i. u. Zeit* **23**, 4, 159 (1992)
- [28] K. K. Licharev, T. Claeson; *Spektr. d. Wiss.* **10**, 62 (1985)
- [29] H. Grabert, M. H. Devoret; *Phys. Bl.* **50**, 3, 229 (1994)
- [30] M. H. Devoret, D. E. Urbina, C. Urbina; *Nature* **360**, 547 (1992)
- [31] G. Schmid; *Adv. Eng. Mater.* **3**, 10, 737 (2001)
- [32] V. G. Albano, A. Ceriotti, P. Chini, S. Martinengo, W. M. Anker; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 859 (1975)
- [33] G. Schmid, R. Pfeil, R. Böse, F. Bandermann, S. Meyer, H. G. M. Calis, J. W. A. v. d. Velden; *Chem. Ber.* **114**, 3634 (1981)
- [34] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schönauer; *Polyhedron* **7**, 605 (1988)
- [35] H. Zang, G. Schmid, U. Hartmann; *Nano Letters* **3**, 305 (2003)
- [36] C. Gutierrez-Wing, P. Santiago, J. A. Ascencio, M. Jose- Yacaman; *Appl. Phys. A* **71**, 237 (2000)
- [37] C. A. Mirkin, R. L. Lestiger, R.C. Mucic, J. J. Storkoff; *Nature* **382**, 607 (1996)
- [38] R. D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C. A. Mirkin; *Science* **283**, 661 (1999)
- [39] X. Liu, L. Fu, S. Hong, V. P. Dravid, C. A. Mirkin; *Adv. Mater.* **14**, 231 (2002)
- [40] S. Hong, C. A. Mirkin; *Science* **288**, 1808 (2000)
- [41] G. M. Whitesides, B. Grzybowski; *Science* **295**, 2418 (2002)
- [42] C. M. Niemeyer; *Angew. Chem.* **113**, 4254 (2001); *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 4128 (2001)
- [43] *Technology Alert: Nanotechnology. The Huge Opportunity that come from Thinking Small*, Report, Institute of Nanotechnology, London (2001)
- [44] R. E. Rosensweig (Ferrofluidics Corporation), US 3917538 (1975)
- [45] H. J. Flecht in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications* (Hrsg.: A. S. Edelstein, R. C. Cammarata), Institute of Physics Bristol, **S. 89** (1996)

- [46] W. A. Lopes, H. M. Jaeger; *Nature* **414**, 735 (2001)
- [47] W. A. Lopes; *Phys. Rev. E* **65**, 031606 (2002)
- [48] G. Schmid, L. F. Chi; *Adv. Mater.* **10**, 7, 515 (1998)
- [49] G. Schmid, M. Bäuml, M. Geerkens, I. Heim, Ch. Osemann, T. Sawitowski; *Chem. Soc. Rev.* **28**, 179 (1999)
- [50] C. Martin; *Science* **266**, 1961 (1994)
- [51] H. Masuda, K. Nishio, N. Baba, *Thin Solid Films* **43** (10), 1646 (1993)
- [52] H. Masuda, F. Fukuda; *Science* **248**, 1466 (1995)
- [53] I. B. Ivanov, N. D. Denkov, O. D. Velev, P. A. Kralchevsky; *Nature* vol. **361**, 7 January (1993)
- [54] Th. Sawitowski, S. Franzka, N. Beyer, M. Levering, G. Schmid; *Adv. Funct. Mater.* **11**, No. 3, Juni (2001)
- [55] L. Motte, F. Billoudet, E. Lacaze, J. Douin, M. P. Pileni; *J. Phys. Chem. B* **101**, 138 (1997)
- [56] L. Motte, E. Lacaze, M. Maillard, M. P. Pileni; *Langmuir* **16**, 3803 (2000)
- [57] K. V. Sarathy, G. Raina, R. T. Yadav, G. U. Kulkarni and C. N. R. Rao; *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9876 (1997)
- [58] C. J. Kiely, J. Fink, M. Brust, D. Bethell and D. J. Schiffrin; *Nature* **396**, 444 (1998)
- [59] S. Gomez, L. Erades, K. Philippot, B. Chaudred, O. Balmes ; *Chem. Commun.* 1474 (2001)
- [60] R. L. Whetten, J. T. Khoury, M. M. Alvarez, S. Murthy; *Adv. Mater.* **8**, 428 (1996)
- [61] J. Dorogi, J. Gomez, R. Osifchin, R. P. Andreas, R. Refenberger; *Phys. Rev. B* **52**, 9071 (1995)
- [62] D. V. Leff, P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart; *J. Phys. Chem.* **99**, 7036 (1995)
- [63] J. Hu, J. Zhang, F. Lui, K. Kittredge, J. K. Whitesell, M. A. Fox; *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 1464 (2001)
- [64] I. Sloufova-Srnova, B. Vlckova; *Nano Lett.* Vol. **2**, No. 2, 121 (2002)
- [65] J. Liu, T. Lee, R. P. Andreas, R. Refenberger, D. B. Janes, B. L. Walsh; *Appl. Phys. Lett.* Vol. **77**, No. 3, 373, 17 Juli (2000)
- [66] Sh. He, J. Yao, S. Xie, H. Gao, Sh. Pang; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34**, 3425 (2001)
- [67] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whitten; *J. Phys. Chem.* **100**, 13904 (1996)

- [68] S. A. Harfenist, Z. L. Wang, M. M. Alvarez, I. Vezmar, R. L. Whitten; *Adv. Matter.* **9**, 817 (1997)
- [69] J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff; *J. Phys. Chem. B* **101**, 189 (1997)
- [70] I. Quiros, M. Yamada, K. Kubo, J. Mizutani, M. Kurihara, H. Nishihara; *Langmuir* **18**, 1413 (2002)
- [71] J. S. Yin, Z. L. Wang; *Adv. Mater.* **10**, 1, 13 (1998)
- [72] P. H. Hess, P. H. Parker; *J. Appl. Polym. Sci.* **10**, 1915 (1996)
- [73] Sh. Liu, T. Zhu, R. Hu, Zh. Liu; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 6059 (2002)
- [74] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy; *Langmuir* **17**, 6782 (2001)
- [75] J. Liu, G. E. Fryxell, M. Qian, L. Q. Wang, Y. Wang; *Pure Appl. Chem.* Vol. **72**, No. 1-2, 269 (2000)
- [76] G. Schmid, R. Pugin, J. O. Malm, J. O. Bovin; *Eur. J. Inorg. Chem.* 813 (1998)
- [77] G. Schmid, R. Pugin, W. Meyer-Zaika, U. Simon; *Eur. J. Inorg. Chem.* 2051 (1999)
- [78] K. Schmidt, G. Segond von Banchet, B. Heppelmann; *J. Neurosci. Meth.* **87**, 195 (1999)
- [79] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunts, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin; *Science* **273**, 1690 (1996)
- [80] G. Schmid, M. Bäuml, N. Beyer; *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, No. 1, 181 (2000)
- [81] D. Wang, H. Möhwald; *Adv. Mater.* **16**, No. 3, February 3(2004)
- [82] J. Yoon, M. Ree, Y. Hwang, S. Woo Lee, B. Lee, J. S. Kim, H. Kim, S. N. Magonov; *Langmuir* **20**, 544 (2004)
- [83] G. Schmid, St. Peschel, Th. Sawitowski; *Z. anorg. All. Chem.* **623**, 719 (1997)
- [84] D. Bethell, M. Brust, D. J. Schiffrin, C. Kiely; *J. Electr. Chem.* **409**, 137 (1996)
- [85] A. Ulman; *Chem. Rev.* **96**, 1533 (1996)
- [86] J. M. Tour, G. M. Whitesides; *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9529 (1995)
- [87] N. D. Denkov, O. D. Veleev, P. A. Kralchevsky, I. B. Ivanov, H. Yashimura, K. Nagayama; *Langmuir* **8**, 3183 (1992)
- [88] P. A. Kralchevsky, P. A. Paunov, N. D. Denkov, I. B. Ivanov, K. Nagayama; *J. Colloid Interface Sci.* **151**, 79 (1992)
- [89] S.-Y. Zhao, S.-B. Lei, S.-H. Chen, H.-Y. Ma, S.-Y. Wang; *Colloid Polym Sci.* **278**, 682 (2000)
- [90] M. Giersig, P. Mulvaney; *Langmuir* **9**, 3408 (1993)
- [91] M. Giersig, P. Mulvaney; *J. Phys. Chem.* **97**, 6334 (1993)

- [92] Y. Fukada, N. Nagarajan, W. Mekky, Y. Bao, H.-S. Kim, P. S. Nicholson; *J. Mater. Sci.* **39**, 787 (2004)
- [93] J. Cordelair, P. Greil; *J. Mater. Sci.* **39**, 1017 (2004)
- [94] Y. Lin, F. Q. Sun, X. Y. Yuan, B. Y. Geng, L. D. Zang; *Appl. Phys. A.* **78**, 1197 (2004)
- [95] T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, M. Miyake; *J. Phys. Chem. B.* **103**, 3818 (1999)
- [96] P. A. Lessing, A. W. Erickson, D. C. Kuerth; *J. Mater. Sci.* **35**, 2913 (2000)
- [97] Zh. Peng, X. Qu, Sh. Dong; *Langmuir* **20**, 5 (2004)
- [98] S. O. Lumsdon, E. W. Kaler, O. D. Velev; *Langmuir* **20**, 2108 (2004)
- [99] M. Haupt, S. Miller, R. Glass, M. Arnold, R. Sauer, K. Thonke, M. Möller, J. P. Spatz; *Adv. Mater.* **15**, No. 10, May 16 (2003)
- [100] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller; *Macromolecules* **29**, 3220 (1996)
- [101] S. Selvan, J. P. Spatz, H.-A. Klok, M. Möller; *Adv. Mater.* **10**, No. 2, 132 (1998)
- [102] T. Teranishi, A. Sugawara, T. Shimizu, M. Miyake; *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 4210 (2002)
- [103] G. Schön, U. Simon; part I, *Colloid Polym. Sci.* **273**, 101 (1995); part II, *Colloid Polym. Sci.* **273**, 202 (1995)
- [104] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse; *Nanotechnology, basic science and emerging technologies*; CRC Press LLC, 2000 N.W. Corporate Blvd., Boca Raton, Florida 33431
- [105] M. Herrmann, R. Koltun, U. Kreibig, G. Schmid, G. Güntherodt; *Adv. Funct. Mater.* **11**, No. 3, June (2001)
- [106] A. Pockels; *Nature* **43**; 437 (1891)
- [107] I. Langmuir; *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1848 (1917)
- [108] K. A. Blodgett; *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1935)
- [109] I. Langmuir, V. J. Schäfer; *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 2400 (1937)
- [110] K. A. Blodgett; *Phys. Rev.* **51**, 964 (1937)
- [111] H. W. Fox, W. A. Zisman; *J. Phys. Chem.* **59**, 1233 (1955)
- [112] I. Langmuir, V. J. Schäfer; *J. Am. Chem. Soc.* **57**, 1007 (1938)
- [113] S. Huang, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takahagi; *Jpn. J. Appl. Phys. Part I* **37**, 7198 (1998)
- [114] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takahagi; *Jpn. J. Appl. Phys. Part II* **38**, L473 (1999)

- [115] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takahagi; *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**(6), 2653 (2000)
- [116] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takahagi; *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**(6), 2045 (2001)
- [117] S. Huang, G. Tsutsui, H. Sakaue, S. Shingubara, T. Takahagi; *J. Vac. Sci. Technol. B* **19**(1), 115 (2001)
- [118] X. Y. Chen, J. R. Li, L. Jiang; *Nanotechnology* **11**, 108 (2000)
- [119] T. Kajiyama, Y. Oishi, F. Hirose, K. Shuto, T. Kuri; *Langmuir* **10**, 1297 (1994)
- [120] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M. A. Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitrakakis, P. Normand, D. Tsoukalas, M. C. Petty; *Nano Lett.* Vol **3**, No. 4, 533 (2003)
- [121] C. J. Kiely, J. Fink, J. G. Zheng, M. Brust, D. Bethell, D. J. Schiffrin; *Adv. Matter.* **12**(9), 640 (2000)
- [122] J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff; *J. Phys. Chem. B* **101**, 189 (1997)
- [123] J. R. Heath, D. V. Leff, P. C. Ohara, W. M. Gelbart; *Phys. Rev. Lett.* **75**, 3466 (1995)
- [124] J. R. Heath, D. V. Leff, P. C. Ohara, W. M. Gelbart; *J. Phys. Chem.* **99**, 7136 (1995)
- [125] J. R. Heath, L. Brandt, D. V. Leff; *Langmuir* **12**, 4723 (1996)
- [126] J. R. Heath, P. R. Sear, S.-W. Chung, G. Makrovich, W. M. Gelbart; *Phys. Rev. E* **59**, 6, R6255 (1999)
- [127] H. Sellers, A. Ulman, Y. Schnidman, J. E. Eilers; *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 570 (1990)
- [128] J. J. Brown, J. A. Porter, C. P. Daghljan, U. J. Gibson; *Langmuir* **17**, 7966 (2001)
- [129] L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, H. Fuchs, G. Schmid; *Thin Solid Films* **327-329**, 520-523 (1998)
- [130] L. F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, M. Gleiche, H. Fuchs, G. Schmid; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **171**, 241 (2000)
- [131] M. Burghard, G. Philipp, S. Roth, K. von Klitzing, G. Schmid; *Optical Materials* **9**, 401 (1998)
- [132] M. Burghard, G. Philipp, S. Roth, K. von Klitzing, R. Pugin, G. Schmid; *Adv. Mater.* **10**, 11, 842 (1998)
- [133] Z. Ali-Adib, A. Bomben, F. Davies, P. Hodge, P. Tundo, L. Valli; *J. Mater. Chem.* **6**, 15 (1996)



- [134] O. Vidoni, T. Reuter, V. Torma, W. Meyer-Zaika, G. Schmid; *J. Mater. Chem.* **11**, 3188 (2001)
- [135] S. Neumeier; Doktorarbeit (Universität Duisburg-Essen).
- [136] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm; *Angew. Chem.* **101**, 6, 772 (1989)
- [137] G. Schmid; *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **35**, 3, 249 (1987)
- [138] M. N. Vargaftik, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolyarov, I. I. Moiseev, V. I. Likholobov, D. I. Kochubey, A. L. Chuvilin, *et. al.*; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 937 (1985)
- [139] G. Schmid; *Polyhedron* **7**, 2321 (1988)
- [140] G. Schmid, M. Harms, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, J. M. v. Ruitechbeck, H. W. Zangbergen, Wen T. Fu; *J. Am. Chem. Soc.* **115** (5), 2046 (1993)

## 7. Symbolverzeichnis

$a$	Anzahl der Atome in der äußeren abgeschlossenen Schale des Clusters
$n$	Anzahl der Schalen im Cluster, Moleküldichte
$i$	Anzahl aller vollständigen Schalen
$E_C$	Coulomb-Blockade-Energie
$E_T$	thermische Energie der Elektronen
$e$	Elementarladung
$\varepsilon$	Dielektrizitätskonstante des Isolators
$\varepsilon_0$	Dielektrizitätskonstante des Vakuums
$C$	Kapazität
$k$	Boltzmann Konstante
$T$	Temperatur
$A$	Elektrodenfläche
$d$	Dicke der Isolatorschicht
$r$	Radius der Partikel
$R$	Widerstand der Ligandenhülle
$U$	Spannung zwischen den Source und Drain Elektroden
$C_G$	Kapazität der Gate Elektrode
$U_G$	Spannung zwischen dem Partikel und der Gate Elektrode
$\pi_S$	Spreitungsdruck
$\pi$	Oberflächendruck
$\sigma_{lg}^1$	Oberflächenspannung des reinen Substrates
$\sigma_{lg}^2$	Oberflächenspannung der spreitenden Flüssigkeit 2
$\sigma_{ll}$	Grenzflächenspannung zwischen beiden Flüssigkeiten
$\sigma_f$	Oberflächenspannung des filmbedeckten Substrates
$F$	Kraft, mit welcher das benetzte Plättchen in die Flüssigkeit gezogen wird
$U$	Plattenumfang
$\Theta$	Kontaktwinkel, Winkel des Konusquerschnittes
$A$	mittlere Fläche pro Molekül
$L$	Länge die Ligandmoleküle
$f$	Fläche, die ein Ligand auf der Partikeloberfläche beansprucht
$V_e$	excess volume

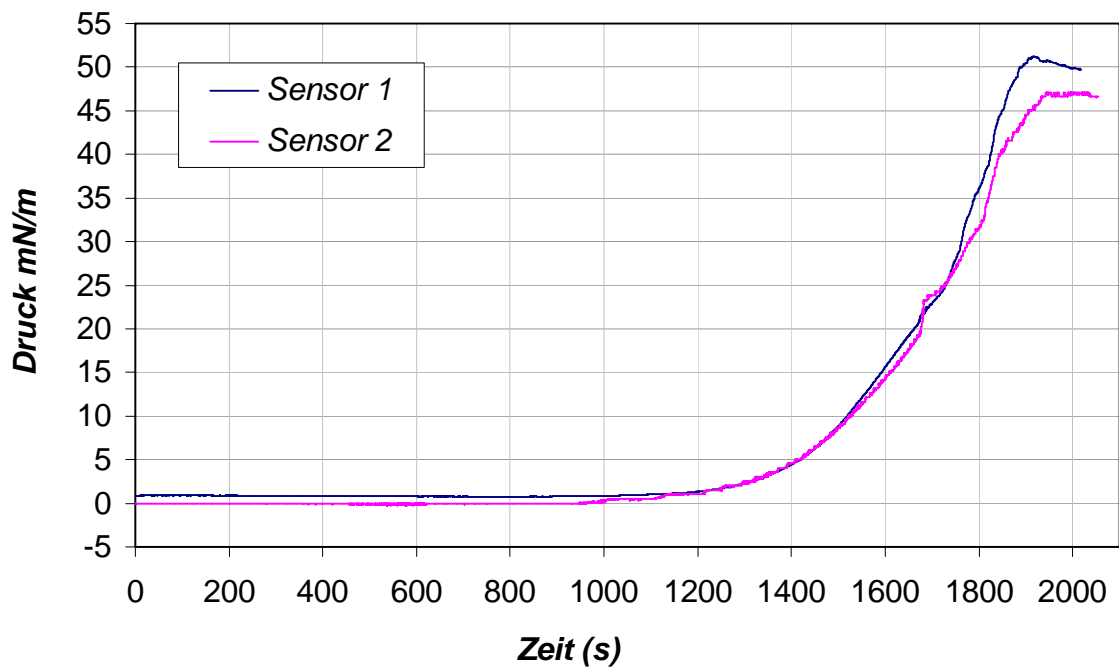
---

$n_1, n_2$	Brechungsindexe
$\alpha, \beta$	Winkeln des einfallenden und gebrochenen Lichts
$\zeta$	inneres elektrisches Potential
$\Psi$	Ladungsanteil
$\chi$	Dipolanteil
$\bar{\mu}$	Normalkomponente des Dipolmoments pro Molekül
$\mu$	effektive Dipolmoment

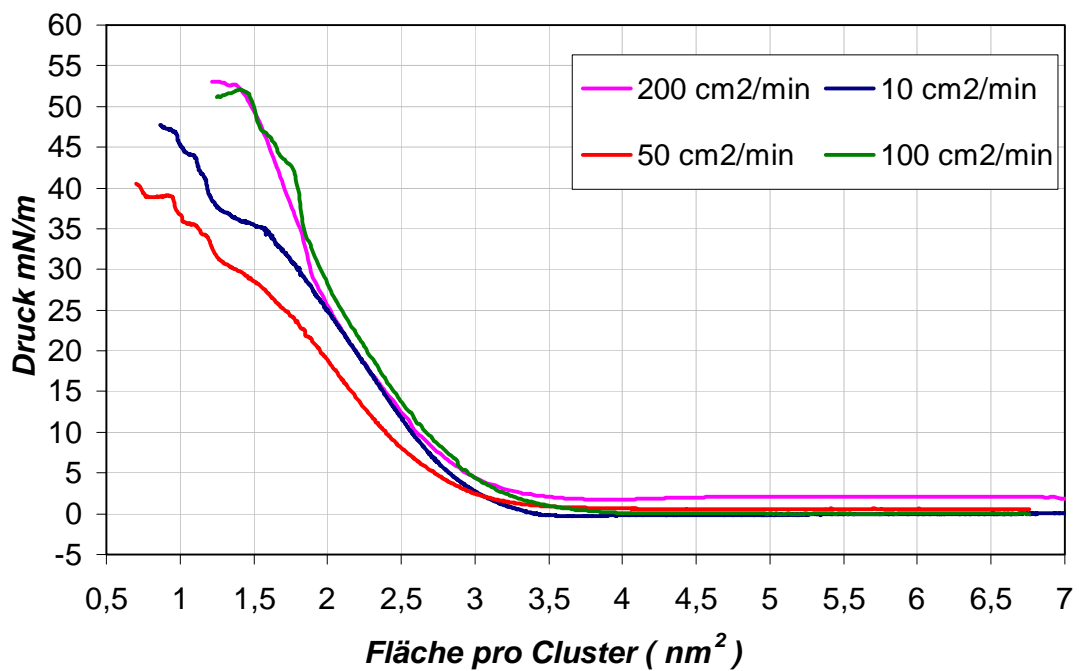
**8. Geräteliste**

Gerät	Typ
Langmuir-Blodgett Trog (LB)	Nima <sup>TM</sup> , Type 611
Brewster Winkel Mikroskop (BAM)	Nima <sup>TM</sup> , Type 601 BAM
Atomic Force Microscopy (AFM)	AFM, Nanoscope IIIa, Dimension 3000
Transmission Elektronen Mikroskop (TEM)	Philips CM 200 FEG at 200 kV
Kontrast Mikroskop	Olympus BX 41
Raster Elektronen Mikroskop (REM)	REM XL30, SFEG, Philips

