

Elektronische Wechselwirkungen
zwischen
Goldcluster-Monolagen
durch
dünne Siliziumoxid-Schichten

Inauguraldissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der
Universität Duisburg-Essen

von
Stefan Neumeier
geb. in Eutin

Essen 2005

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

Vorsitzender: Prof. Dr. E. Hasselbrink
1. Gutachter: Prof. Dr. G. Schmid
2. Gutachter: Prof. Dr. L.F. Chi

Datum der Disputation: 28. September 2005

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Schwerpunktprogramms der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SPP 1072)

Halbleiter- und Metallcluster
als
Bausteine
für
organisierte Strukturen

durchgeführt und finanziell unterstützt.

Danksagung

Ich bedanke mich sehr herzlich bei Herrn Prof. Dr. G. Schmid, die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Doktorarbeit im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen erhalten zu haben, obwohl sich der Zeitrahmen der Doktorarbeit absehbar weit über seine aktive Professorenzeit erstrecken würde. Seine freundliche Bereitschaft zu klärenden Gesprächen und weiterführenden Diskussionen, die gewährten Freiheiten bei der Forschungsarbeit, sowie das damit entgegengebrachte Vertrauen erwiesen sich stets als ein sicheres Hafengebäck zur erfolgreichen Fertigstellung der Doktorarbeit.

Frau Prof. Dr. L.F. Chi danke ich sehr für die Übernahme des Koreferates, Herrn Prof. Dr. E. Hasselbrink für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission.

Herrn Prof. Dr. U. Simon und seiner Mitarbeiterin Frau Dipl.-Chem. E. Koplín von der RWTH-Aachen gegenüber bin ich für viele geduldige Diskussionen zu meinem Themengebiet zu großem Dank verpflichtet. Sie haben geholfen, komplexe Vorgänge verständlich zu machen. Ich danke ihnen für eine fortwährend konstruktiv kritische Betrachtung meiner Interpretation der Messergebnisse.

Herrn PD Dr. H.-G. Boyen von der Abteilung für Festkörperphysik der Universität Ulm danke ich für viele Fachgespräche, sowie für die Herstellung des Kontaktes zu Herrn Dr.-Ing. Ozawa von der Zentralen Einrichtung Elektronenmikroskopie der Universität Ulm. Ihm danke ich in diesem Zusammenhang für die Präparation der Querschnitte und die Anfertigung vieler TEM-Aufnahmen.

Herrn Dr. M. Burghard und Herrn K. Balasubramanian vom Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart danke ich für die zur Verfügung gestellten Substrate und die durchgeführten elektrischen Messungen an Goldcluster-Monolagen.

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich Herrn Dr. Torsten Reuter aussprechen. Er hat in vielen lehrreichen Stunden sein bereits erworbenes Wissen und seine Erfahrungen im Umgang mit notwendigen Gerätschaften an mich weitergegeben. Umfangreiche Gespräche über Ideen, deren Durchführbarkeit und erhaltene Ergebnisse boten einen fruchtbaren Boden für die Entfaltung einer

erfolgreichen und motivierenden Zusammenarbeit. Darüber hinaus hat er mich an seinem scheinbar grenzenlosen Wissen über Computerprogramme teilhaben lassen. Der gemeinsame Besuch mehrerer Tagungen und lange, freundschaftliche Gespräche haben immer zusätzliche Energien freisetzen können.

Frau Ursula Giebel möchte ich herzlich für die Unterstützung während meines gesamten Aufenthaltes im Arbeitskreis danken. Ihre Unterstützung beschränkt sich nicht nur auf die professionelle Synthese des verwendeten Goldclusters, sondern auch auf ihre ruhige, aufrichtige Art, die zu einer heiteren und vertrauensvollen Laborgemeinschaft führten.

Herrn W. Scholz danke ich für seine Bereitschaft in praktischen Fragen professionell und oftmals sensationell mit Rat und Tat zur Seite zu stehen.

In bürokratischen Fragen hat Frau Barbara Nota immer eine schnelle und einfache Lösung gefunden. Für ihre Unterstützung und fachkundige Orientierungshilfe im Bürokratenlabyrinth bin ich ihr sehr dankbar.

Besonders dankbar bin Frau Dr. Olivia Vidoni. Sie hat es verstanden einen prall gefüllten Terminkalender mit ihrem ständig wachsenden Wissensdurst zu kombinieren, ohne an Freundlichkeit einzubüßen. Durch ihre einzigartige Hilfsbereitschaft, Geduld und Offenheit habe ich viel von ihr lernen können.

Allen Mitarbeitern des Arbeitskreises danke ich für eine schnelle und freundliche Integration in das neue Umfeld, besonders jedoch Herrn Dipl.-Chem. D. Wyrwa für das kollegiale Teamwork bei der gemeinsamen Praktikumsbetreuung.

Ein Dank besonderer Art gebührt meinen Eltern. Sie haben mir nicht nur die Möglichkeit gegeben, das Studium aufzunehmen, sondern mich auch bei der Verwirklichung meines Zieles mit allen ihnen zur Verfügung stehenden Mitteln unterstützt.

Mein herzlichster Dank gilt Angela und ihren „Kindern“ Rebecca, Patricia und Markus, sowie Michaela und Max. Sie haben mir ein sehr familiäres und liebevolles Umfeld geschaffen und mit ihrer ständigen Unterstützung den entscheidenden Grundstein zum Gelingen dieser Doktorarbeit gesetzt.

Diesem außergewöhnlichen „Clan“
und im Besonderen Angela widme
ich diese Arbeit.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|---------|---|----|
| 1 | Einleitung und Aufgabenstellung..... | 1 |
| 2 | Grundlagen | 3 |
| 2.1 | Von Mikrotechnik zu Nanotechnik..... | 3 |
| 2.2 | Nanopartikel..... | 6 |
| 2.2.1 | Darstellung und Stabilisierung | 6 |
| 2.2.2 | Der Goldcluster - $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ | 7 |
| 2.3 | Quantum-Size-Effekte..... | 9 |
| 2.4 | Dimensionale Anordnungen von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ | 18 |
| 2.4.1 | Nulldimensionale (0D-)Anordnung..... | 19 |
| 2.4.2 | Eindimensionale (1D-)Anordnung..... | 19 |
| 2.4.3 | Zweidimensionale (2D-)Anordnung | 20 |
| 2.4.3.1 | Spincoating..... | 20 |
| 2.4.3.2 | Langmuir-Blodgett-Technik | 21 |
| 2.4.4 | Dreidimensionale (3D-)Anordnung | 22 |
| 2.4.5 | Multischichtsysteme..... | 23 |
| 2.5 | Schichterzeugung | 24 |
| 2.5.1 | Chemische Gasphasenabscheidung (CVD) | 24 |
| 2.5.2 | Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)..... | 26 |
| 2.5.2.1 | Kathodischer Vakuumbogen..... | 26 |
| 2.5.2.2 | Anodischer Vakuumbogen..... | 28 |
| 2.5.3 | Schichteigenschaften..... | 29 |
| 2.5.3.1 | Isolierende Siliziumoxidschichten | 30 |
| 2.5.3.2 | Leitende Metallschichten | 32 |
| 2.6 | Topographische Charakterisierung..... | 33 |
| 2.6.1 | Lichtmikroskopie..... | 33 |
| 2.6.2 | Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)..... | 34 |
| 2.6.3 | Rasterelektronenmikroskopie (REM) | 36 |
| 2.6.4 | Rasterkraftmikroskopie (AFM) | 37 |
| 2.7 | Elektrische Charakterisierung | 40 |
| 2.7.1 | Horizontale Charakterisierung | 40 |
| 2.7.2 | Vertikale Charakterisierung | 41 |
| 2.8 | Mögliche Anwendungen..... | 44 |
| 3 | Diskussion der Ergebnisse..... | 46 |
| 3.1 | Darstellung der Siliziumoxid-Zwischenschicht | 46 |
| 3.2 | Darstellung der Goldcluster-Monolagen..... | 49 |