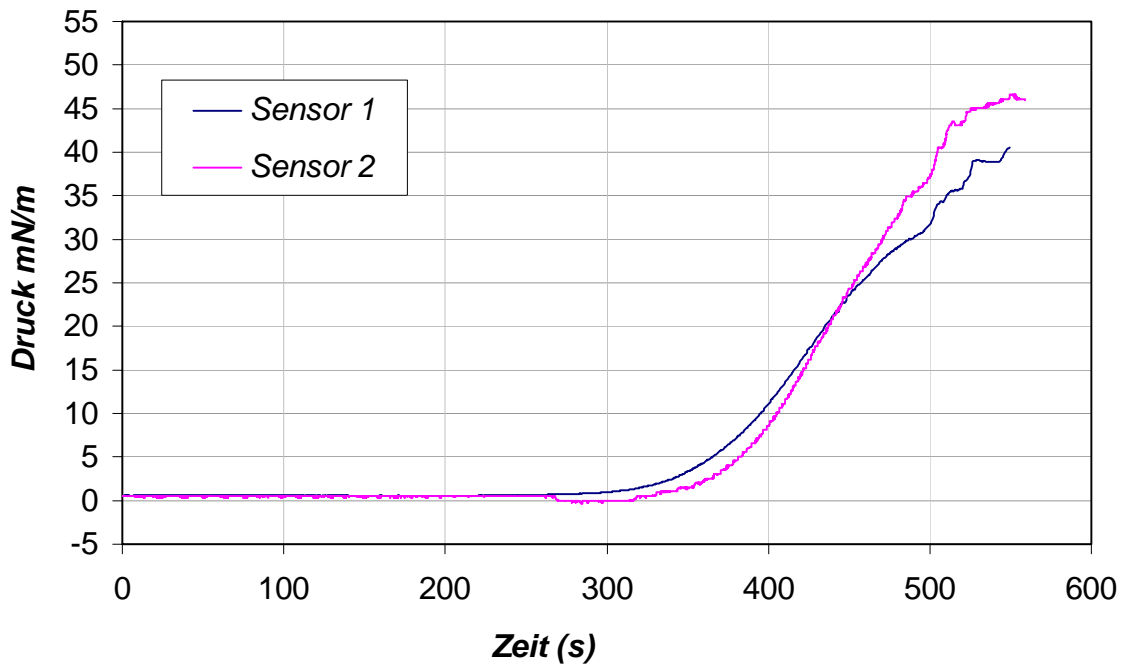
# *Anhang*



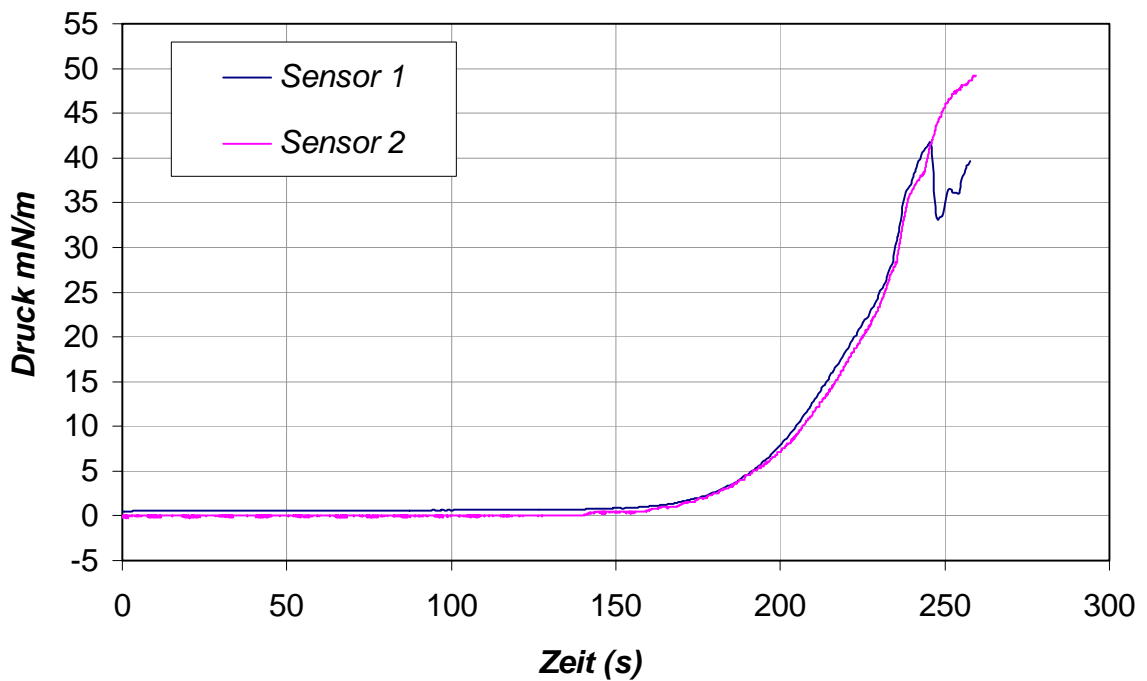
**Abb. 1:** Zwei parallel aufgenommenen  $\pi/A$ -Isothermen eines  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Films. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).



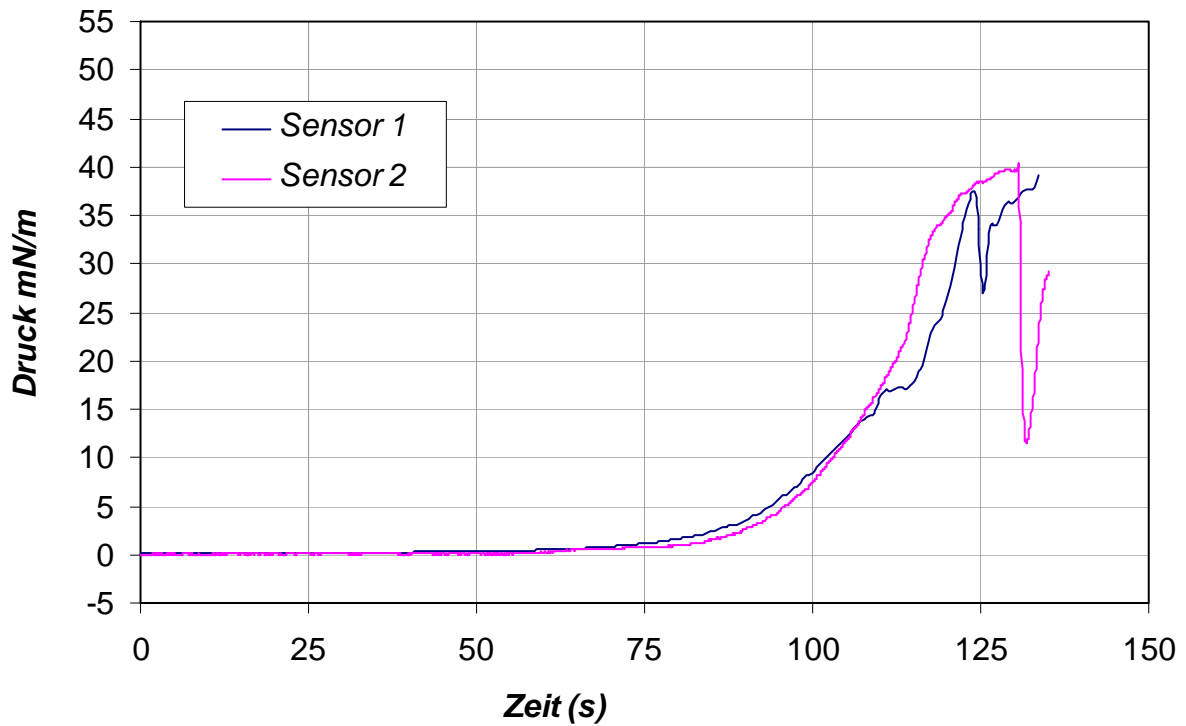
**Abb. 2:**  $\pi/A$ -Isothermen von  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit 10, 50, 100 und  $200 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).



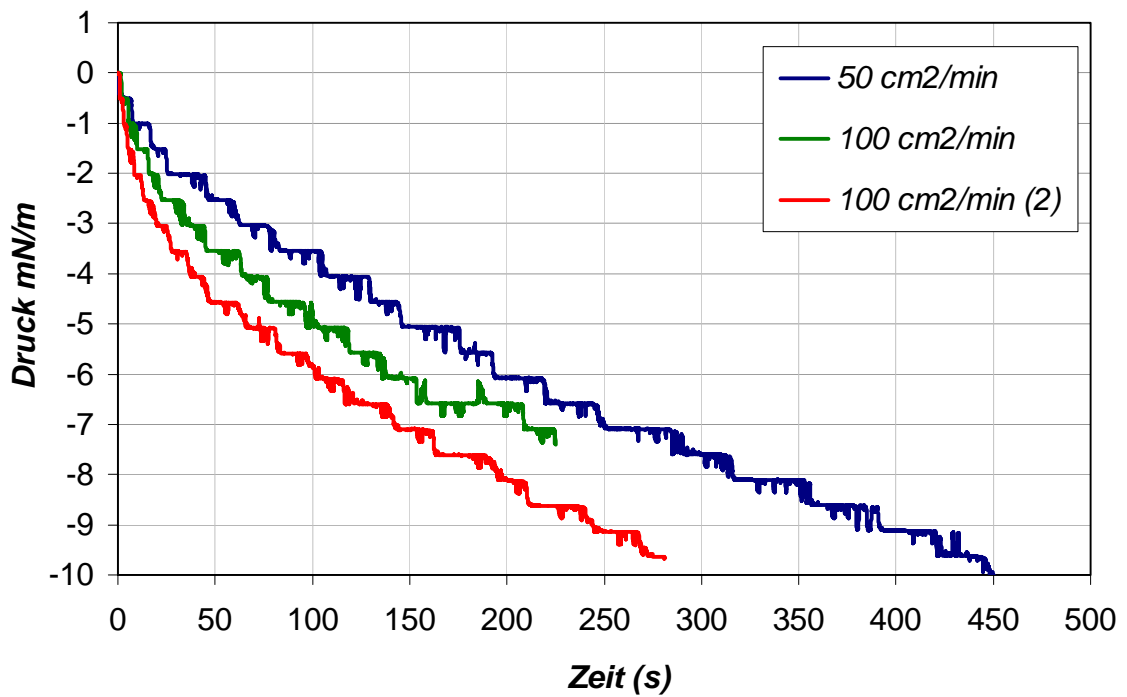
**Abb. 3:** Zwei parallel aufgenommenen  $\pi/A$ -Isotherme eines  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Films. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $50 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).



**Abb. 4:** Zwei parallel aufgenommenen  $\pi/A$ -Isotherme eines  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Films. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $100 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).

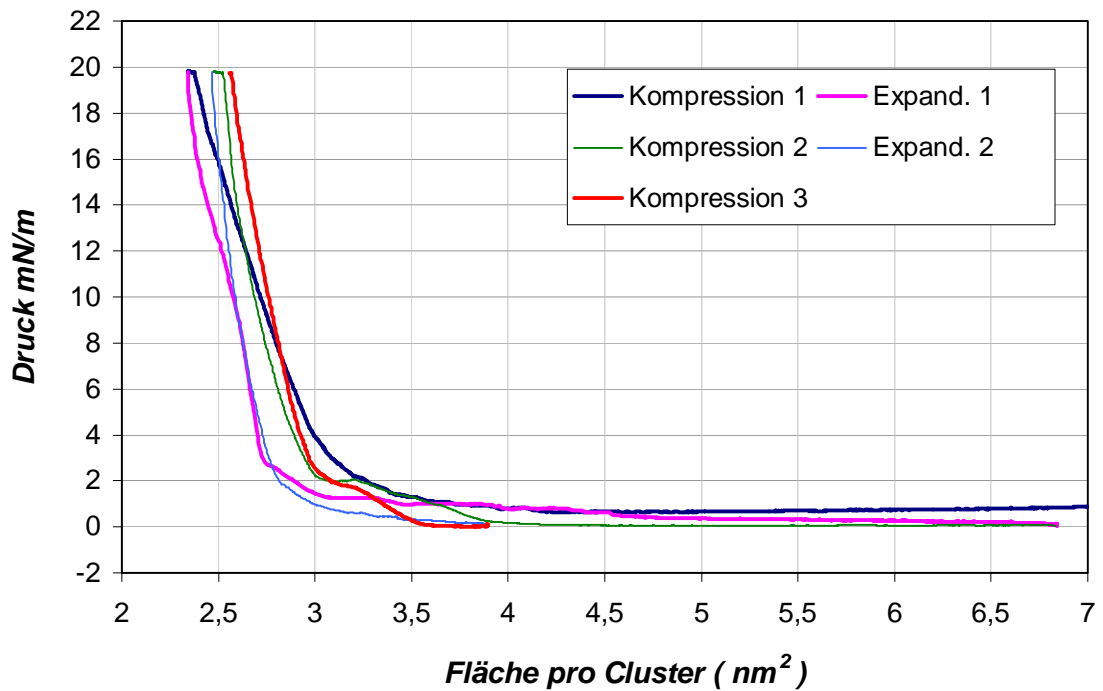


**Abb. 5:** Zwei parallel aufgenommenen  $\pi/A$ -Isotherme eines  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  Films. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $200\text{ cm}^2/\text{min}$ ).

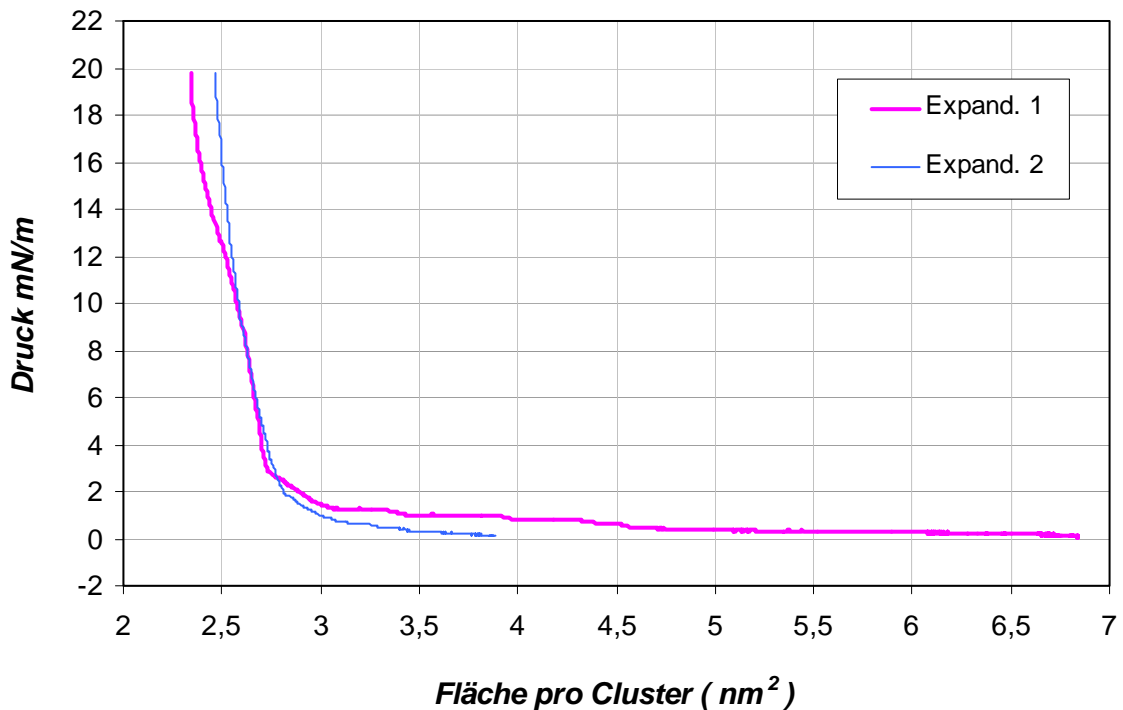


**Abb. 6:** Die Entspannungsisothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit 50 und  $100\text{ cm}^2/\text{min}$ ).

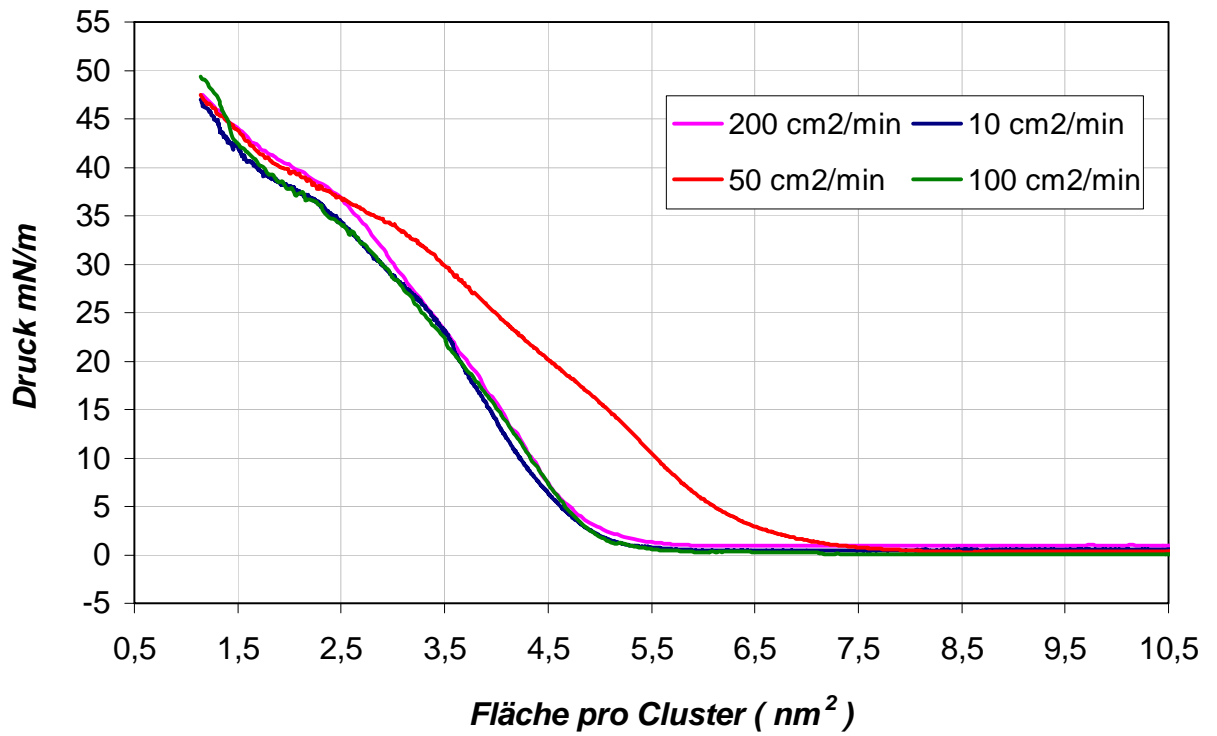




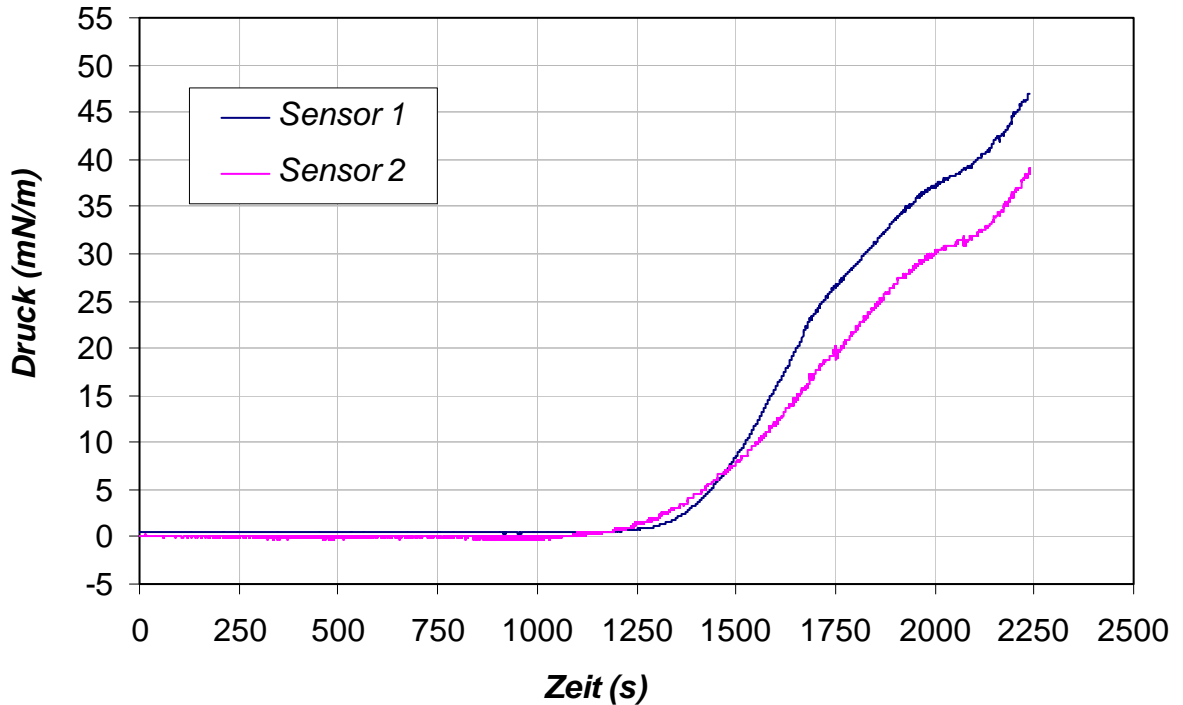
**Abb. 7:** Die Isothermen eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , aufgenommen während der dreifachen Komprimierung und der zweifachen Expandierung. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungs- und Expandierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).