| | | |
|---------|--|-----|
| 3.2.1 | LB-Technik | 49 |
| 3.2.2 | Spincoating | 59 |
| 3.3 | Multischichtsysteme | 60 |
| 3.3.1 | Darstellung der Multischichtsysteme | 61 |
| 3.4 | Randbedingungen der Probenpräparation | 64 |
| 3.5 | Elektrische Charakterisierung | 66 |
| 3.5.1 | Horizontale Messungen | 66 |
| 3.5.2 | Vertikale Messungen | 81 |
| 3.5.2.1 | Multischichtsysteme auf Silizium als Substrat | 81 |
| 3.5.2.2 | Multischichtsysteme auf Gold als Substrat | 84 |
| 4 | Zusammenfassung | 90 |
| 5 | Ausblick | 93 |
| 6 | Experimenteller Teil | 94 |
| 6.1 | Synthese von $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ | 94 |
| 6.2 | Darstellung der Goldcluster-Monolagen | 95 |
| 6.2.1 | Goldcluster-Monolagen mittels LB-Technik | 95 |
| 6.2.2 | Goldcluster-Monolagen mittels Spincoating | 96 |
| 6.2.3 | Elektrodenbelegung mit Goldclustern durch Auftropfen | 97 |
| 6.3 | Erzeugung der Zwischenschichten | 97 |
| 6.3.1 | Aufbau der Anlage | 97 |
| 6.3.2 | Prinzip des Beschichtungsprozesse | 101 |
| 6.3.3 | Beschichtungsablauf | 102 |
| 6.4 | Darstellung der Multischichtsysteme | 105 |
| 6.5 | Topographische Charakterisierung | 106 |
| 6.6 | Elektrische Charakterisierung | 107 |
| 6.6.1 | Horizontale Messungen | 107 |
| 6.6.2 | Vertikale Charakterisierung | 108 |
| 7 | Verwendete Chemikalien und Geräte | 110 |
| 8 | Symbole und Abkürzungen | 112 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 114 |
| | Publikationen | 121 |
| | Lebenslauf | 122 |

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Begriff Nanotechnologie umfasst eine Vielzahl von Technologien, die sich mit Eigenschaften und Prozessen von Strukturen innerhalb der Nanometerskala (10^{-9} m) befassen. Sie gilt als die Schlüsseltechnologie dieses Jahrhunderts, an die hohe Erwartungshaltungen bei der Weiterentwicklung bestehender Technologien und der Erforschung neuer Technologien gekoppelt sind. Sie ist Hoffnungsträger, z.B. für wirtschaftlichen Aufschwung, Umweltentlastung und positive Entwicklung auf dem Gebiet des Gesundheitswesens.

Einige Entwicklungen der Nanotechnologie haben bereits die Forschungslaboratorien verlassen und sich in verschiedenen Anwendungsgebieten etabliert. Im Bauwesen werden Siliziumdioxid-Nanopartikel als Zusatzmittel zur Steigerung der Dichtigkeit von Spritzbeton eingesetzt. Die Textilindustrie modifiziert mit kohlenwasserstoffhaltigen Nanopartikeln Fasern zur Herstellung von Textilien und erzielt damit eine Verbesserung in der Atmungsaktivität sowie der flecken- und wasserabweisenden Eigenschaften. Einen großen Einfluß hat die Nanotechnologie auf die Verbraucher in der Automobilindustrie. Der Einsatz von Nanopartikeln in Katalysatoren, in Nanofilmen zur Antireflexbeschichtung oder als Füllstoff in Gummimischungen zur Verbesserung von Verschleiß, Haftung und Lebensdauer von Reifen sind nur einige wenige Beispiele dafür, dass die Nanotechnologie wesentlich mehr als nur eine Zukunftsvision ist.

Neben diesen beachtlichen Erfolgen wird weiterhin intensiv Grundlagenforschung betrieben, um neue Anwendungsgebiete der Nanotechnologie zu erschließen und diese Erfolg versprechend zu nutzen. Die Anzahl der Publikationen in den USA, Japan und Deutschland ist ein beeindruckendes Barometer für das Potenzial dieser Technologie. 1996 wurden in den drei Ländern insgesamt ca. 12500, 2001 bereits ca. 22500 Publikation in der Datenbank „Science Citation Index“ registriert.^[1]

Ein intensiv erforschtes Gebiet ist der Einsatz von Nanopartikeln in der Halbleitertechnologie. Die steigenden Ansprüche an die Leistungsfähigkeit moderner Computer fordern kleinere und leistungsfähigere Bausteine. So sollen Nanopartikel Schaltprozesse in Computerbausteinen unter Verwendung eines einzigen Elektrons ermöglichen. Geringere Wärmeentwicklungen im Computer sowie der niedrigere Energieverbrauch lassen einen enormen Fortschritt durch den Einsatz derartiger Bausteine erwarten.

Um den Einsatz von Nanopartikeln als Bauelemente für Computer zu ermöglichen, ist intensive Grundlagenforschung unumgänglich. Zum einen ist ein reproduzierbares Syntheseverfahren für die Nanobausteine zu entwickeln, zum anderen müssen die neuartigen Materialien auf ihre Eigenschaften untersucht werden. Nanoskalige Materialien unterliegen den Gesetzmäßigkeiten der Quantenphysik. Diese Einflüsse müssen verstanden und bei der Suche nach neuen Strukturen berücksichtigt und ausgenutzt werden.

Viel versprechend für den Einsatz als Quantenpunkt ist der Goldcluster, $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$. Im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen bei Herrn Prof. Dr. G. Schmid wurde dieser entdeckt und eine reproduzierbare Synthesemethode entwickelt. Auch in anderen Instituten wurde er untersucht. Aus elektronischer Sicht zeigt der Goldcluster Eigenschaften, wie z.B. eine Coulomb-Blockade bei Raumtemperatur und Einzelelektronen-Effekte, die ihn für den zukünftigen Einsatz als nanometergroßes Schalt- und Speicherelement favorisieren. Eine Grundvoraussetzung für solch eine Anwendung ist eine definierte Anordnung der Goldcluster mit anschließender Charakterisierung.

Die Aufgabenstellung dieser Arbeit befasst sich mit der definierten Anordnung und Charakterisierung von Goldcluster-Monolagen. Die Monolagen sollen auf geeignete Substrate übertragen werden, die eine zweidimensionale elektrische Charakterisierung ermöglichen.

Des Weiteren soll ein Multischichtsystem aus Goldcluster-Monolagen und zweidimensionalen Oxidschichten mit wenigen Nanometern Dicke aufgebaut und die elektronischen Wechselwirkungen zwischen den Monolagen charakterisiert werden. Der schematische Aufbau des angestrebten Schichtsystems ist in Abb. 1 zu erkennen.

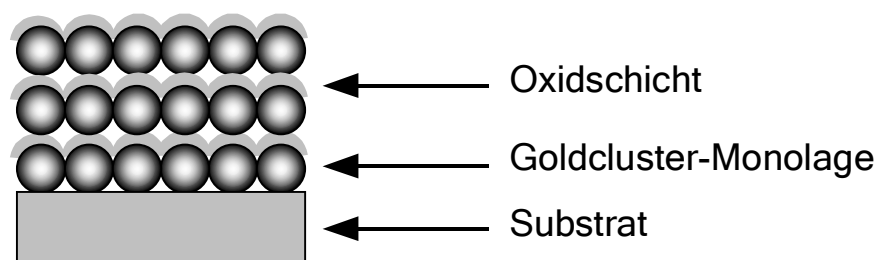


Abb. 1: Schema des Multischichtsystems aus Goldcluster-Monolagen und Oxidschichten.

2 Grundlagen

2.1 Von Mikrotechnik zu Nanotechnik

Die Mikrotechnik hat wohl ihre durchschlagendsten Erfolge in computertechnischen Anwendungen zu verbuchen, die aus der modernen Technik, aber auch aus dem Alltagsleben nicht mehr wegzudenken sind.

Damit war die Suche der Forscher nach immer kleineren Strukturen und neuen Materialien jedoch keineswegs beendet. Denn bereits 1959 hat der Physiker und Nobelpreisträger Richard P. Feynman die Richtung der Technologieentwicklung mit seiner Leitvision zur Nanotechnologie vorgegeben.^[2,3]

„But I am not afraid to consider the final question as to whether, ultimately - in the great future - we can arrange the atoms the way we want; the very atoms, all the way down! What would happen if we could arrange the atoms one by one the way we want them [...]. What would the properties of materials be if we could really arrange the atoms the way we want them? [...]

Atoms on a small scale behave like nothing on a large scale, for they satisfy the laws of quantum mechanics. [...] At the atomic level, we have new kinds of forces and new kinds of possibilities, new kinds of effects. The problems of manufacture and reproduction of materials will be quite different. [...] The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws; it is something, in principle, that can be done; but in practice, it has not been done because we are too big.” (Feynman 1959)

Um den Übergang von der Mikro- zur Nanotechnologie zu realisieren, mussten neue Techniken für die Miniaturisierung und für die Charakterisierung der neuen Materialien und Strukturen entwickelt und etabliert werden.