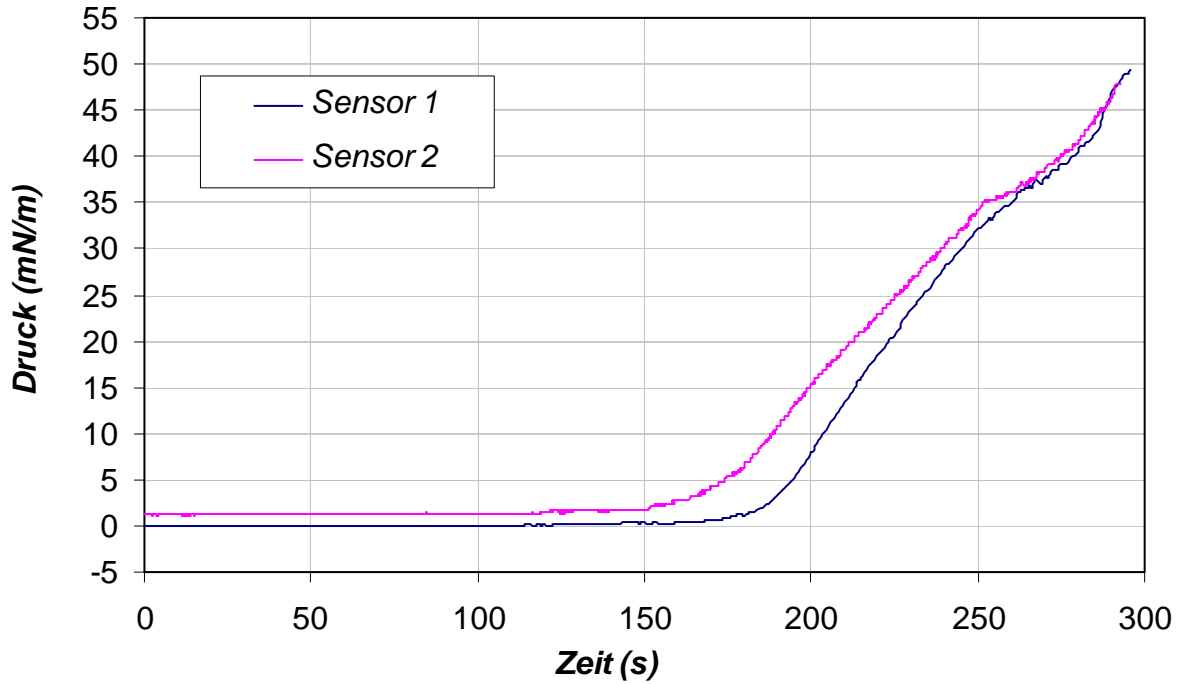
**Abb. 8:** Die Isothermen eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ , aufgenommen während der zweifache Expandierung. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Expandierungsgeschwindigkeit  $10 \text{ cm}^2/\text{min}$ ).



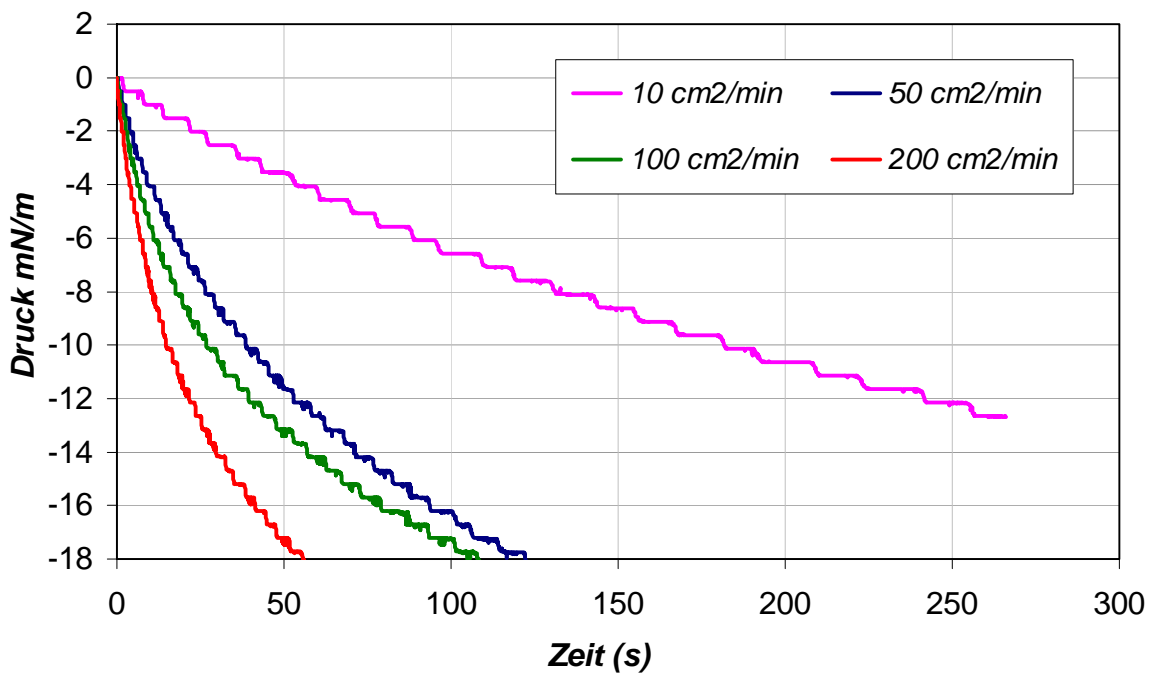
**Abb. 9:** Die  $\pi/A$ -Isothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur 20°C, Komprimierungsgeschwindigkeit 10, 50, 100 und 200 cm<sup>2</sup>/min).



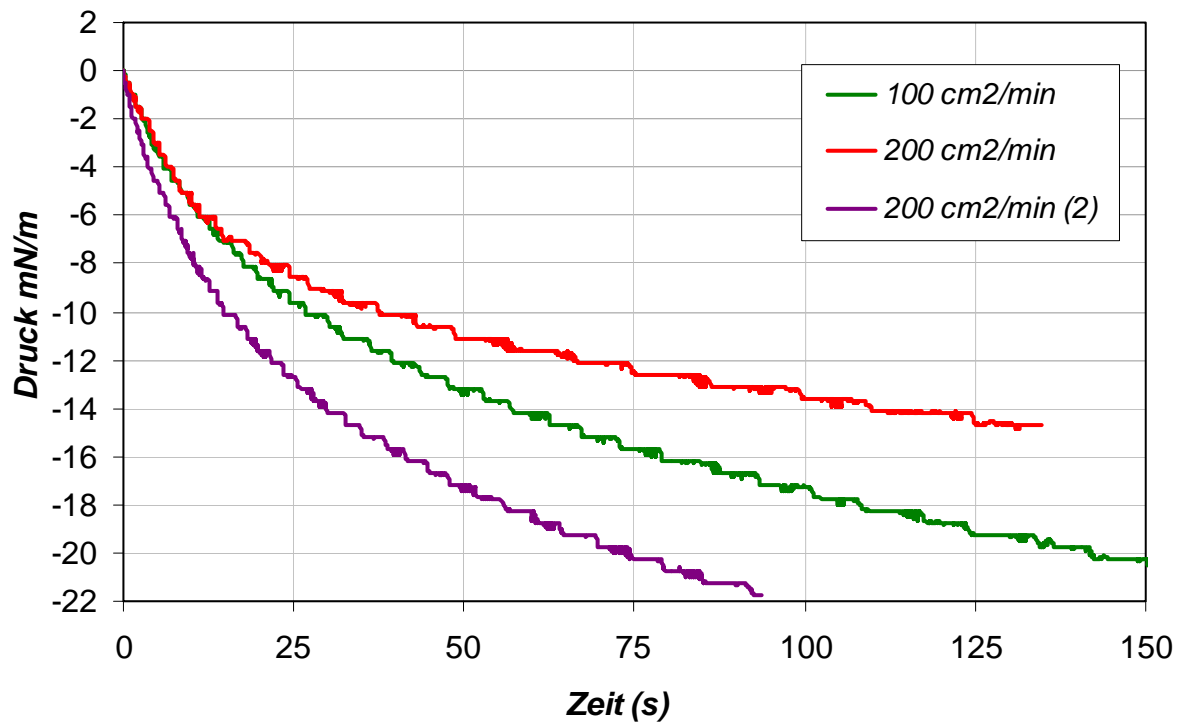
**Abb. 10:** Zwei parallel aufgenommenen  $\pi/A$ -Isotherme eines  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Films. (Temperatur 20°C, Komprimierungsgeschwindigkeit 10 cm<sup>2</sup>/min).



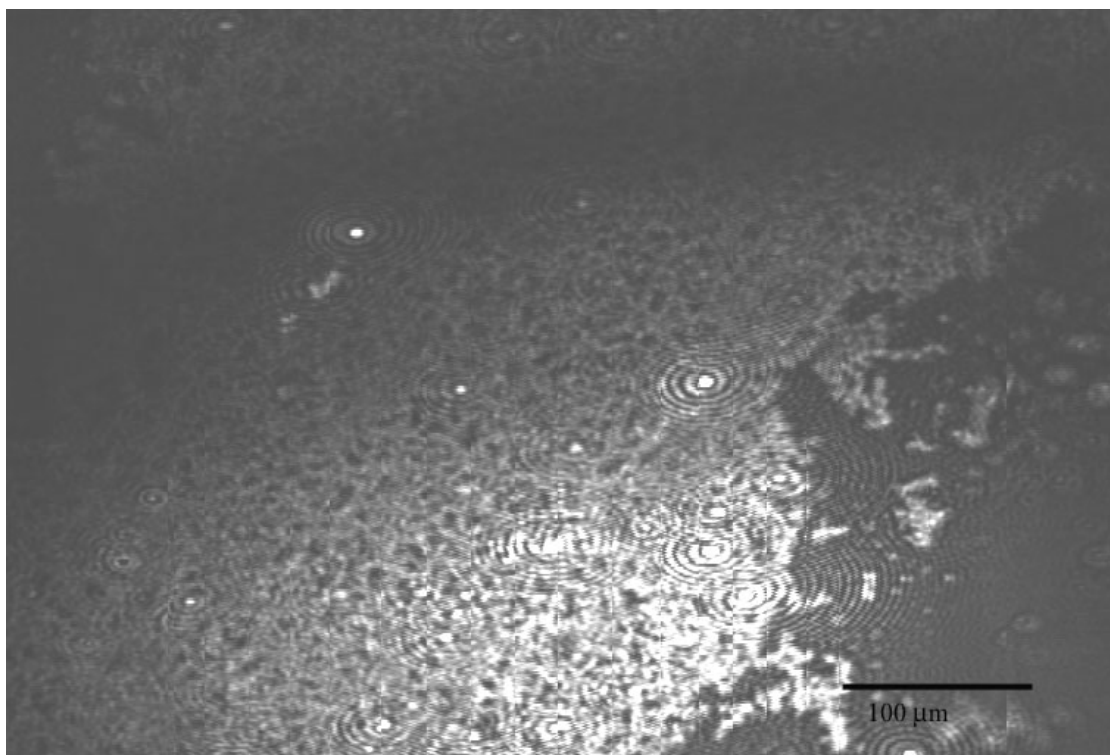
**Abb. 11:** Zwei parallel aufgenommenen  $\pi/A$ -Isotherme eines  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  Films. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $100\text{ cm}^2/\text{min}$ ).



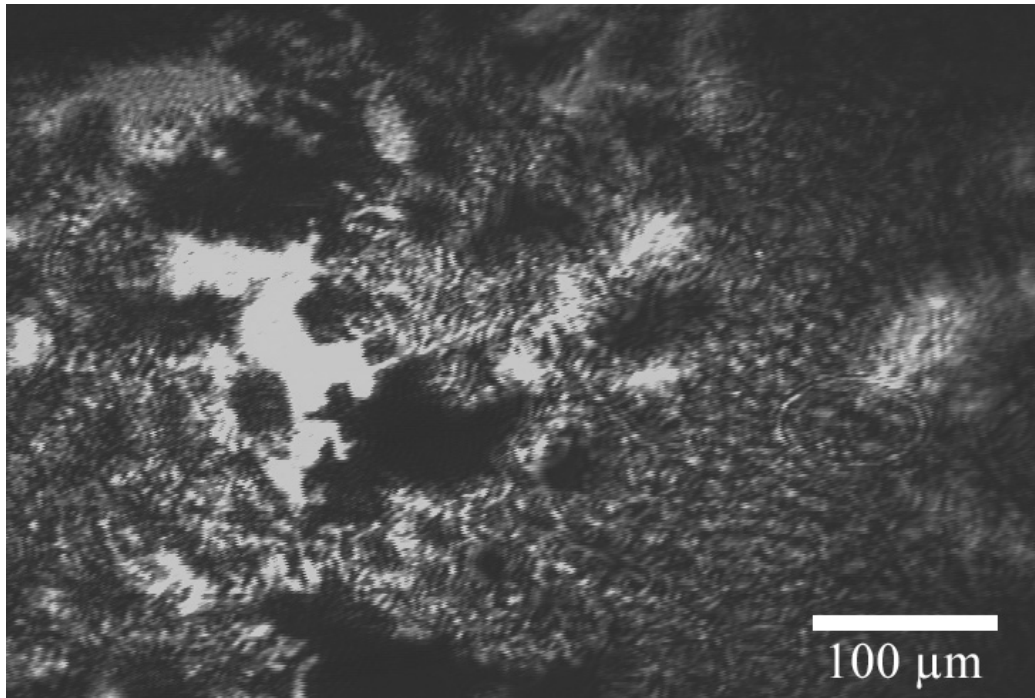
**Abb. 12:** Die Entspannungsisothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit 10, 50, 100 und  $200\text{ cm}^2/\text{min}$ ).



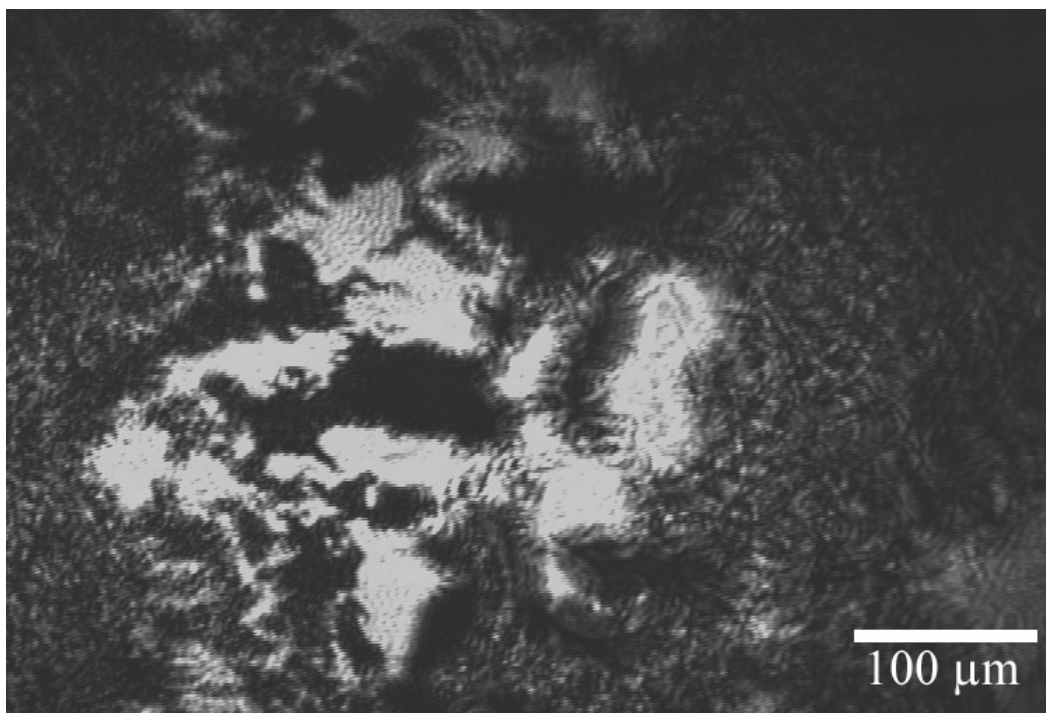
**Abb. 13:** Die Entspannungsisothermen von Filmen aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit 100 und  $200\text{ cm}^2/\text{min}$ ).



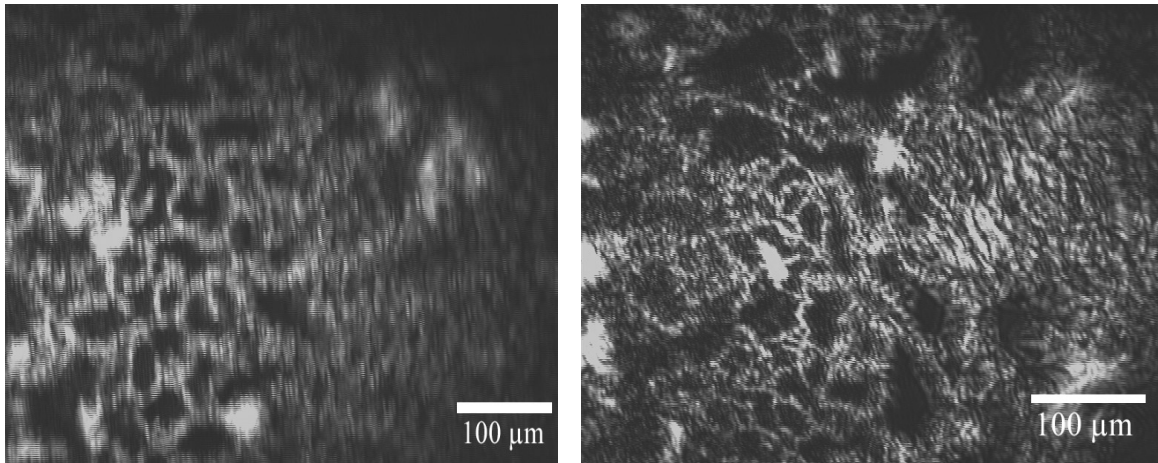
**Abb. 14:** BAM-Aufnahme vom Netzwerk aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 0\text{ mN/m}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).



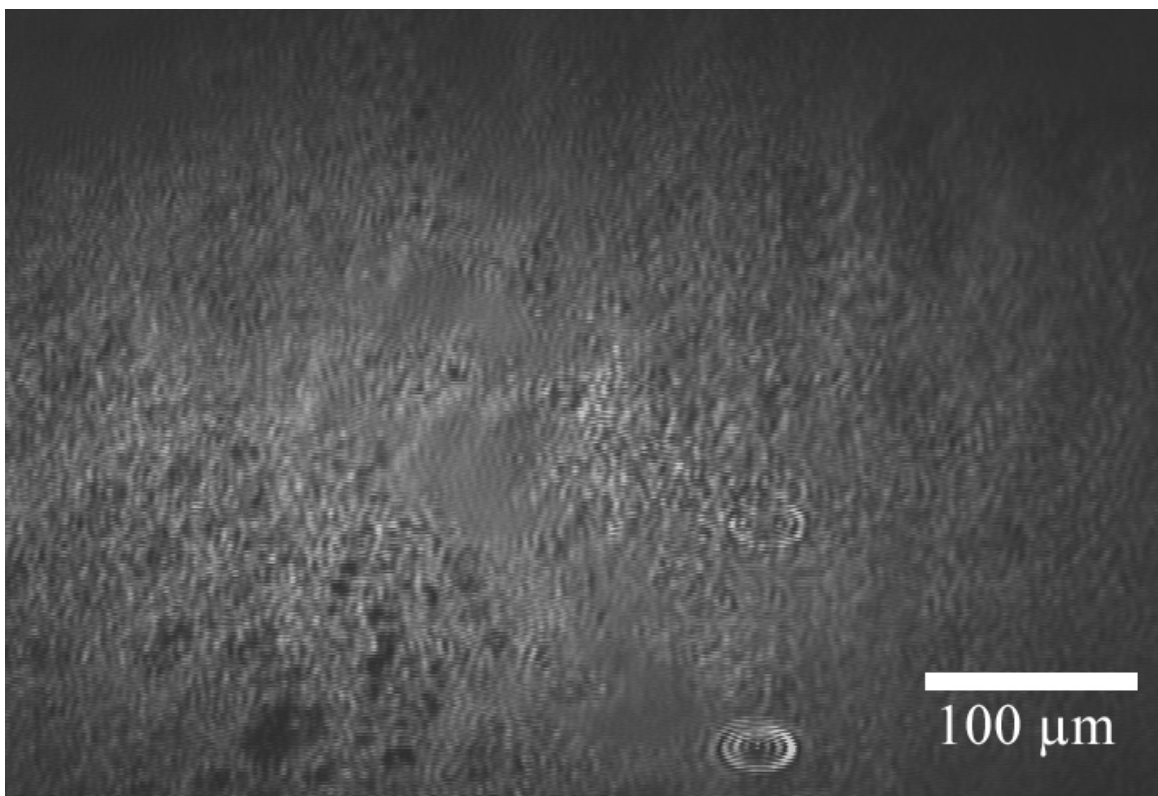
**Abb. 15:** BAM-Aufnahme von Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10\text{ cm}^2/\text{min}$ ,  $\pi = 1\text{ mN/m}$ ).



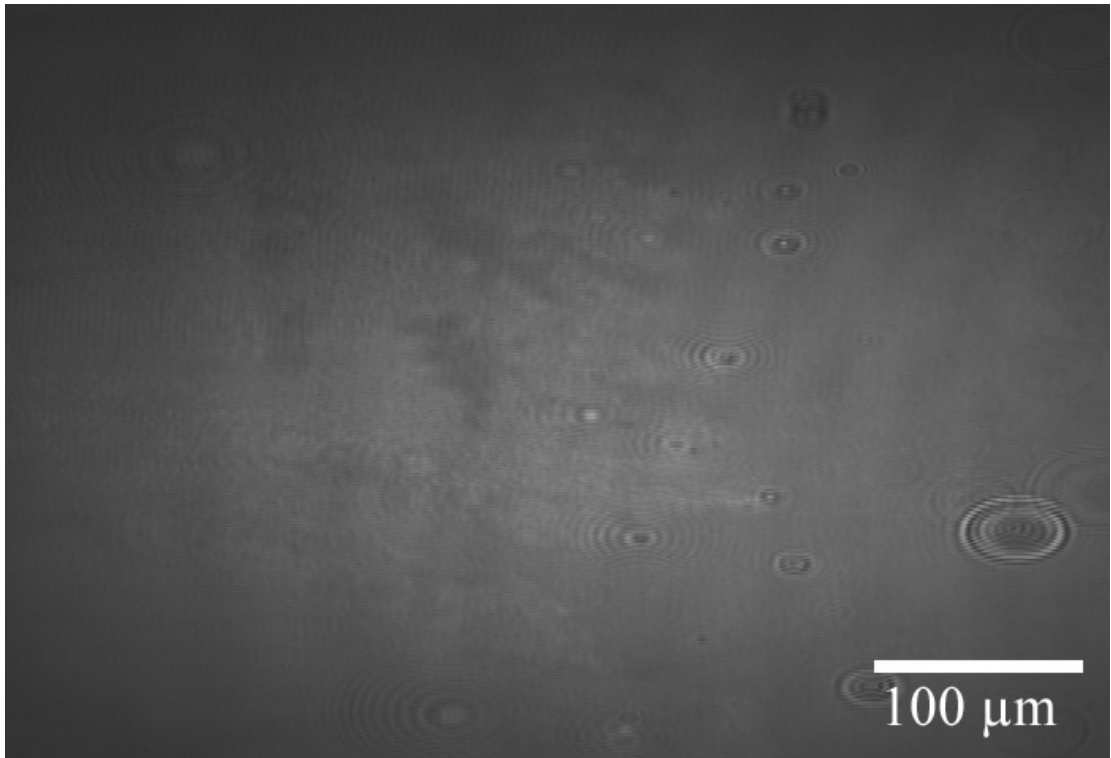
**Abb. 16:** BAM-Aufnahme von Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10\text{ cm}^2/\text{min}$ ,  $\pi = 1\text{ mN/m}$ ).



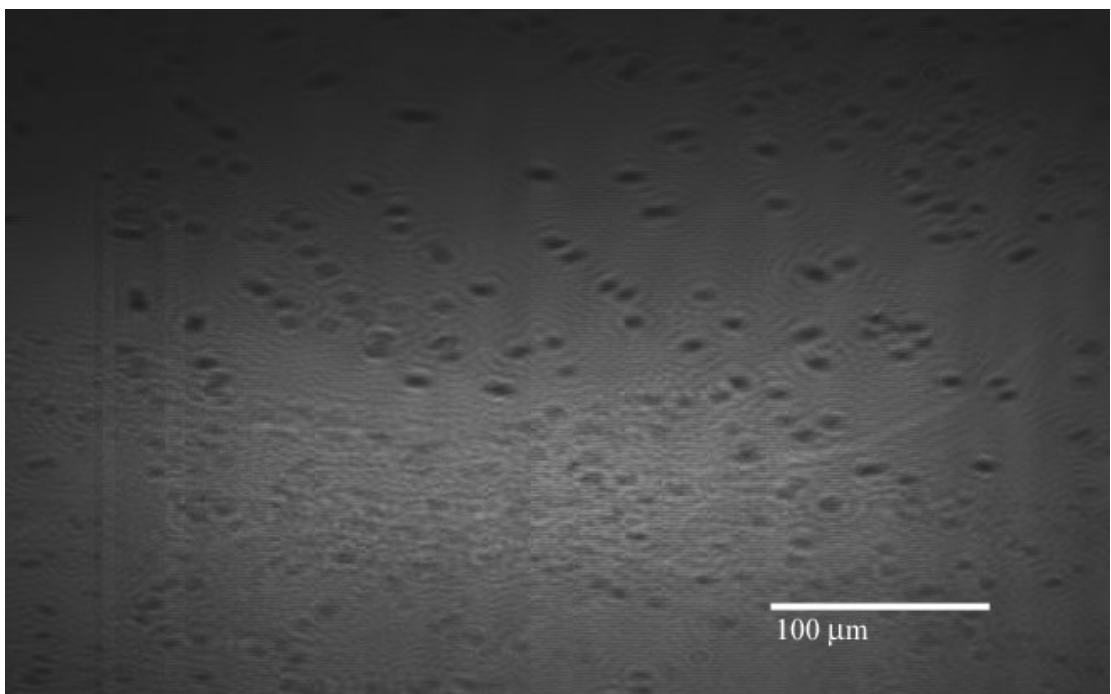
**Abb. 17:** BAM-Aufnahme von Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10\text{ cm}^2/\text{min}$ ,  $\pi = 5\text{ mN/m}$ ).



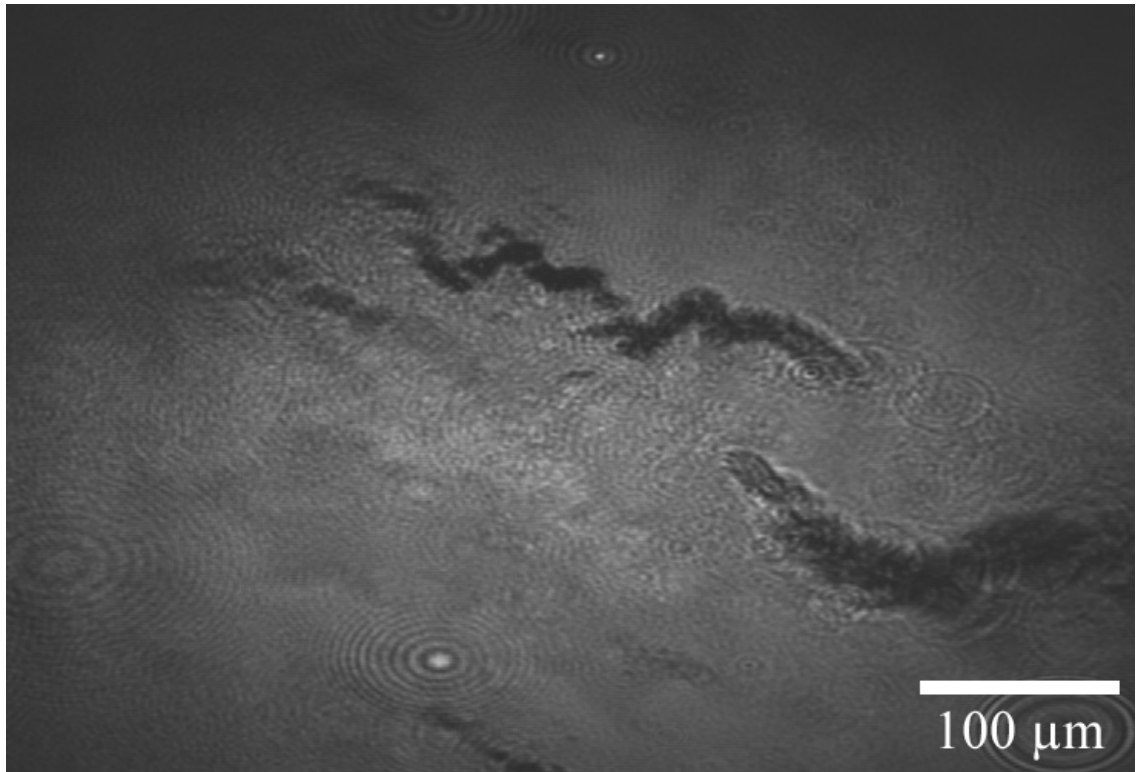
**Abb. 18:** BAM-Aufnahme von Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ , Komprimierungsgeschwindigkeit  $10\text{ cm}^2/\text{min}$ ,  $\pi = 10\text{ mN/m}$ ).



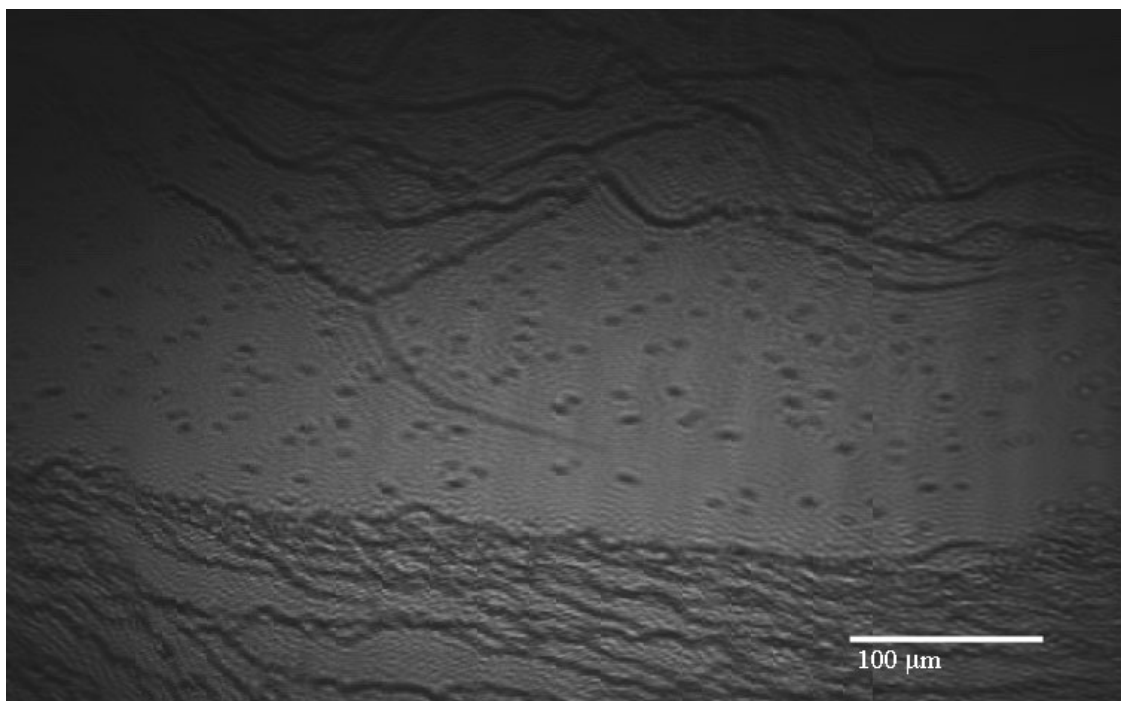
**Abb. 19:** BAM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 20 \text{ mN/m}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).



**Abb. 20:** BAM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 30 \text{ mN/m}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).

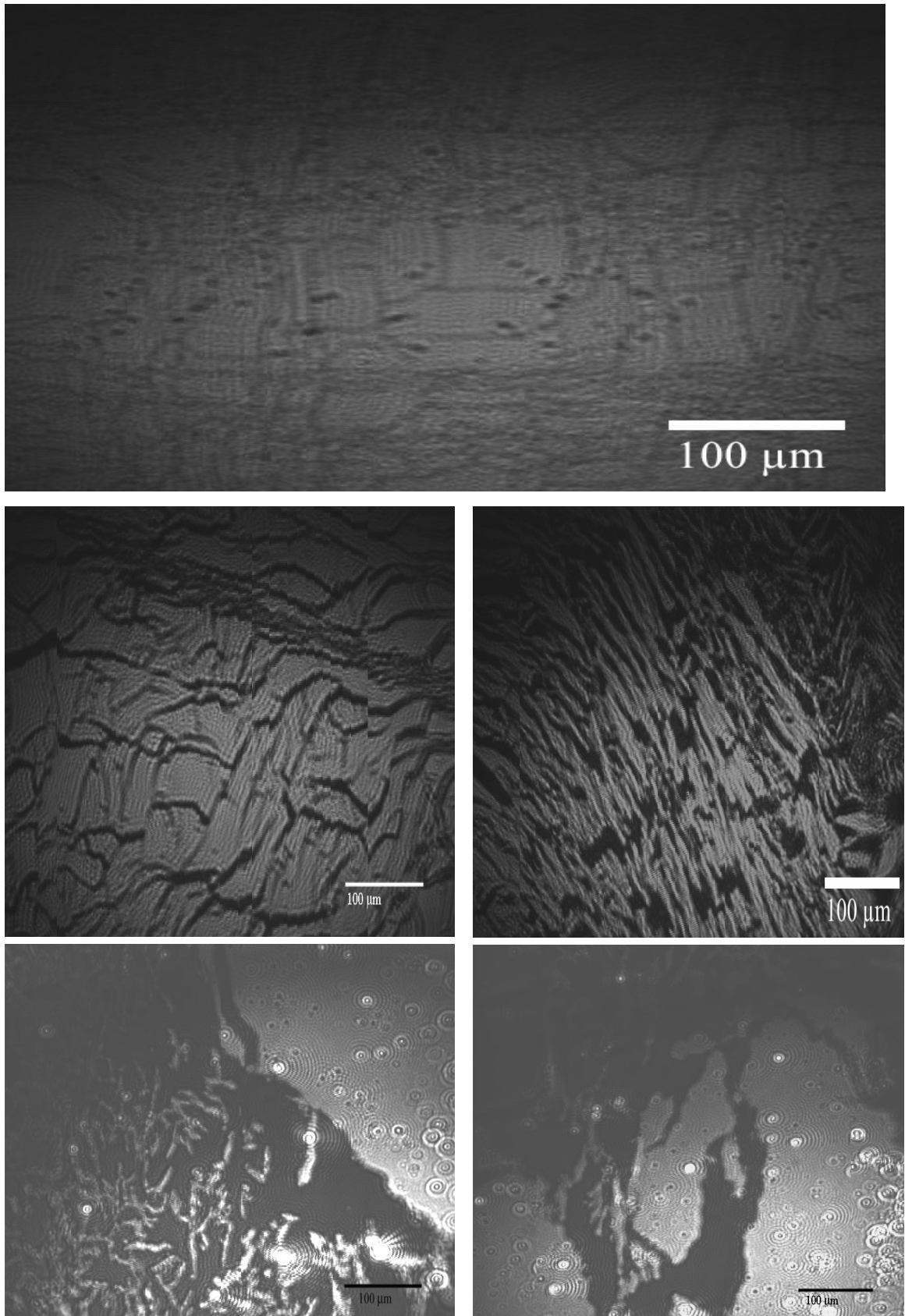


**Abb. 21:** BAM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  während der Expansion. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).

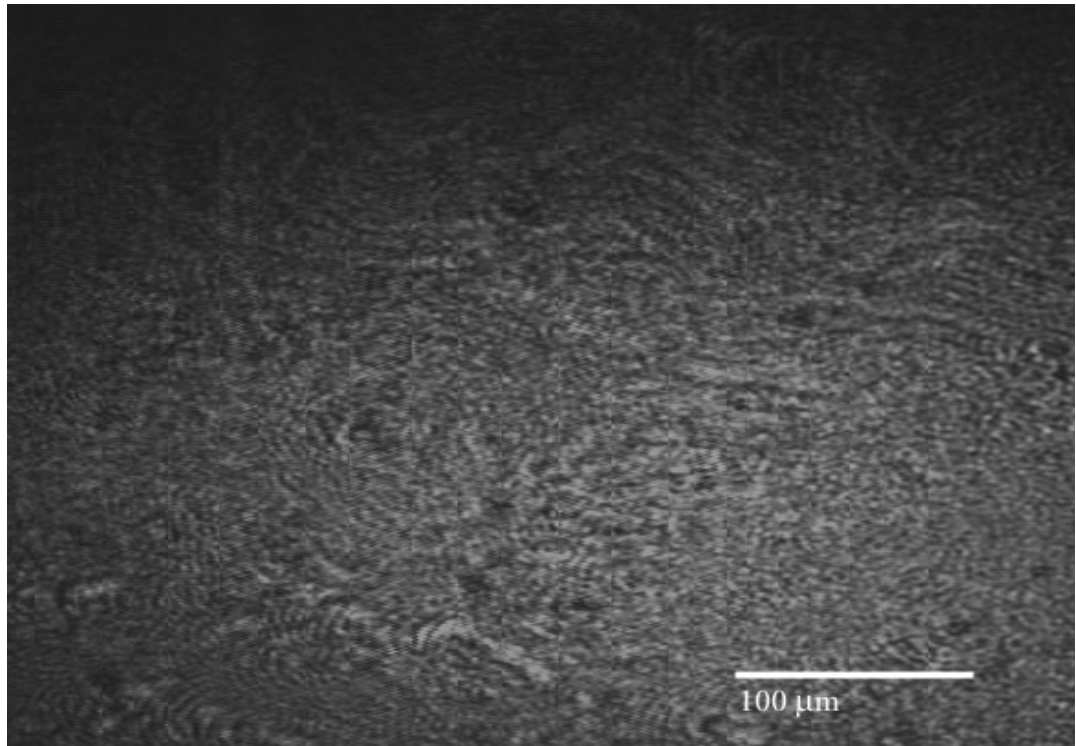


**Abb. 22:** BAM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  während der Expansion. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).

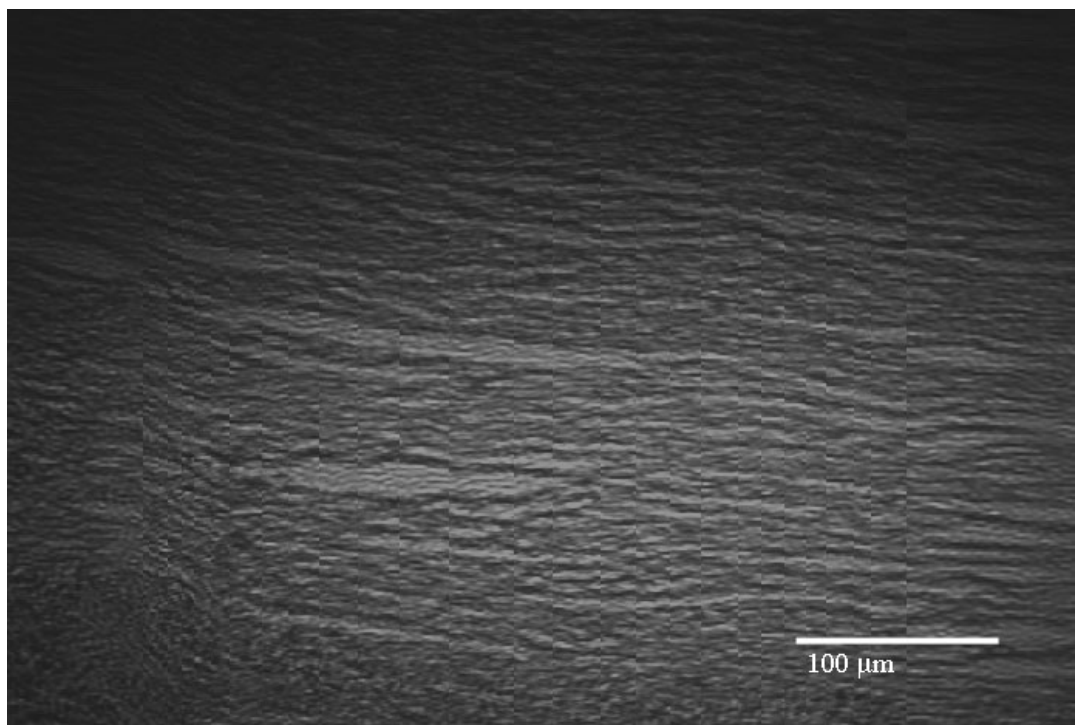




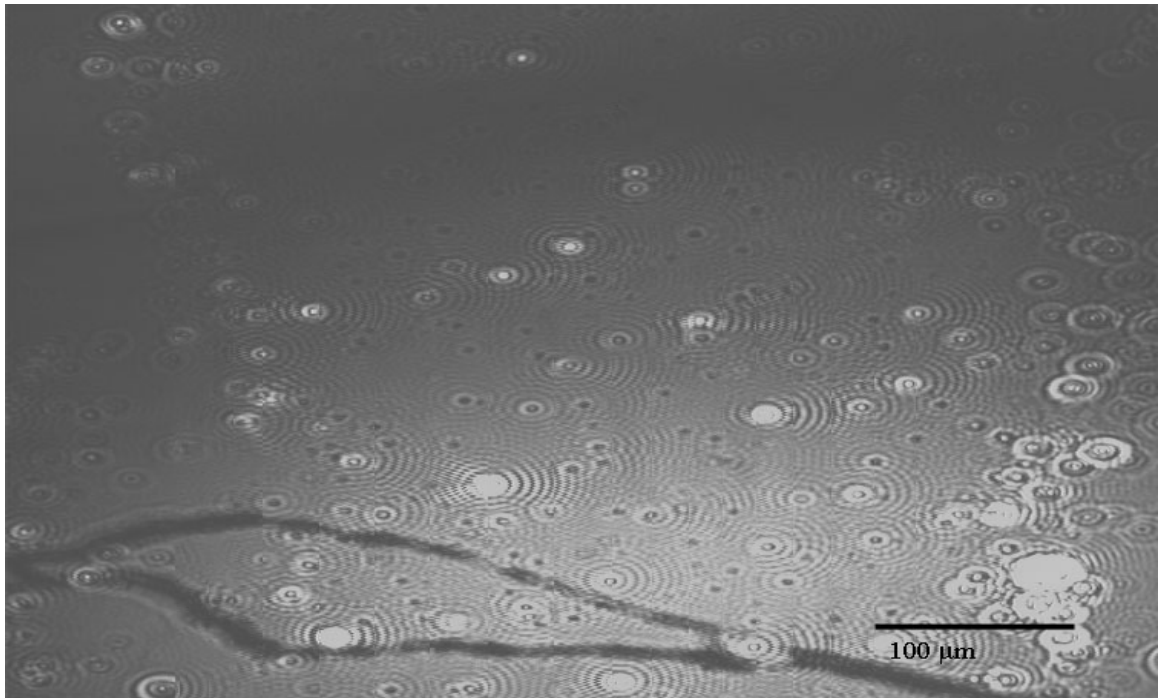
**Abb. 23:** BAM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  während der Expansion. (Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).