Der Zugang zum nanoskaligen Bereich wird mit zwei Strategien beschrrieben, der „top-down-Strategie“ und der „bottom-up-Strategie“.^[4]

Die „top-down-Strategie“ setzt bei der Verbesserung der in der Mikrotechnik eingesetzten Methoden an und versucht z.B. lithografisch erzeugte Strukturen bis in den unteren Nanometerbereich zu verkleinern. Die physikalisch-mikromechanisch geprägte Denkweise dieser Strategie ermöglicht mit modernen Lithografiemethoden Strukturgrößen in einem Bereich von 100 nm und weniger darzustellen.^[5,6] Mit dem Einsatz der Extrem-Ultra-Violett-Lithografie (EUVL) sind Größenordnungen von wenigen 10 nm realisierbar.^[7]

Im Gegensatz dazu geht die „bottom-up-Strategie“ von atomaren oder molekularen Bausteinen aus, um durch selbstorganisierende Wachstumsprozesse Architekturen zu schaffen, die Abmessungen vom Ångström- bis in den oberen Nanometerbereich hin abdecken. Die Denkweise dieses Ansatzes ist chemisch geprägt.

Die Aufgabe der modernen Nanotechnologie wird zukünftig darin bestehen, die mit der jeweiligen Strategie verbundenen Vorteile zu verknüpfen. Mit Hilfe der Nanolithografie (top-down) lassen sich kleine Strukturen in größere Geometrien einbinden. Der chemische Ansatz (bottom-up) bietet durch die Anzahl der gebundenen Atome, deren räumliche Ausdehnung sowie durch bevorzugte Bindungswinkel die Möglichkeit der Feinabstimmung kleinerer Strukturen. Wenn sich auf atomarer oder molekularer Basis entwickelte Transistoren in der Größenordnung weniger Nanometer mit Hilfe der Nanolithografie kontaktieren lassen, wird sich der Trend der Miniaturisierung entsprechend dem Gesetz von Moore^[8,9] in der Zukunft fortsetzen.

Die ersten Erfolg versprechenden Ansätze sind bereits publiziert. Beispielsweise werden Kohlenstoffnanoröhren isoliert auf einem Substrat angeordnet und kontaktiert (Abb. 2). Auf diese Weise können sie als nanoskalige Drähte verwendet werden.^[10]

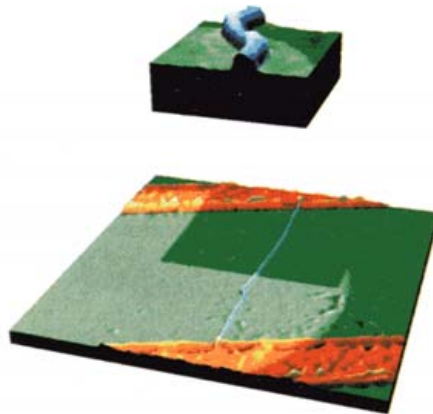


Abb. 2: AFM-Aufnahme einer isolierten Kohlenstoffnanoröhre (blau), die Kontaktierungen sind orange dargestellt; oben ist ein vergrößerter Ausschnitt der Kohlenstoffnanoröhre zu sehen.

Einen weiteren Ansatz als zukünftige Computerbausteine eröffnen einzelne Moleküle mit besonderen, richtungsabhängigen elektrischen Eigenschaften. Die elektrische Charakterisierung der einzelnen Moleküle wird über das „Break-Junction“-Verfahren ermöglicht.^[11]

Abb. 3 gibt einen Einblick in das Verfahren. Das Molekül wird dabei zwischen zwei Goldelektroden über eine Au-S Bindung kovalent gebunden und kontaktiert.

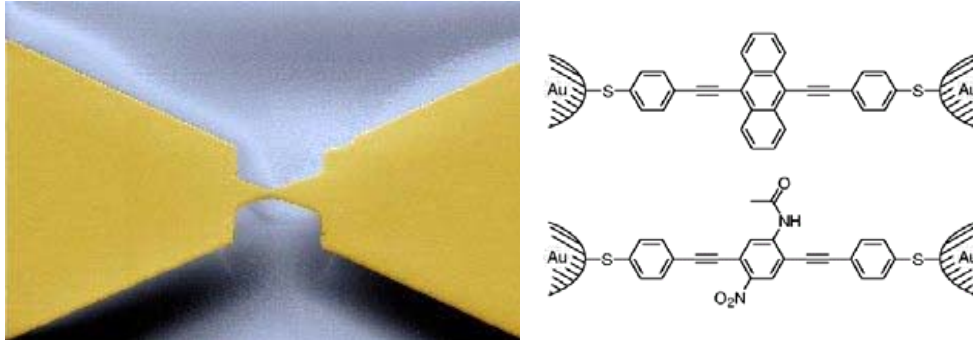


Abb. 3: Prinzipielle Darstellung des Break-Junction-Verfahrens zur elektrischen Vermessung einzelner Moleküle.