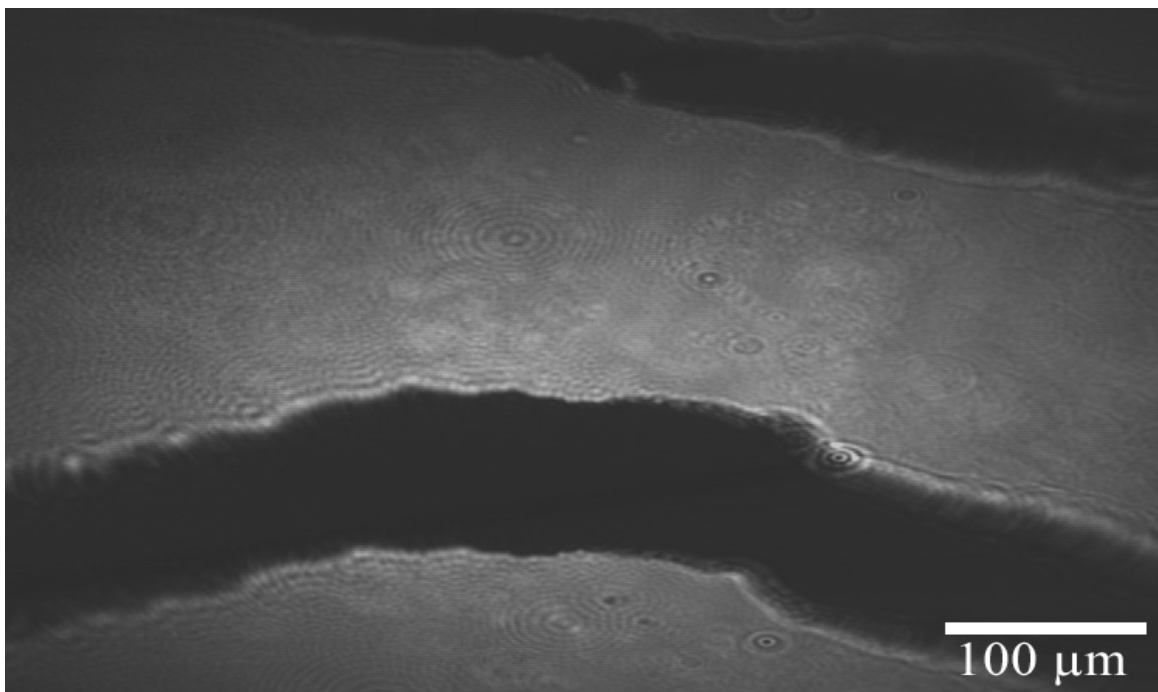
**Abb. 24:** BAM-Aufnahme nach zweite Komprimierung eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 20 \text{ mN/m}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).



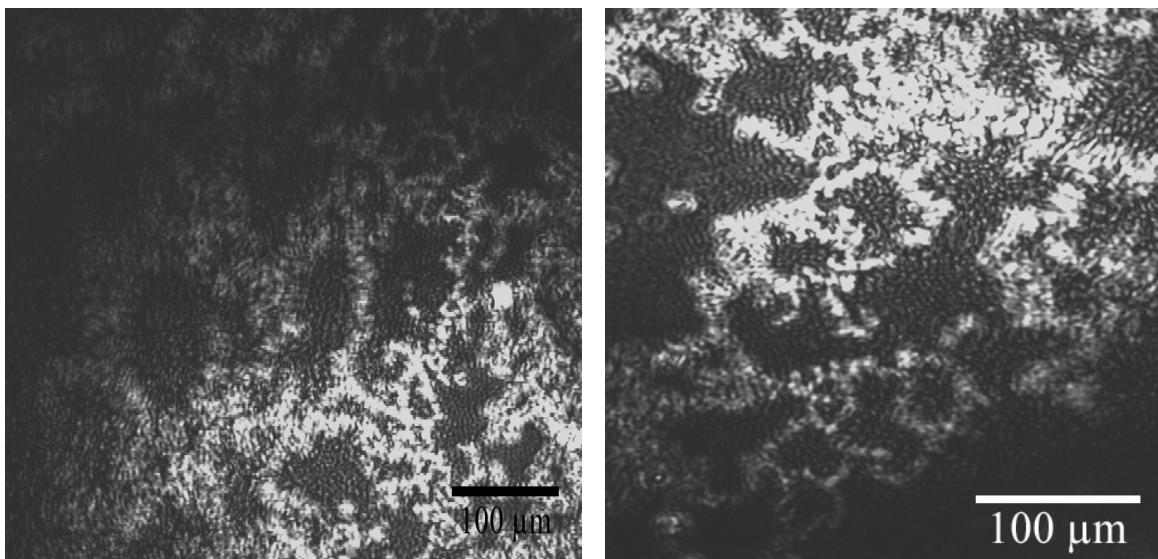
**Abb. 25:** BAM-Aufnahme nach zweite Komprimierung eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . ( $\pi = 20 \text{ mN/m}$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).



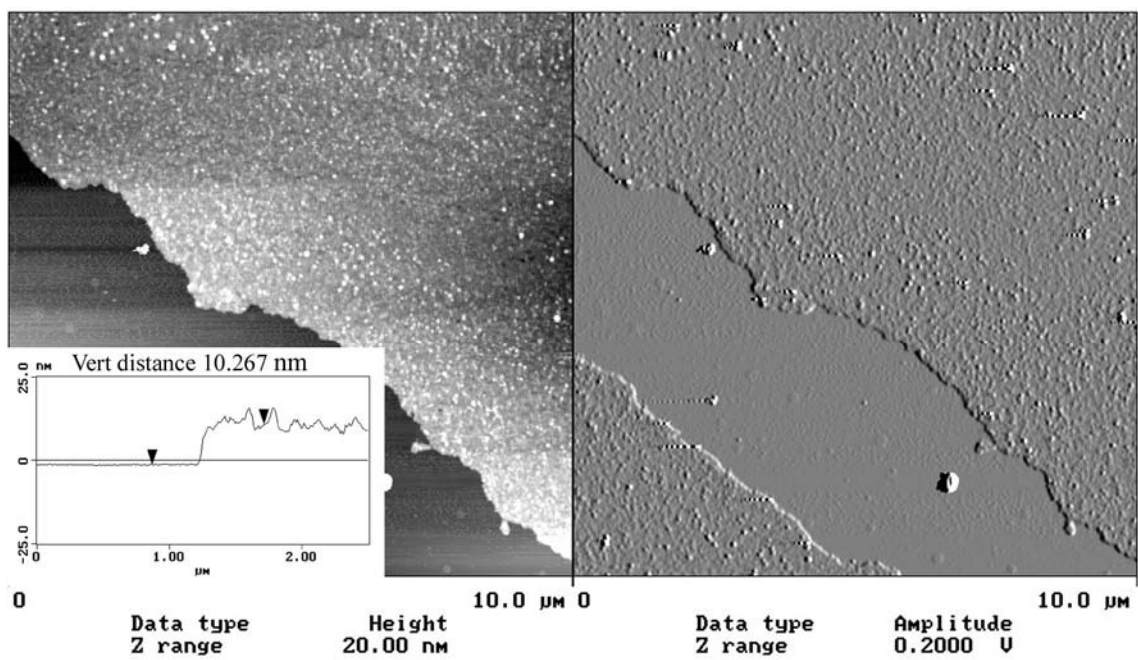
**Abb. 26:** BAM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  während der Expansion. (Temperatur 20°C).



**Abb. 27:** BAM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  während der Expansion. (Temperatur 20°C).



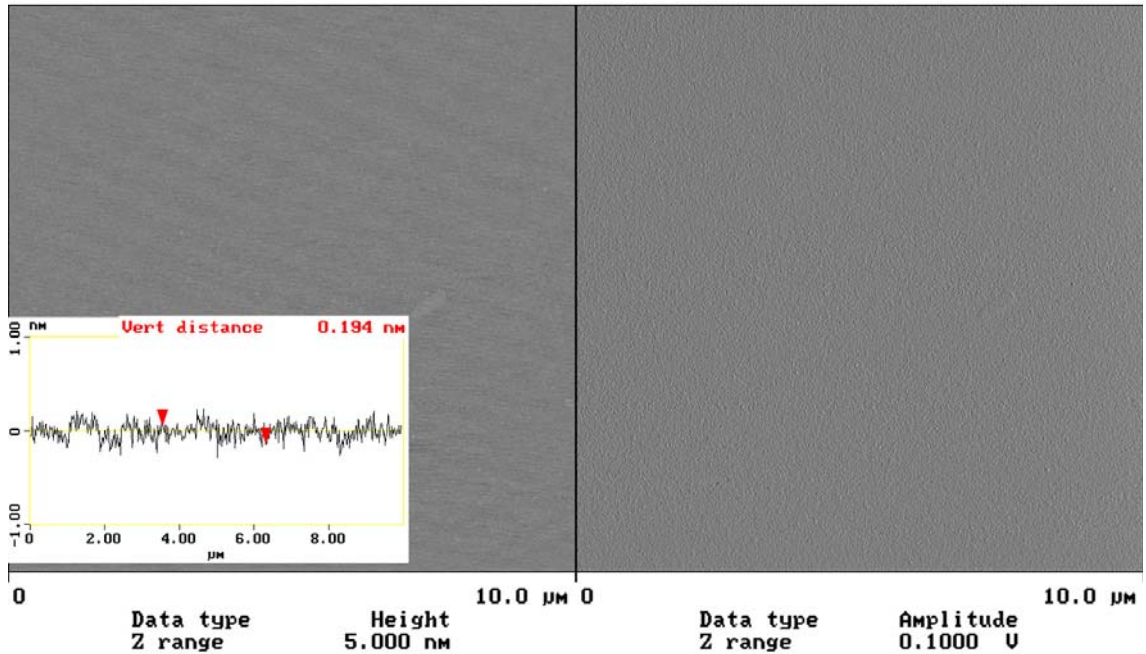
**Abb. 28:** BAM-Aufnahme von den Filmen aus Goldkolloiden. ( $\pi = 25$  mN/m, Temperatur 20°C).



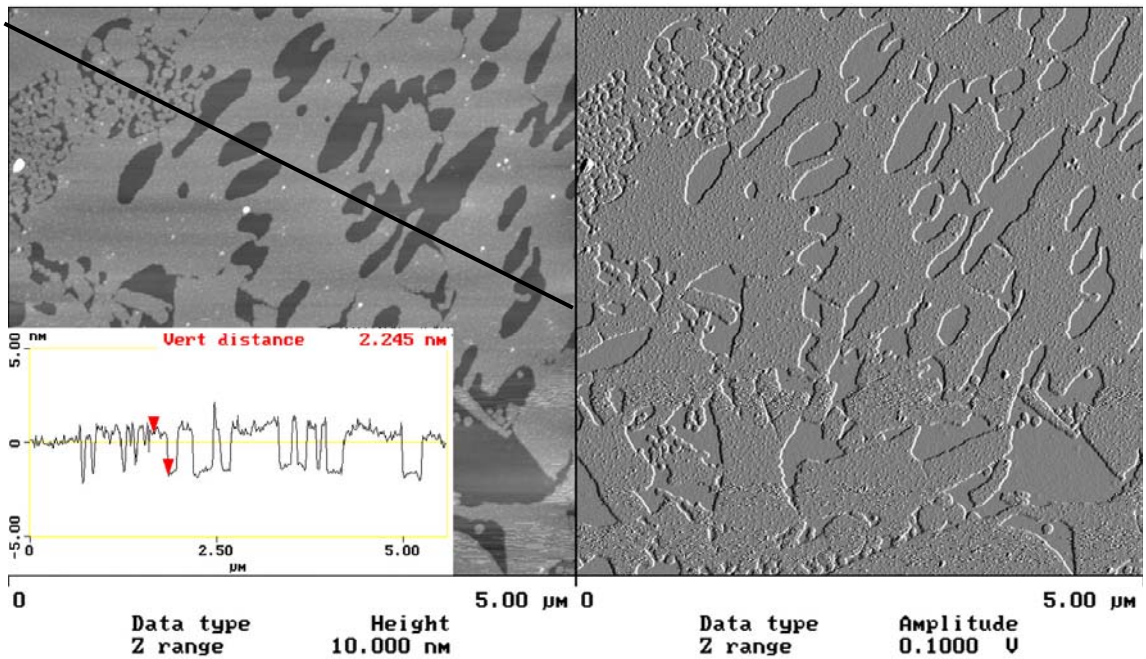
**Abb. 29:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Übertragungswinkel 90°, Temperatur 40°C,  $\pi = 15$  mN/m).



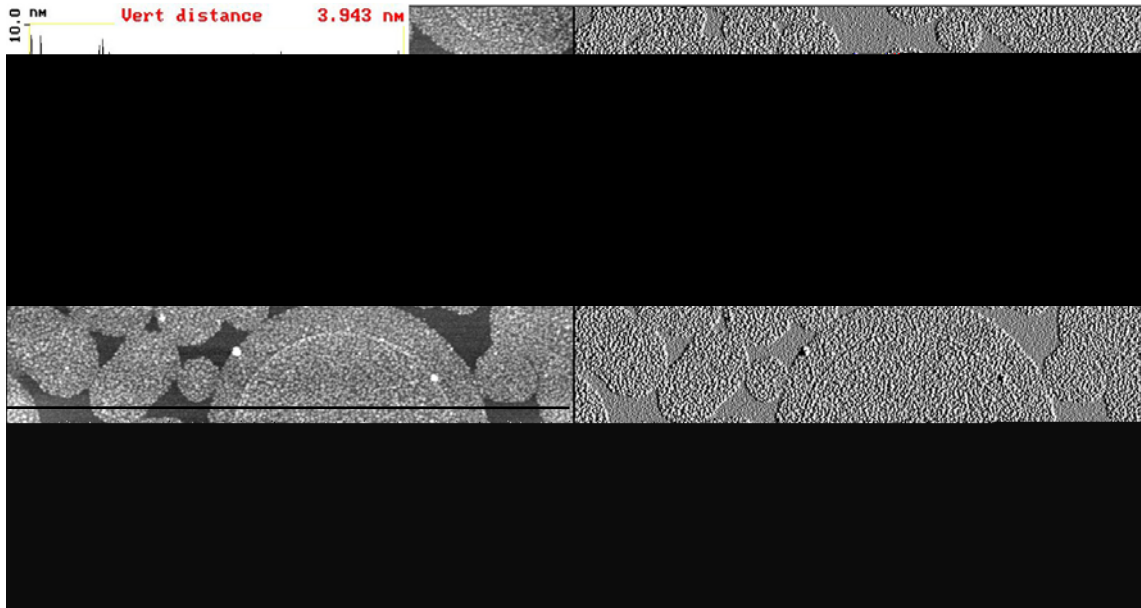
**Abb. 30:** Kontrastmikroskopische Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Übertragungswinkel  $90^\circ$ , Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ).



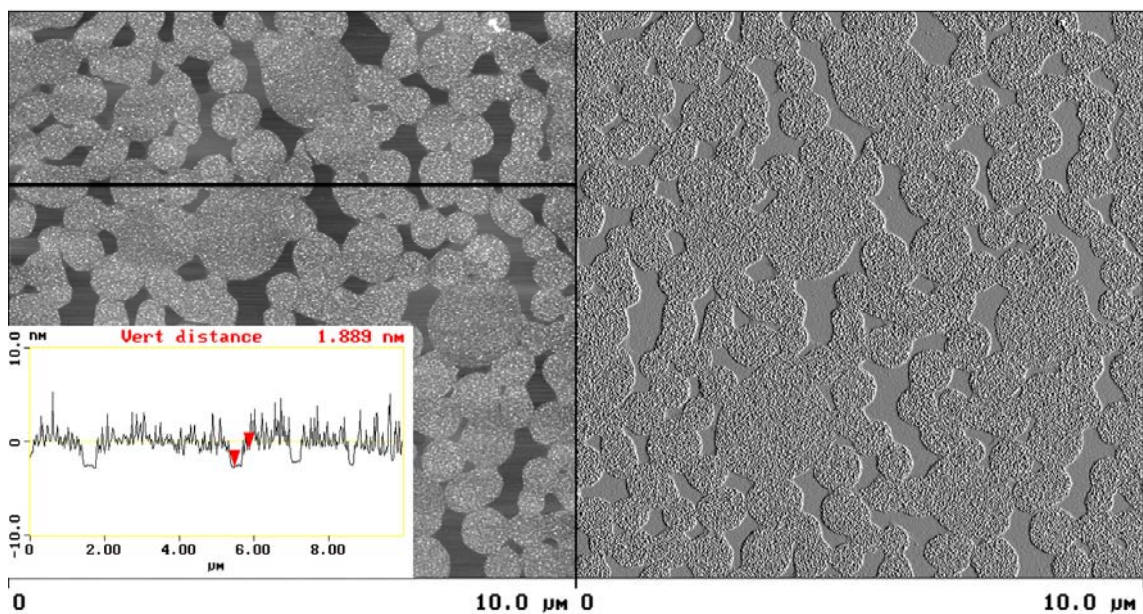
**Abb. 31:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 0$  mN/m).



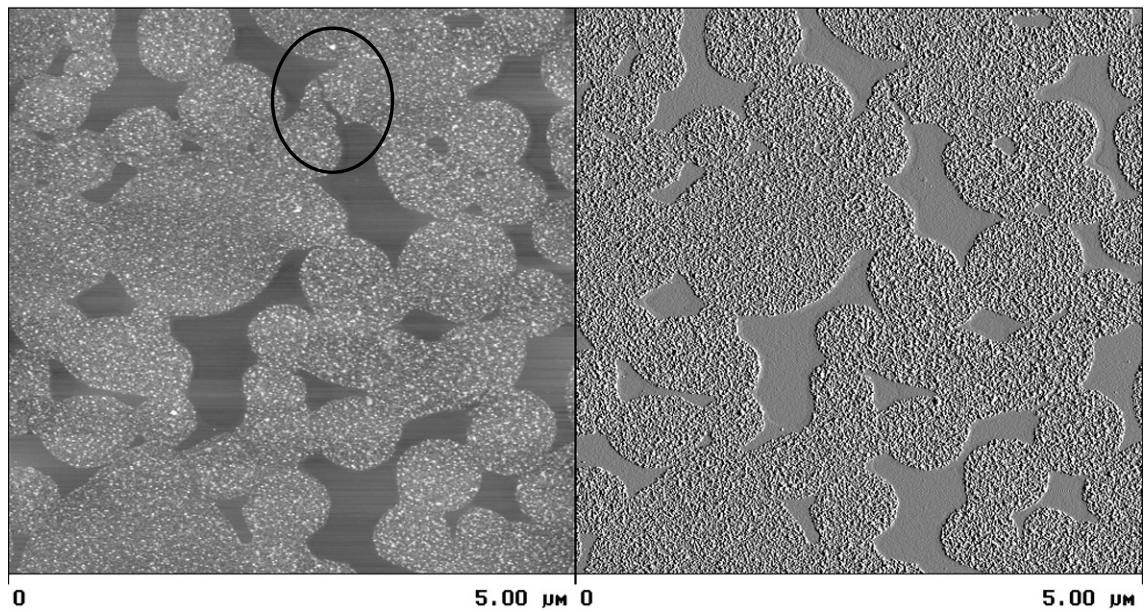
**Abb. 32:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 1$  mN/m).



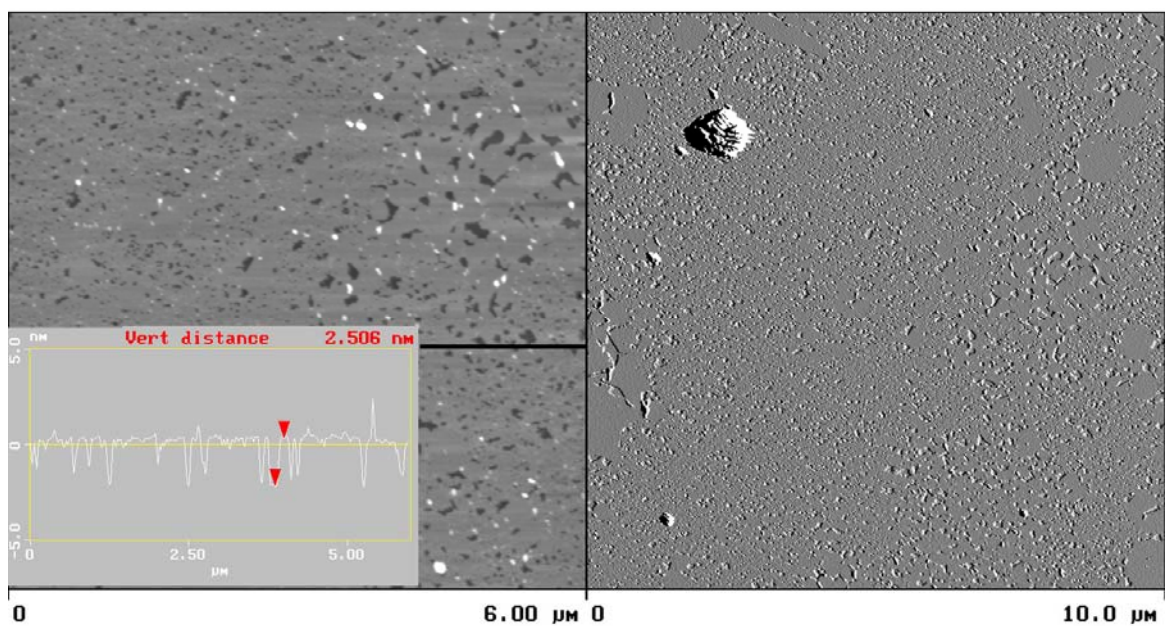
**Abb. 33:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 1$  mN/m).



**Abb. 34:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 1$  mN/m).

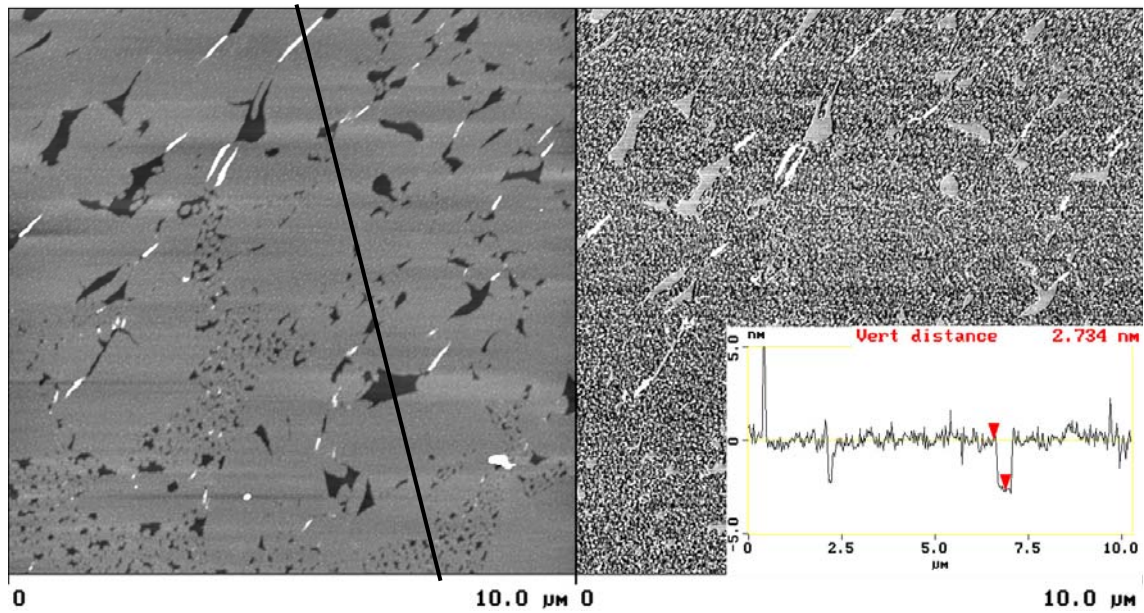


**Abb. 35:** AFM-Aufnahme eines brechenden Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 1$  mN/m).

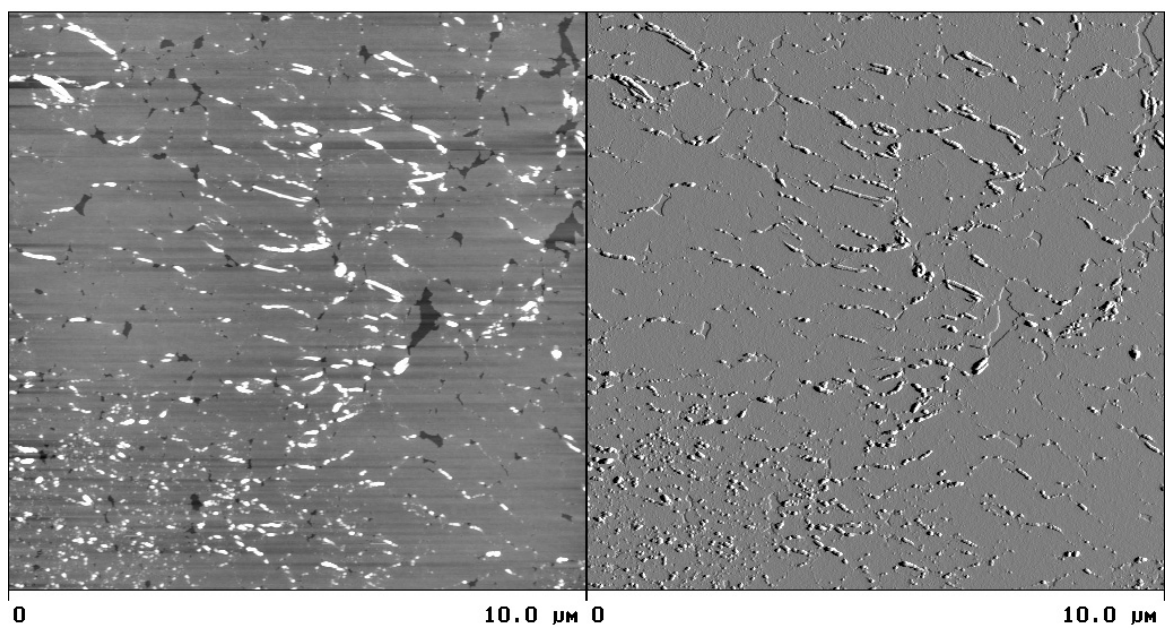


**Abb. 36:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 6$  mN/m).

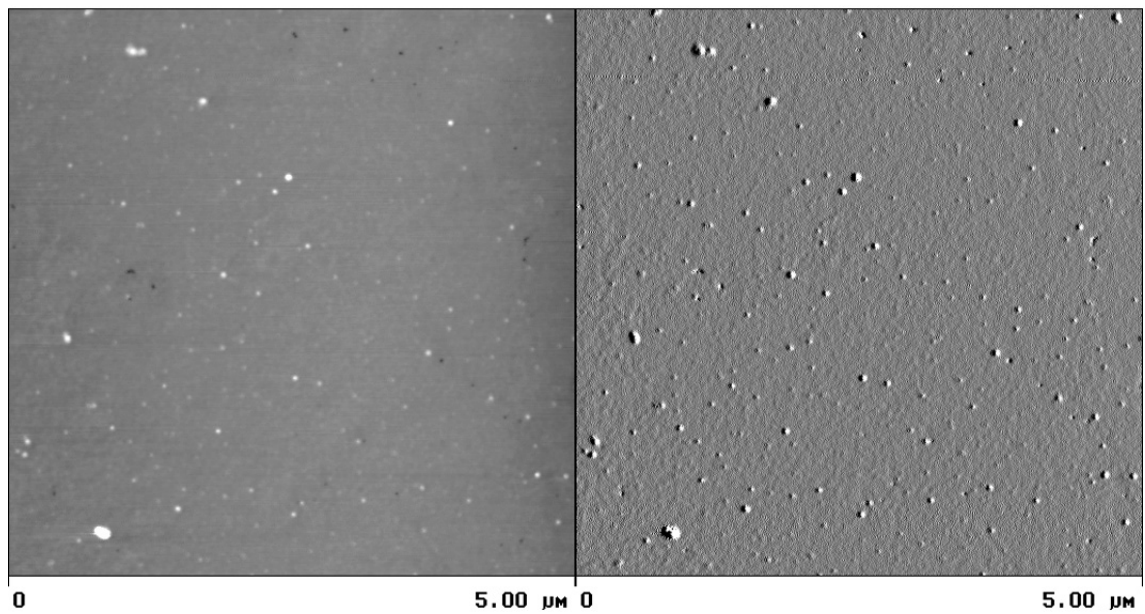




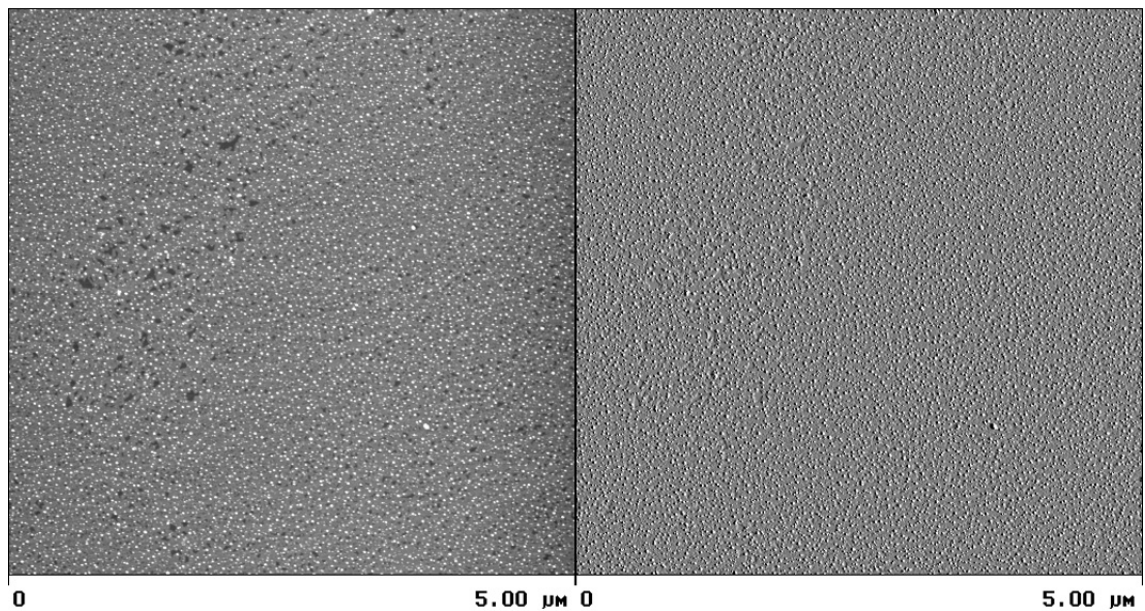
**Abb. 37:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



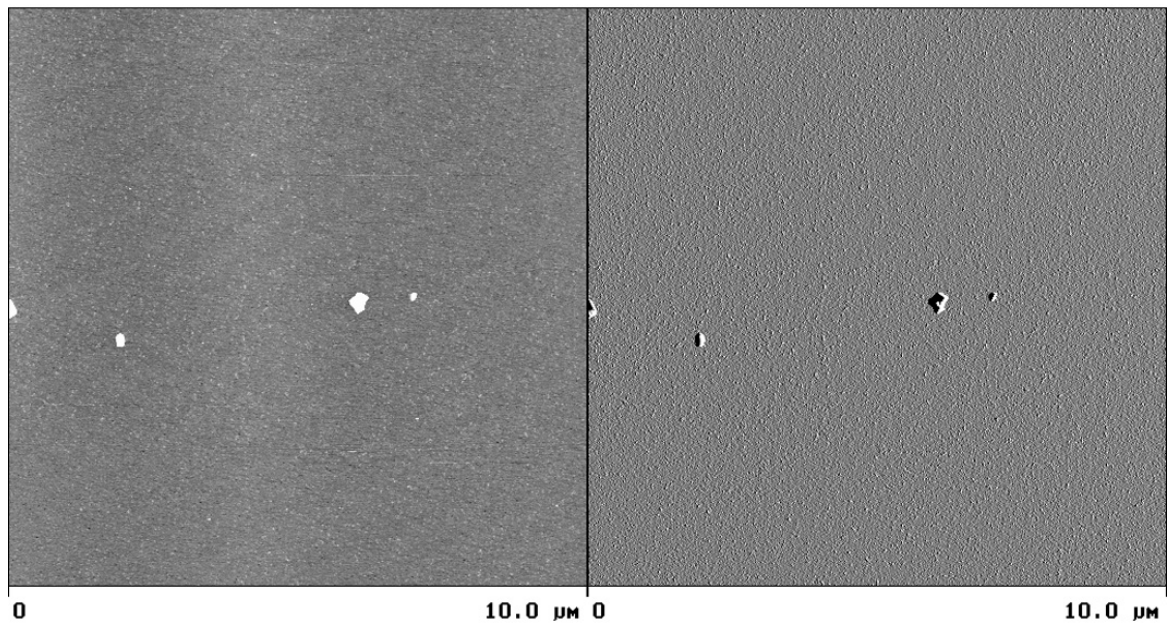
**Abb. 38:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer, übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min. (Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



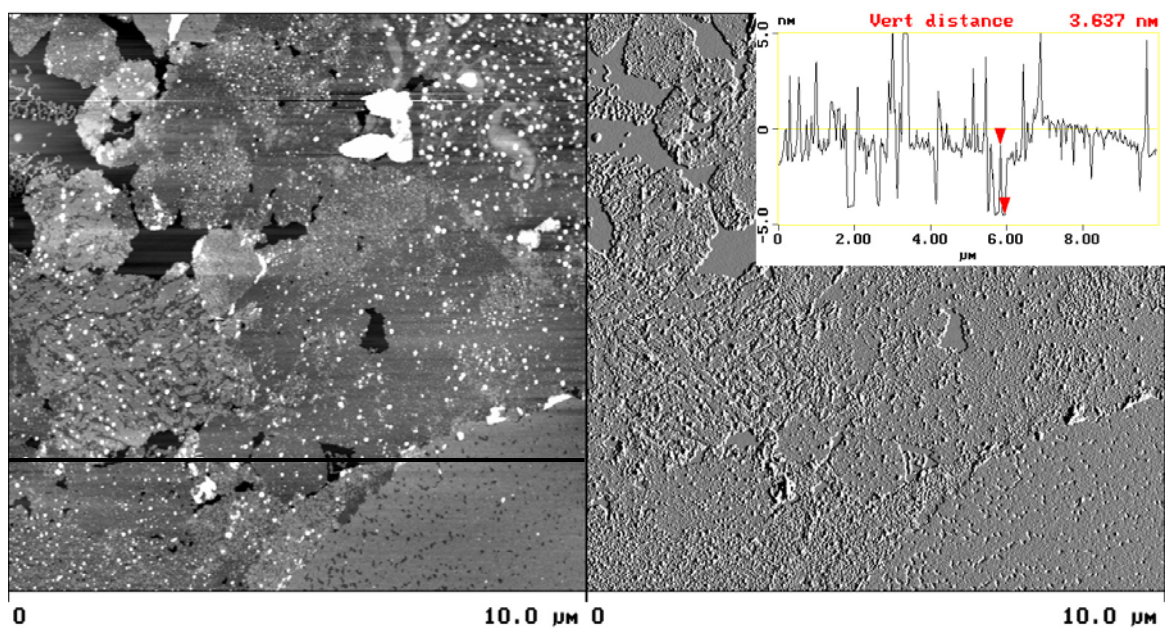
**Abb. 39:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer, sieben Tage nach der Übertragung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



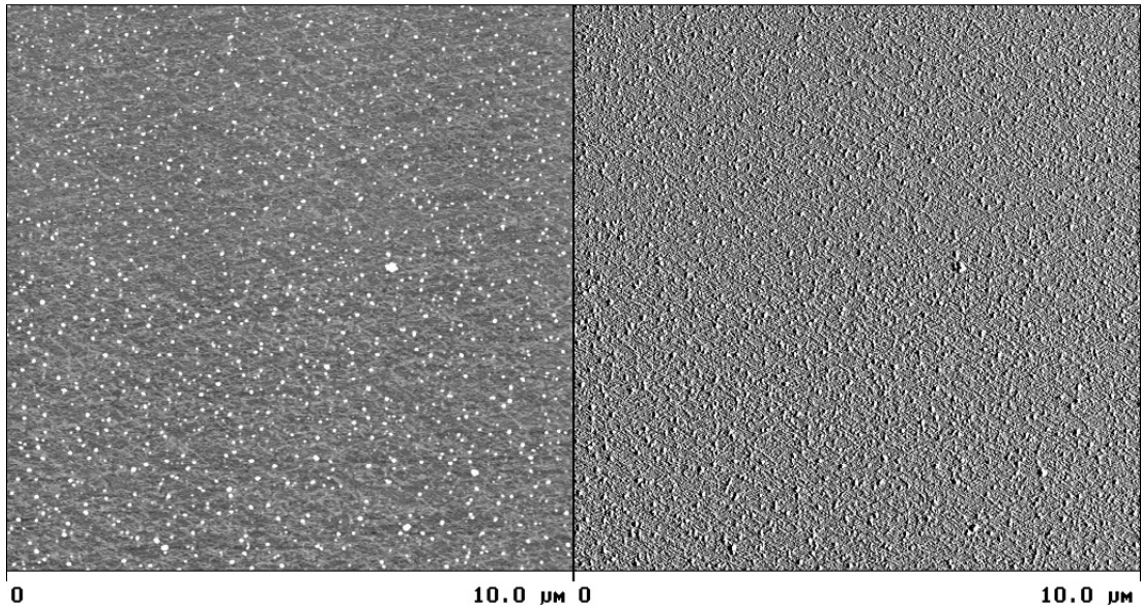
**Abb. 40:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer einen Monat nach der Übertragung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



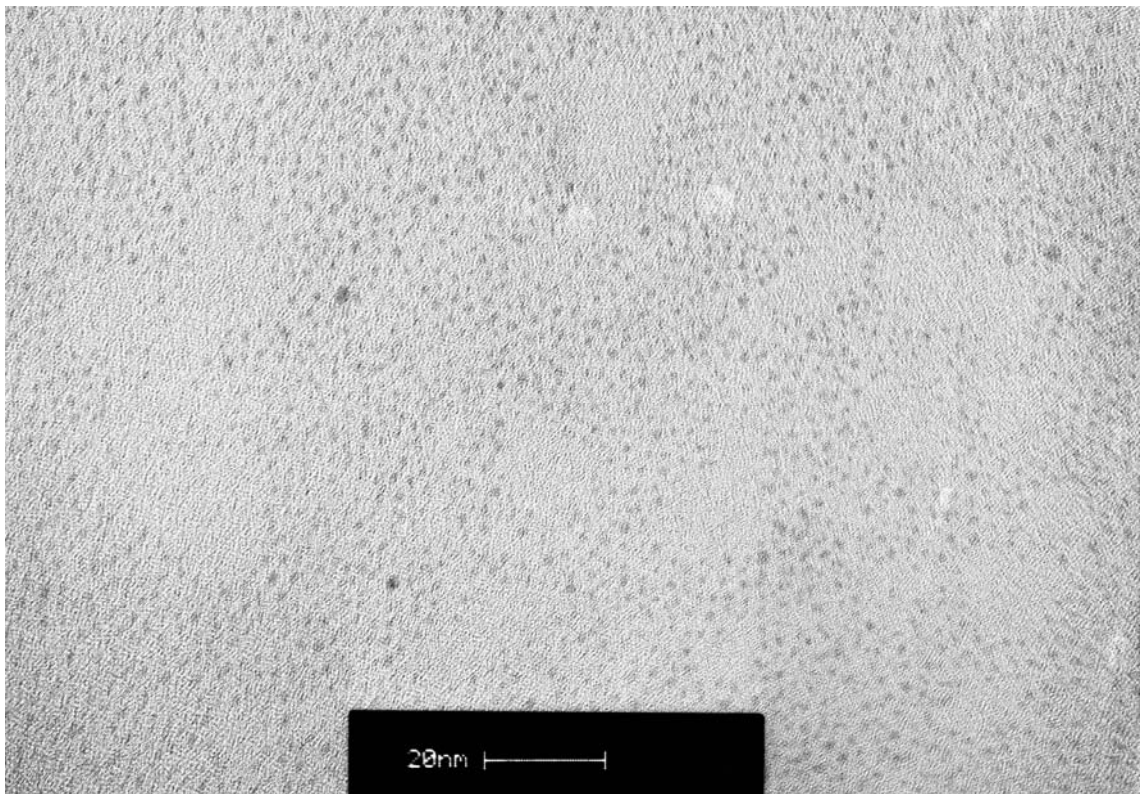
**Abb. 41:** AFM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 6$  mN/m).



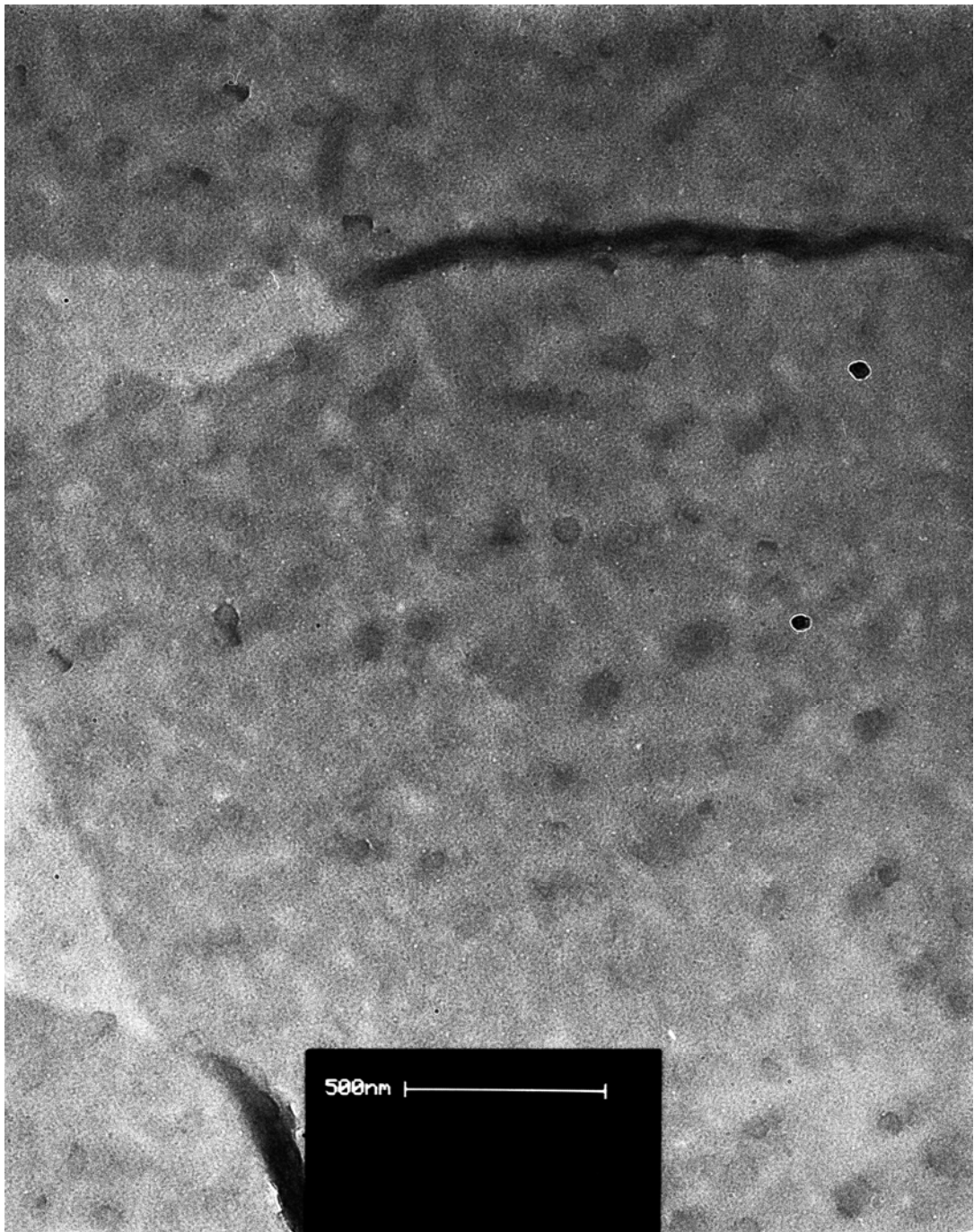
**Abb. 42:** AFM-Aufnahme von den Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer mit Höhenprofil. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 6$  mN/m).