Der in dieser Arbeit verwendete Goldcluster $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ besitzt Eigenschaften, die für die Computerindustrie interessant sein könnten. Aufgrund seiner geringen Größe von 2,1 nm (1,4 nm Kern + 2·0,35 nm Ligand) ermöglicht er eine deutliche Erhöhung der Anzahl von Strukturen auf einer definierten Fläche im Gegensatz zu bisherigen Transistoren. Seine besonderen elektrischen Eigenschaften (s. Kap. 2.3, S. 9) besitzen das Potenzial, ihn als zukünftigen Computerbaustein verwenden zu können. Schaltvorgänge werden mit einzelnen Elektronen ermöglicht und die damit verbundene Energieaufnahme und Wärmeabgabe deutlich reduziert.

2.2 Nanopartikel

Nanopartikel bilden die Grundbausteine der Nanotechnologie. Vielfältige Synthesemethoden sind bereits für maßgeschneiderte Nanopartikel verschiedener Elemente entwickelt worden. Auch die materialwissenschaftliche Erforschung der einzelnen Spezies ist bereits weit vorangetrieben, so dass die Nanopartikel bereits im menschlichen Alltag verbreitet Anwendung finden.

2.2.1 Darstellung und Stabilisierung

Nanopartikel sind über physikalische und chemische Darstellungsmethoden synthetisierbar.^[12]

Physikalische Darstellungsmethoden bedienen sich der Erzeugung und Verteilung von Atomen direkt aus dem Bulk-Material. Dies kann zum Beispiel durch das kontrollierte Kondensieren von fein dispergiertem Metalldampf geschehen.^[13,14]

Eine weit verbreitete Methode ist mittlerweile die Herstellung von Nanopartikeln mittels Laserablation.^[15-19]

Inzwischen sind Methoden verfeinert oder entwickelt worden, die nicht nur die Herstellung von Nanopartikeln in einer engen Größenverteilung,^[20,21] sondern auch im Grammaßstab ermöglichen.^[22]

Chemische Methoden sind erheblich flexibler als physikalische. Bezüglich der hier im Vordergrund stehenden Goldnanopartikel dienen Au^{III} -Verbindungen als Ausgangsmaterialien, aus denen durch Redoxvorgänge die gewünschten Nanopartikel synthetisiert werden.

Turkevich hat bereits 1951 eine Methode zur Herstellung von 15 - 20 nm großen Goldkolloiden durch Reduktion eines Goldkomplexes mittels einer Natriumcitratlösung entwickelt,^[23] die auch heute noch breite Anwendung findet.

Nackte, d.h. unstabilisierte Metallnanopartikel besitzen auf der Oberfläche freie Valenzen. Diese reaktiven Stellen führen zur Koaleszenz der Nanopartikel untereinander und somit zu einer unerwünschten Verbreiterung der Größenverteilung. Dies kann verhindert werden, indem die freien Valenzen durch die Anlagerung von Liganden abgesättigt werden. Im Falle der oben genannten Methode stabilisieren im Überschuss eingesetzte Citrationen und deren Oxidationsprodukte die Nanopartikel. Die so gebildete Ionenhülle unterbindet durch elektrostatische Abstoßung eine Koaleszenz.

Nutzt man die freien Valenzen zur Anlagerung gezielt ausgewählter Liganden, können die Nanopartikel als Feststoff isoliert werden. Zum Beispiel werden Phosphine erfolgreich zur Stabilisierung von Goldkolloiden eingesetzt.^[24] Wird ein Ligand der Form, $P(C_6H_4SO_3Na)_3$ verwendet, so ist das Kolloid in Wasser redispergierbar. Neben den Phosphinen werden hauptsächlich Thiole zur Stabilisierung von Goldnanopartikeln verwendet. Aufgrund der im Vergleich zur Au-P stärkeren Au-S Bindung lassen sich Phosphine quantitativ durch Thiole ersetzen.^[25] Mit der Variation der Liganden lässt sich nicht nur gezielt die Größe der Partikel,^[26,27] sondern auch die Löslichkeit in unterschiedlichen Lösungsmitteln variabel einstellen.^[28]