**Abb. 43:** AFM-Aufnahme von den Aggregaten aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 11$  mN/m).



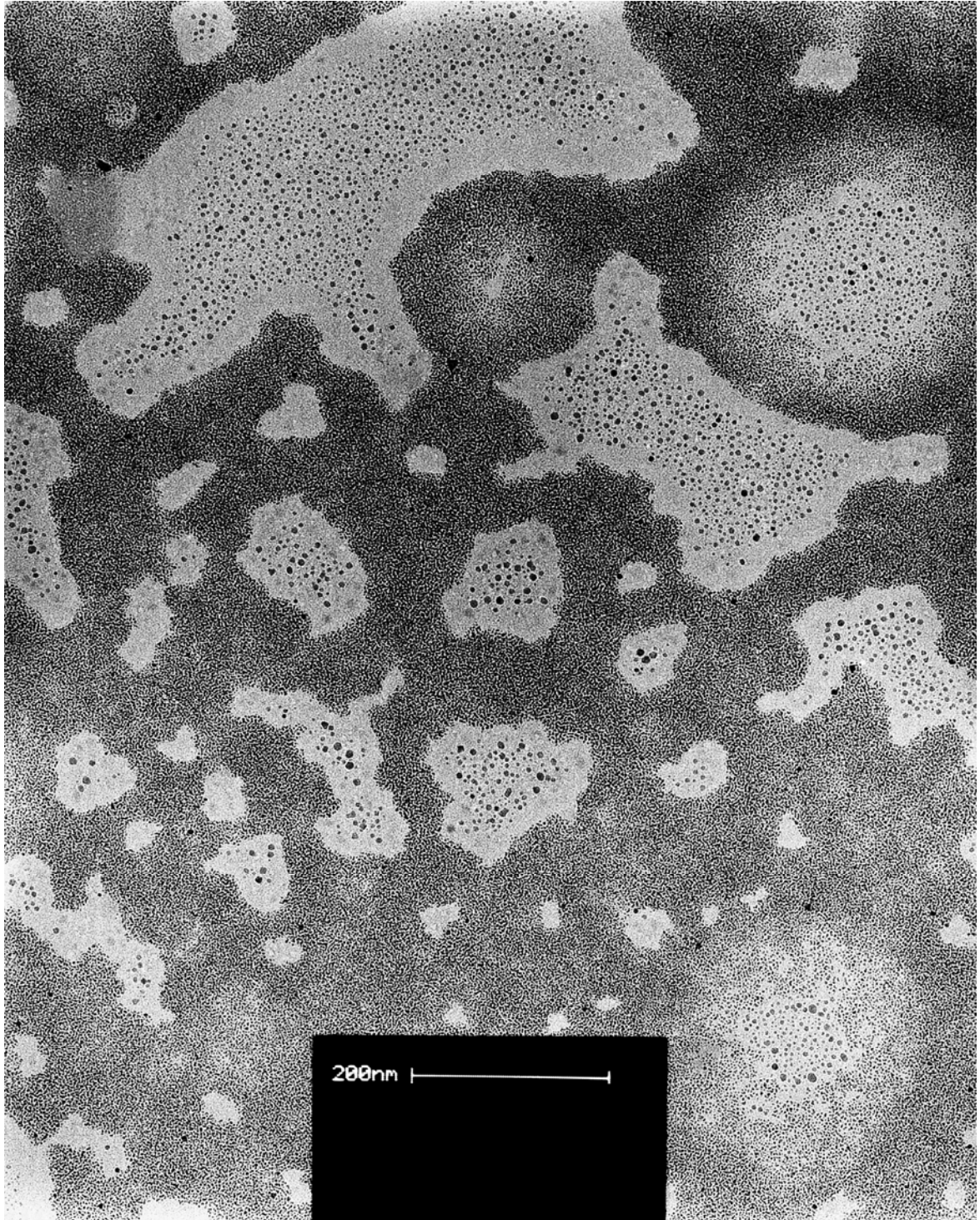
**Abb. 44:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



**Abb. 45:** TEM-Aufnahme von Falten im Film aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



**Abb. 46:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20$  mN/m).

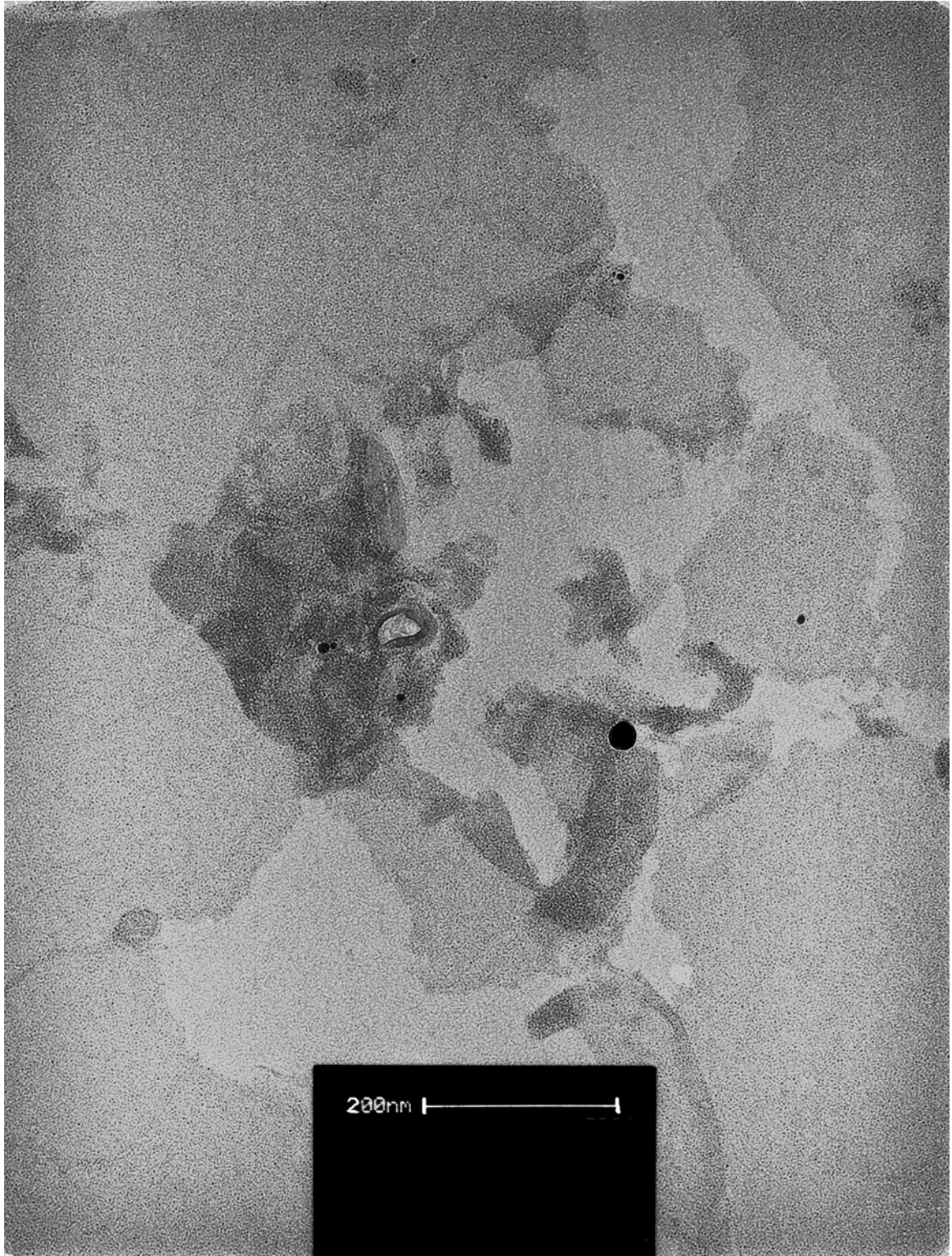


**Abb. 47:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$  auf eine 10 vol. % Dichloressigsäurelösung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20$  mN/m).

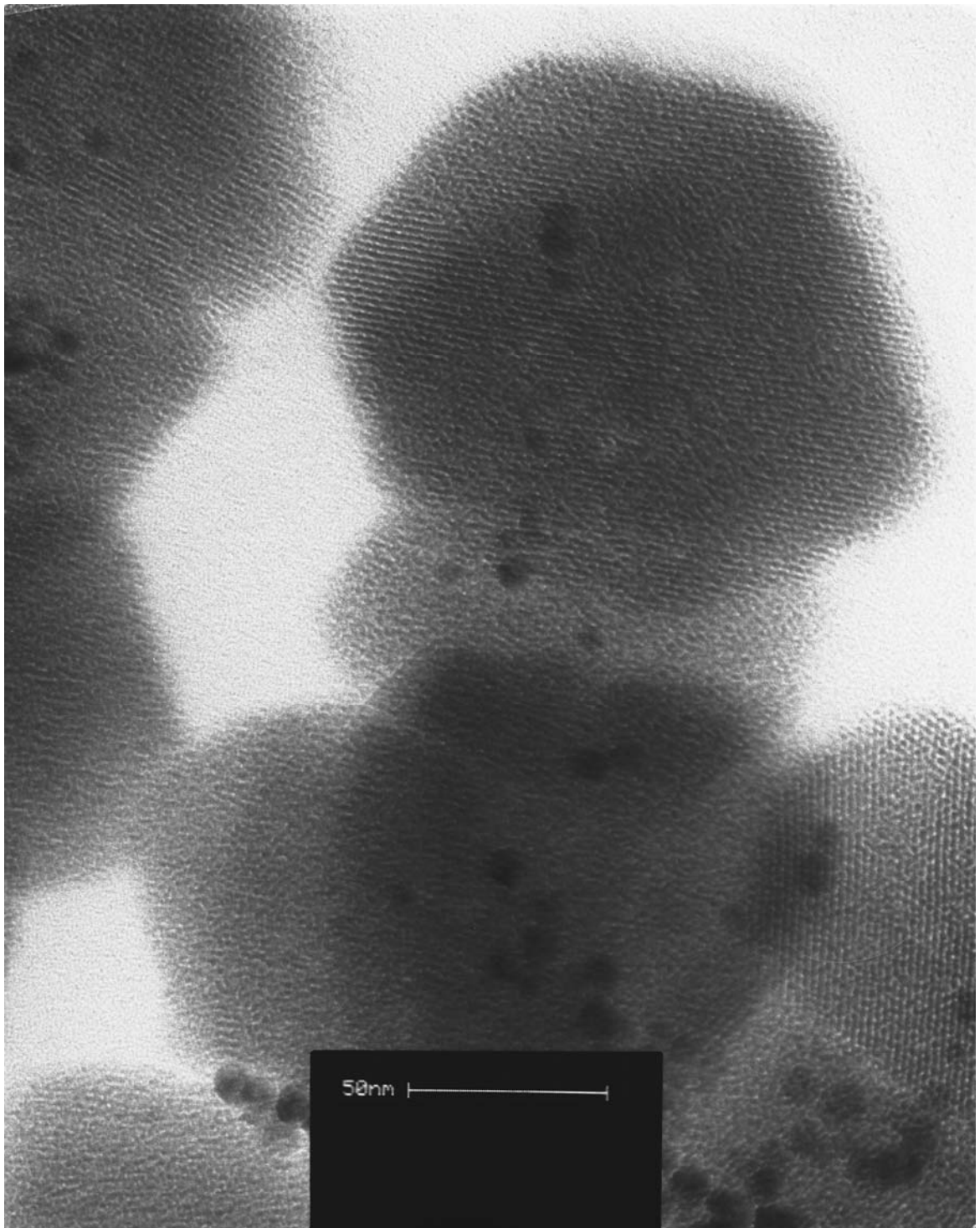


**Abb. 48:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20 \text{ mN/m}$ ).

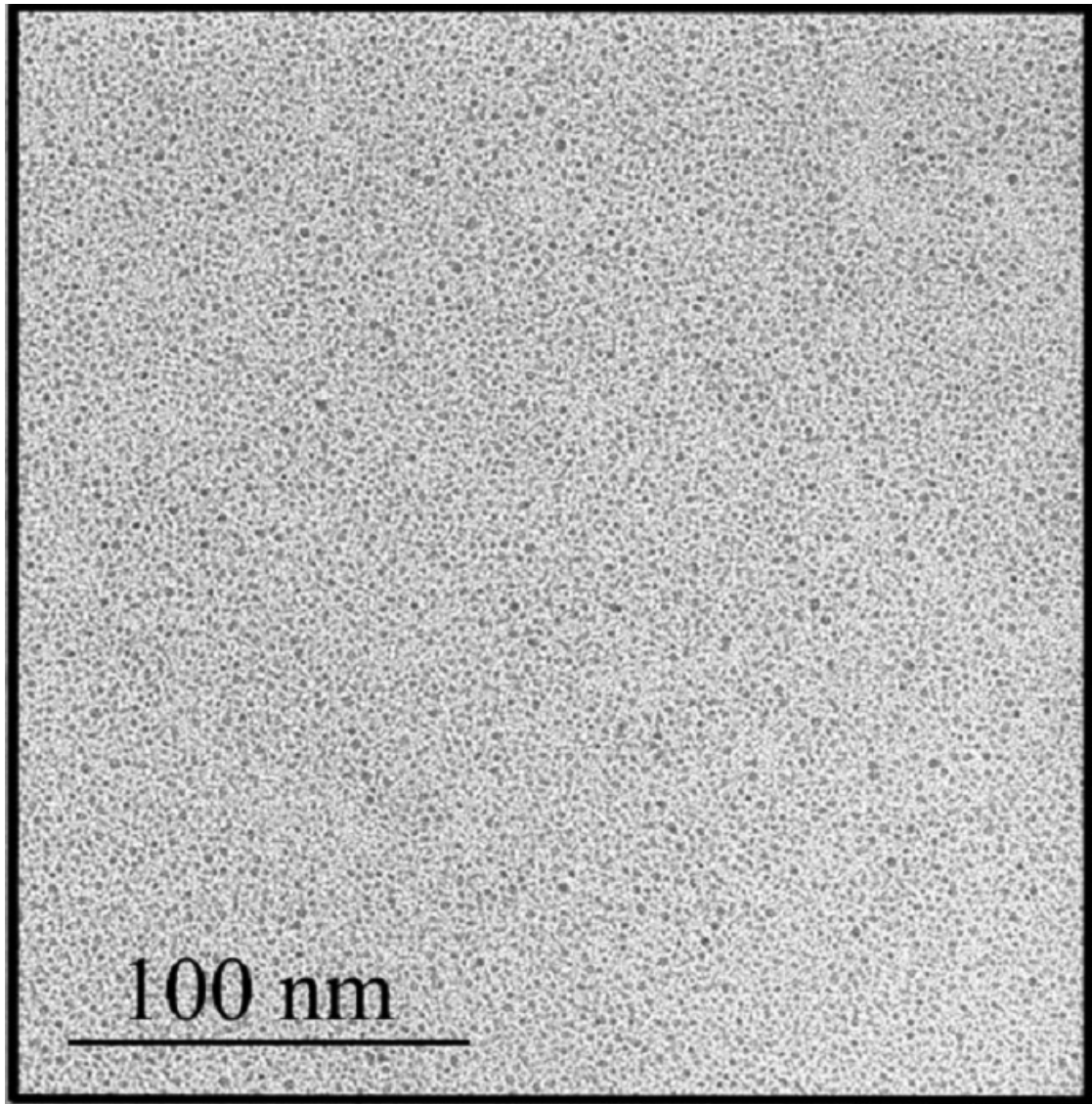




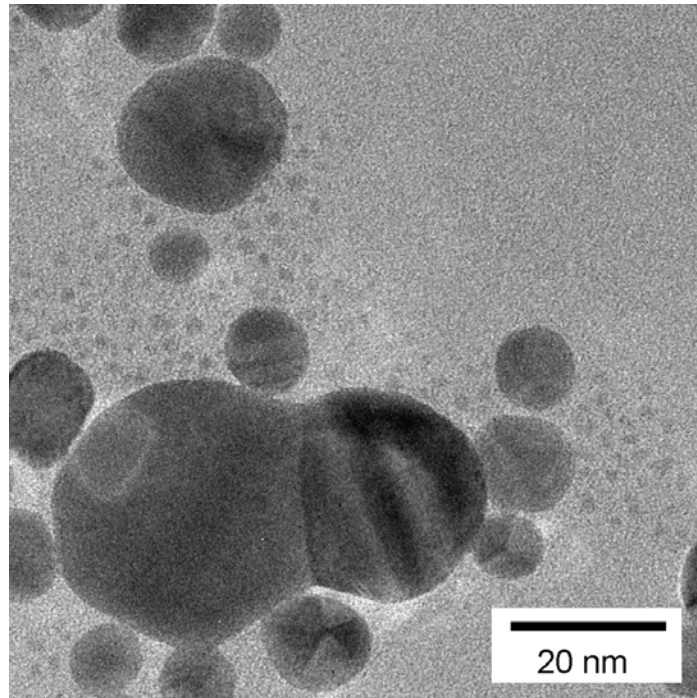
**Abb. 49:** TEM-Aufnahme eines mit TBBT einpolymerisierten Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20 \text{ mN/m}$ ).



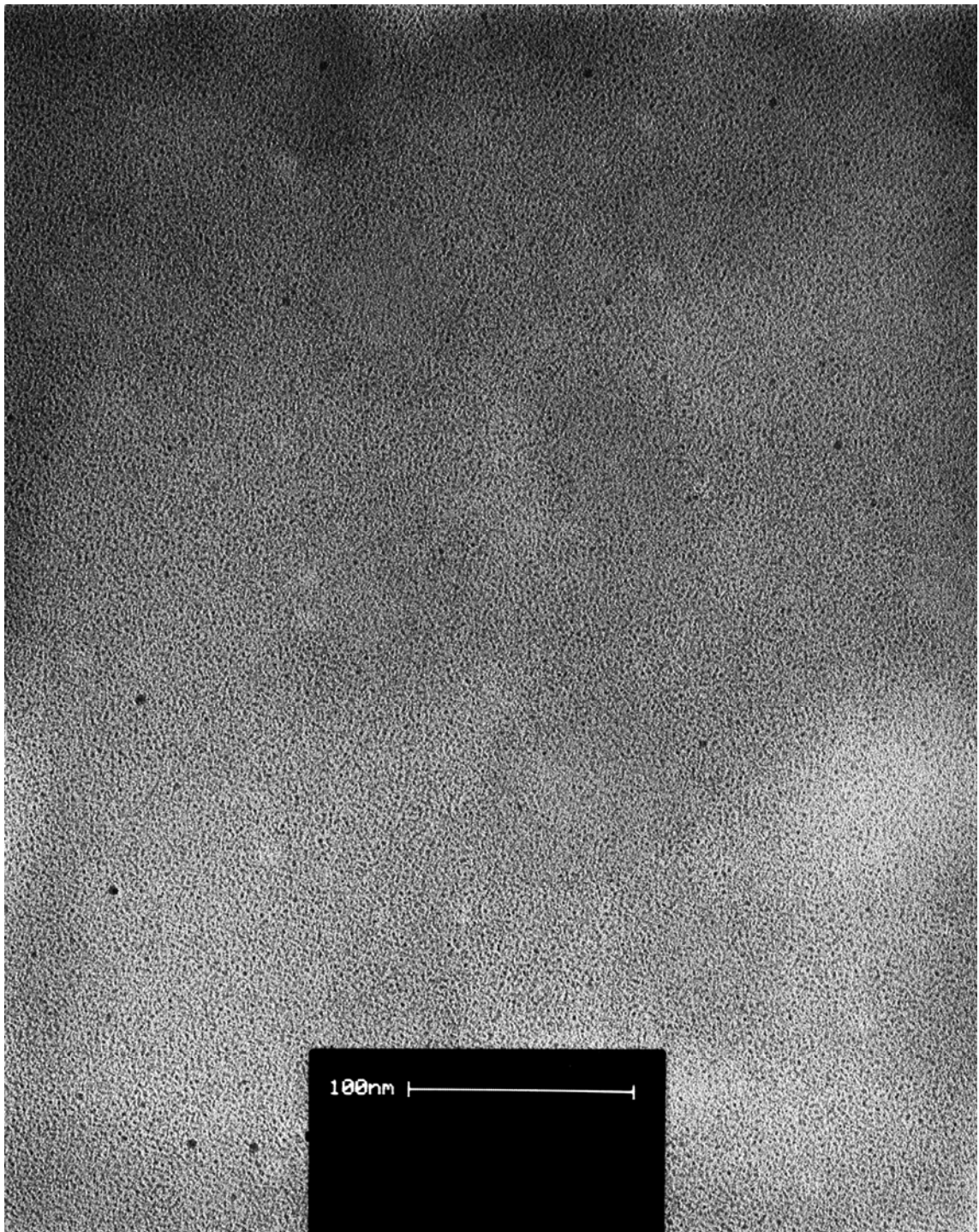
**Abb. 50:** TEM-Aufnahme eines mit TBBT einpolymerisierten Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (die Konzentration der Linkermoleküle ist 1:40 zur Ligandenmenge, übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20$  mN/m).