Gold ist unter den Übergangsmetallen das elektronegativste Element. Demzufolge gibt es eine weit reichende Auswahl an Reduktionsmitteln. In der bekanntesten Methode zur Darstellung von Gold Nanopartikeln verschiedener Größe wird $NaBH_4$ als Reduktionsmittel eingesetzt.^[29] Die Partikelgröße lässt sich durch Variation der Ligandenkonzentration (Alkanthiole) von 1 bis 5 nm einstellen.^[30] Aber auch natürlich vorkommende organische Materialien^[31,32] und sogar Pilzsorten sind in der Lage, Goldsalze zu elementarem Gold zu reduzieren.^[33]

2.2.2 Der Goldcluster - $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$

Der Goldcluster wird durch Reduktion von Ph_3PAuCl mit Diboran in erwärmtem Benzol oder Toluol dargestellt. Durch den Liganden Triphenylphosphin ist der Cluster in Dichlormethan löslich,^[34,35] er lässt sich durch einen Ligandenaustausch mit $Ph_2PC_6H_4SO_3Na$ in einen wasserlöslichen Cluster überführen.^[36] Diese Goldcluster sind Verbindungen exakt stöchiometrischer Zusammensetzung. Sie können als Ausschnitt aus dem Metallgitter des Bulk-Materials betrachtet werden und besitzen im Idealfall keine Größenverteilung. Die Metallatome ordnen sich um ein Zentralatom in kubisch oder hexagonal dichtester Kugelpackung an, wodurch eine exakte Geometrie erreicht wird.^[37] Aufgrund dessen werden diese Cluster „Full-Shell“-Cluster genannt.^[38] 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 Gesamtzahl der Metallatome in einem Cluster mit einer abgeschlossenen Schale wird mit der „Magischen Zahl“ (M) ausgedrückt.^[39]

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

i = Anzahl der vollständigen Schalen; n = äußere Schale

Der Goldcluster ist demnach aus zwei abgeschlossenen Schalen, bestehend aus 55 Goldatomen, aufgebaut. Der „Full-Shell“-Aufbau des Clusters verleiht ihm besondere Stabilität. Die Ausbildung größerer Aggregate wird durch die Anlagerung von Triphenylphosphin sterisch verhindert. Die noch vorhandenen Lücken können durch kleinere Moleküle oder Atome ausgefüllt werden. In diesem Fall übernehmen Chloratome die Vervollständigung der Clusterstabilisierung. In Abb. 4 ist der Aufbau des Clusterkerns und deren Abschirmung modelliert.^[40]