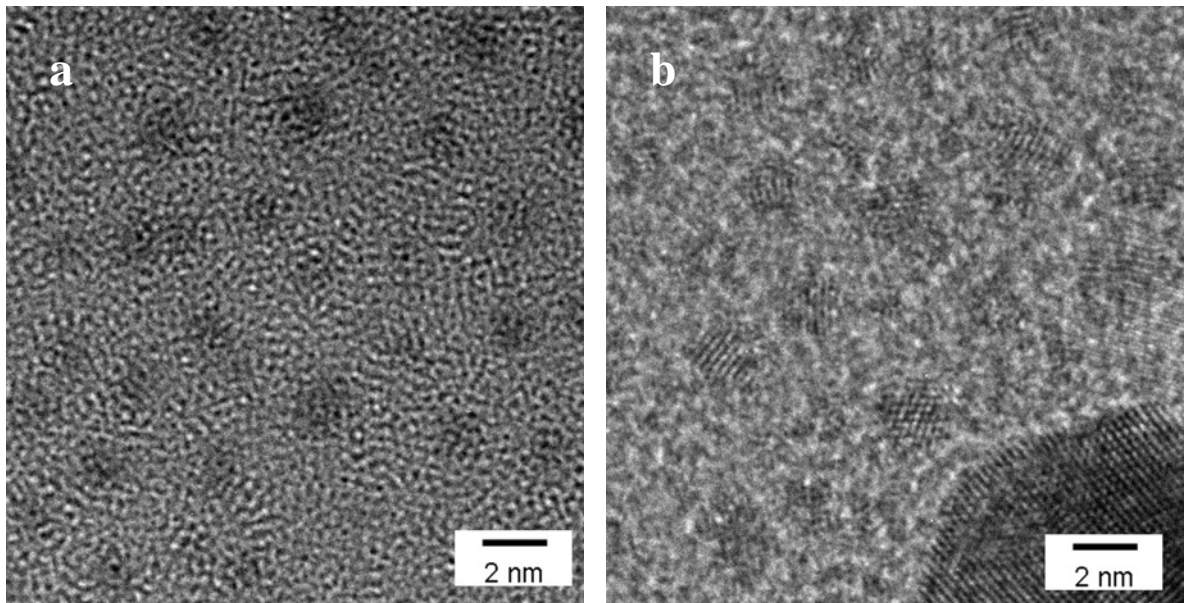
**Abb. 51:** TEM-Aufnahme eines mit BDT einpolymerisierten Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (die Konzentration der Linkermoleküle ist 1:1 zur Ligandenmenge, übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



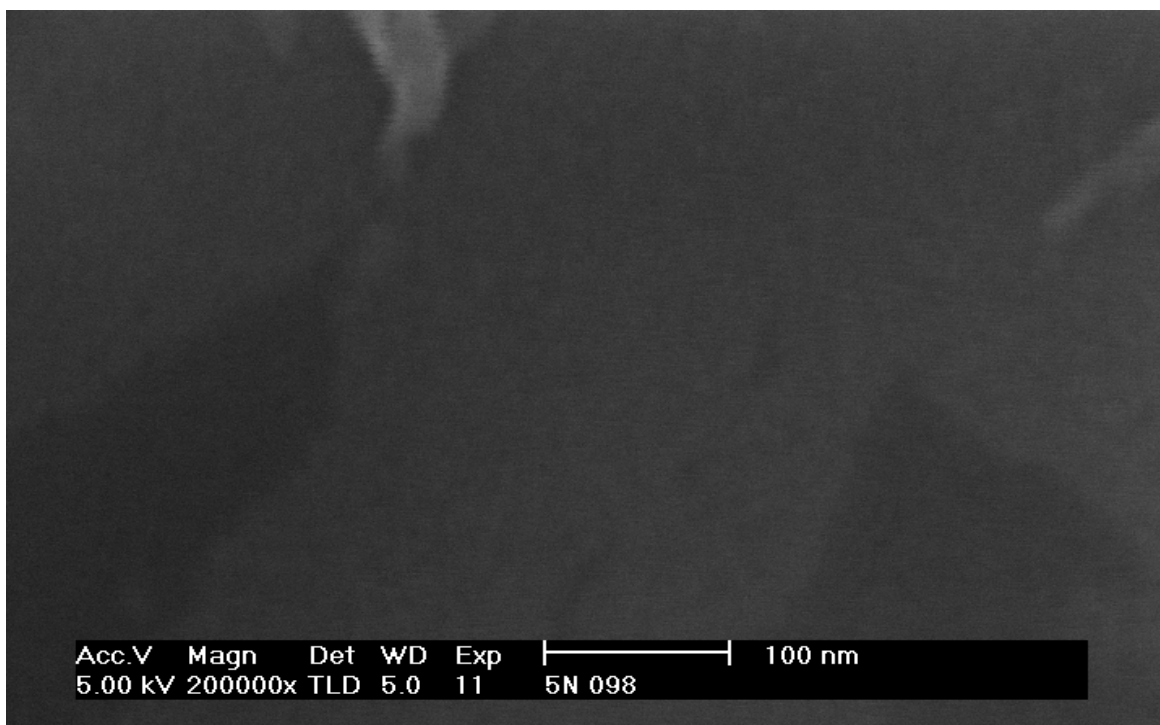
**Abb. 52:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Wartezeit unter der Dichlormethanatmosphäre 40 Stunden, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20 \text{ mN/m}$ ).



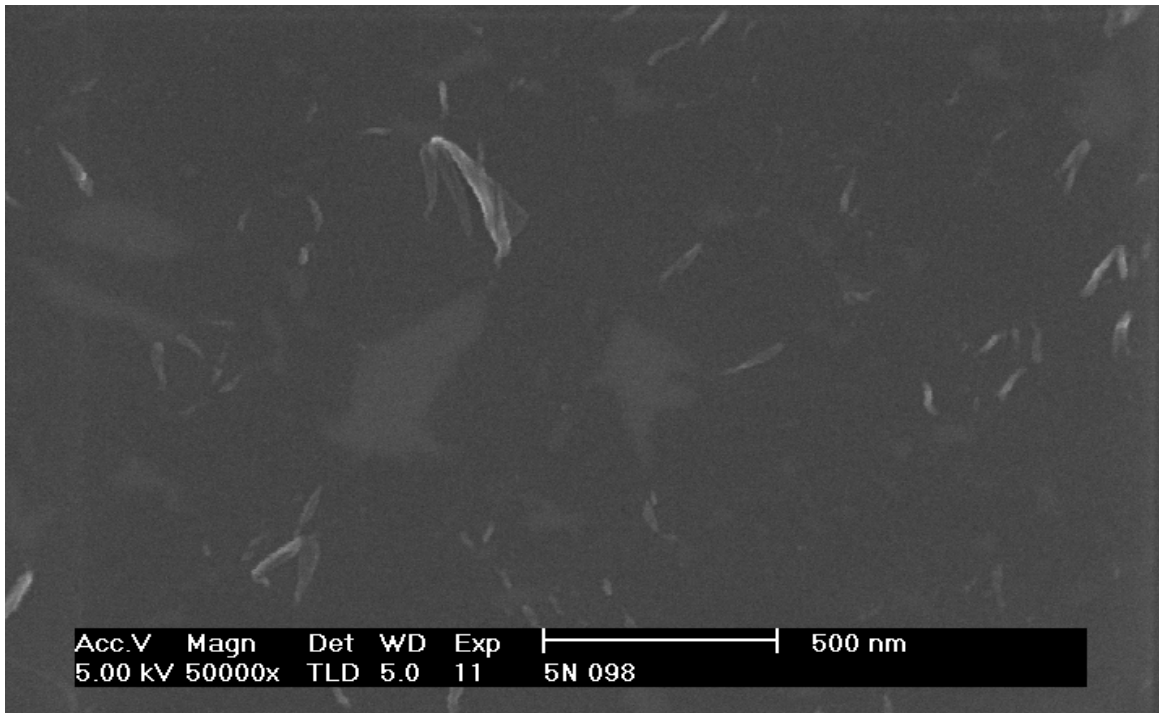
**Abb. 53:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



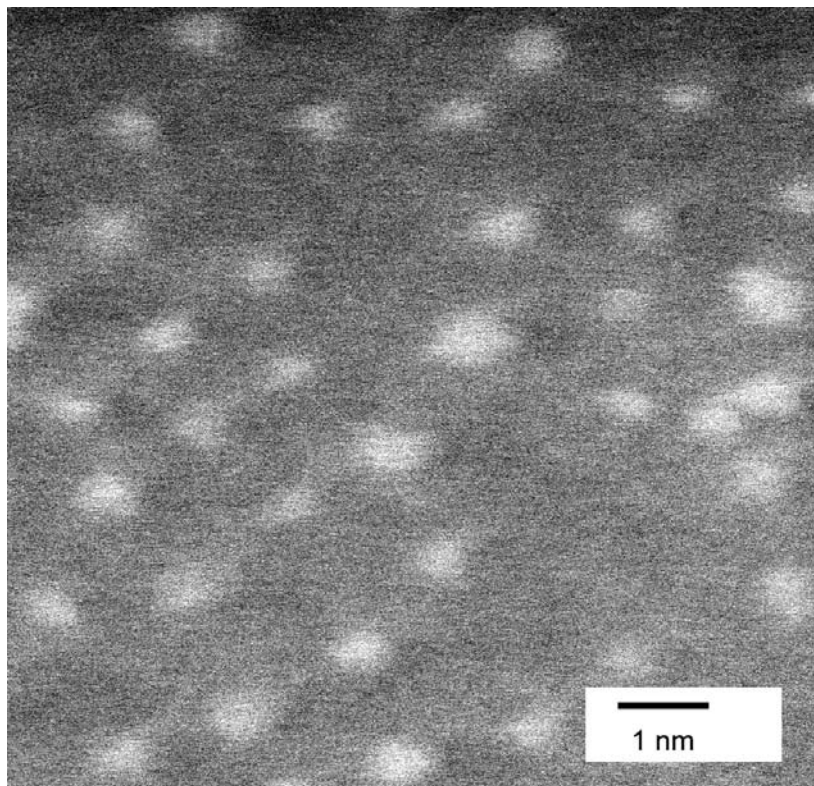
**Abb. 54:** TEM-Aufnahme eines Films aus (a)  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  (b)  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20$  mN/m).



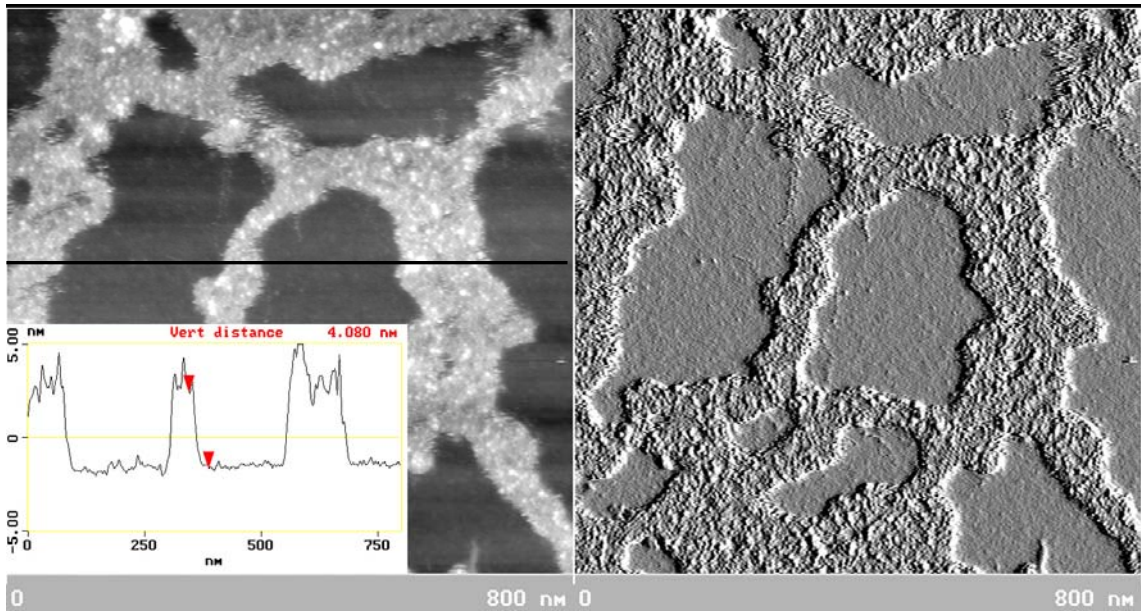
**Abb. 55:** REM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur  $20^\circ\text{C}$ ,  $\pi = 20$  mN/m).



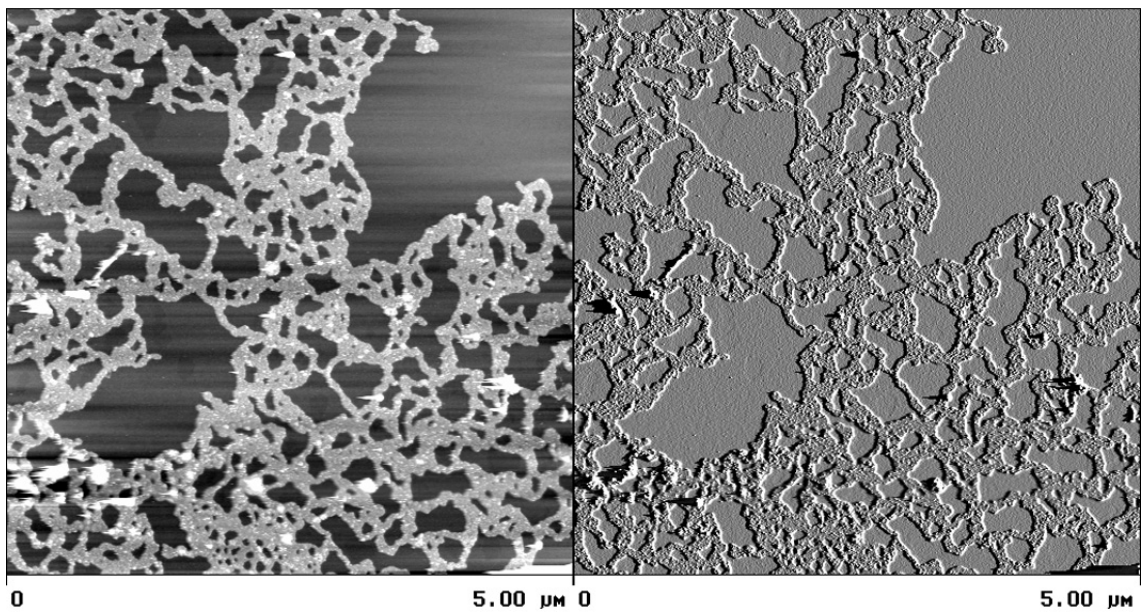
**Abb. 56:** REM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ . (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



**Abb. 57:** TEM-Aufnahme eines Films aus  $\text{Au}_{55}(\text{T}_8\text{-OSS-SH})_{12}\text{Cl}_6$  (Raster Modus). (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

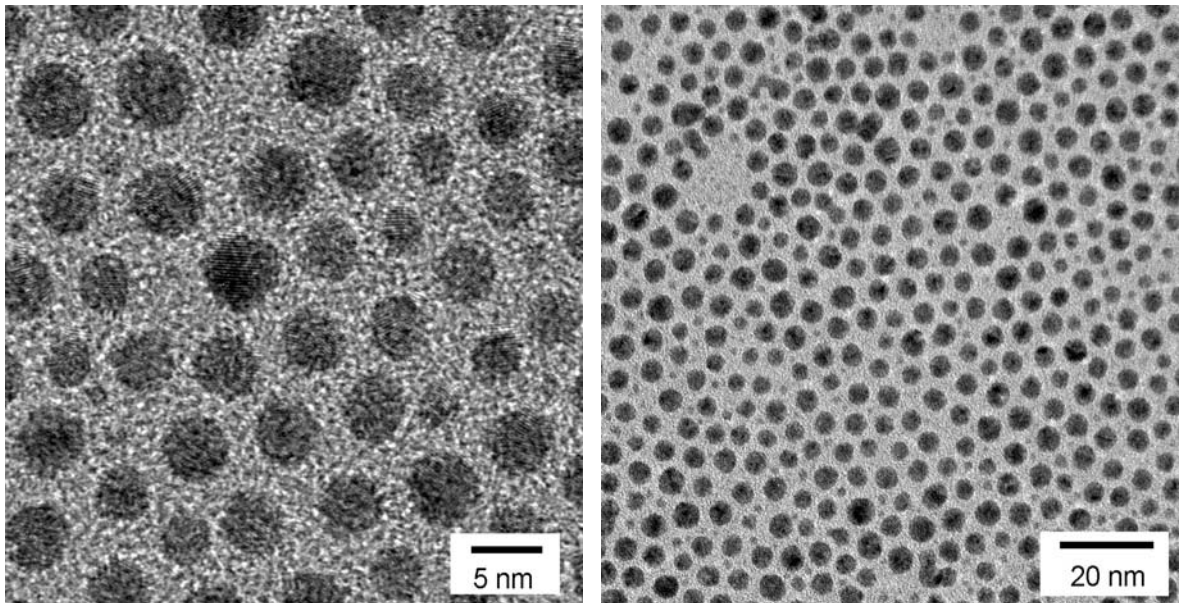


**Abb. 58:** AFM-Aufnahme von einem Netzwerk aus Goldkolloiden auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

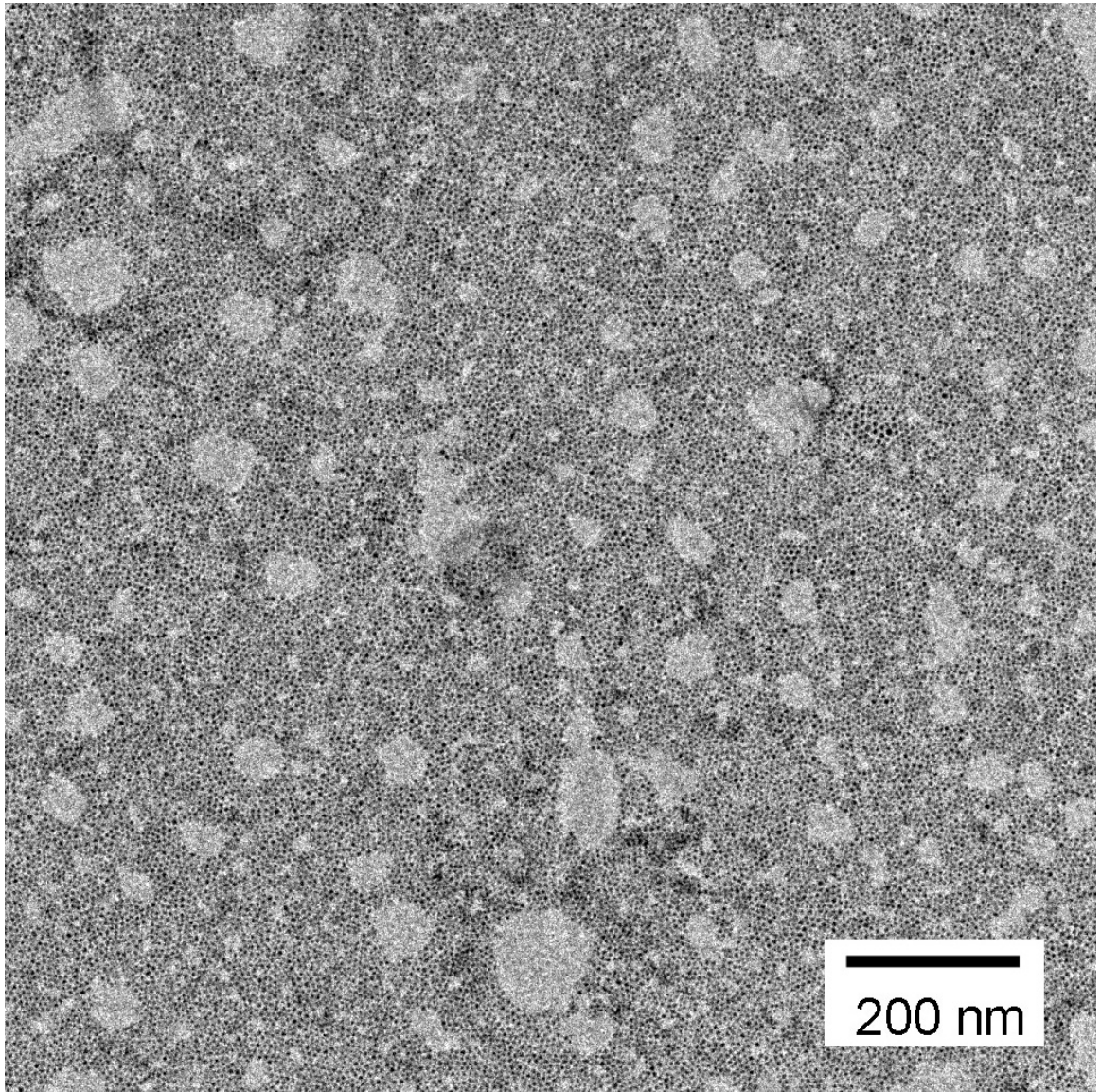


**Abb. 59:** AFM-Aufnahme von einem Netzwerk aus Goldkolloiden auf einem Si-Wafer. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).





**Abb. 60:** TEM-Aufnahme eines Films aus Goldkolloiden nach der Toluol-Behandlung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).



**Abb. 61:** TEM-Aufnahme eines Films aus Goldkolloiden nach der Toluol-Behandlung. (Übertragen mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min, Temperatur 20°C,  $\pi = 20$  mN/m).

## Lebenslauf

Andrey Vasiliev  
geboren am 10.10.1978  
in Orenburg (Russland),  
verheiratet  
Staatsangehörigkeit: Russland

Adresse:  
Andrey Vasiliev  
Hausackerstr. 8  
45147 Essen

Schul Ausbildung: 09.1985 - 07.1995	Grund und Mittelschule Nr. 36 Orenburg
09.1995 - 06.2001	Studium an der Moskauer Staatlichen Gubkin-Universität für Erdöl und Erdgas, Fakultät für chemische Technologie und Ökologie
29.06.1996 - 31.07.1996 29.06.1998 - 31.08.1998 1.03.1999 - 31.08.1999	„Orenburg GazProm“ AG – Praktikum „Orenburg GazProm“ AG – Praktikum „Moskauer Raffinerie“ AG – Praktikum
09.99 - 06.2001	Studium an der TU Bergakademie Freiberg, Fachrichtung Energieverfahrenstechnik
07.2001 - 06.2004	Promotion an der Universität Duisburg- Essen
seit 07.2004 bis voraussichtlich 02.2005	Wissenschaftlicher Angestellter an der Universität Dortmund

Essen, den 25 Oktober 2004