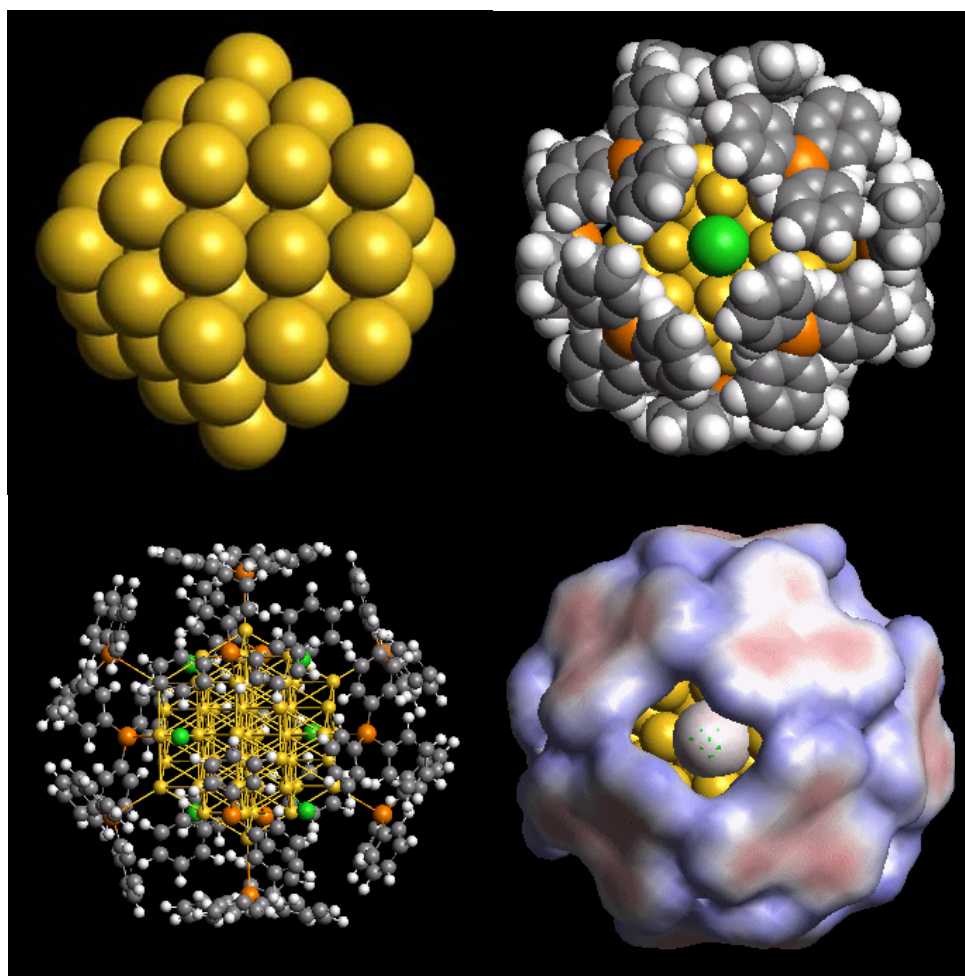


Abb. 4: Oben links ist der nackte Kern des Clusters dargestellt; die anderen Modelle zeigen den gesamten Cluster und dessen Abschirmung durch die Liganden.
Gelb = Au, Grün = Cl, Orange = P, Grau = C

Zahlreiche Untersuchungen sind an dem Goldcluster vorgenommen worden, die die theoretischen Erkenntnisse untermauern.

Die elektronischen Verhältnisse des Clusterkerns lassen sich mit Hilfe der Mößbauer-Spektroskopie aufklären. Die Goldatome im Clusterkern zeigen eine andere Verschiebung als die der äußeren Schale. Die Feinstruktur lässt Rückschlüsse auf die unterschiedlichen Koordinationen der Goldatome zu. 13 Atome im Innern des Clusters zeigen eine Verschiebung, die dem des Bulk-Gold am ähnlichsten ist; 12 Atome lassen sich an Phosphan-Liganden, 6 Atome an Chlor-Liganden gebunden zuordnen. 24 Goldatome können als ungebunden auf der Oberfläche charakterisiert werden.^[41]

Im Vergleich zum Bulk-Gold sind durch EXAFS-Messungen (**Extended X-ray Absorption Fine Structures**) im Cluster komprimierte Bindungslängen zwischen zwei benachbarten Goldatomen nachgewiesen worden.^[42]

DSC-Messungen (**Differential Scanning Calorimetrie**) ergaben eine deutlich höhere Au-Au-Bindungsenergie im Cluster als im Bulk.^[43]

Die besondere Stabilität der „Full-Shell“-Struktur zeigte sich in dem vergeblichen Versuch, den Goldcluster im Sauerstoff-Plasma zu oxidieren^[44] oder mit Indium zu legieren.^[45] Demnach ist der Goldcluster edler als Bulk-Gold.

Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Goldcluster-Presslingen ließen den Schluss zu, dass zwei Elektronen eine Art „Clustervalenzorbital“ besetzen.^[46,47] Diese bilden eine Art Abgrenzung zwischen Metall und Molekül und werden daher „letzte, metallische“ Elektronen genannt. Sie sind an den elektronischen Eigenschaften des Clusters und seiner Bezeichnung als „letztes Metall“ maßgeblich beteiligt.^[48]

2.3 Quantum-Size-Effekte

Der ligandfreie Goldcluster ist mit seinem Durchmesser von 1,4 nm ein sehr kleiner Ausschnitt aus dem Bulk-Gold. Hieraus resultiert eine andere elektronische Struktur der Valenzelektronen. Sie begründet die besonderen elektrischen Eigenschaften des Goldclusters.

Im Bulk-Material besetzen die Valenzelektronen im Gegensatz zu Atomen oder Molekülen Energiebänder anstelle von diskreten Energieniveaus. Im Goldcluster ist eine Schar von Energieniveaus an der Ausbildung der elektronischen Struktur beteiligt. Allerdings kommt es nicht wie im Bulk-Material zur Überlappung von Valenz- und Leitungsband. Es entsteht eine Bandlücke („Bandgap“), die für Halbleiter charakteristisch ist (Abb. 5, S. 10).

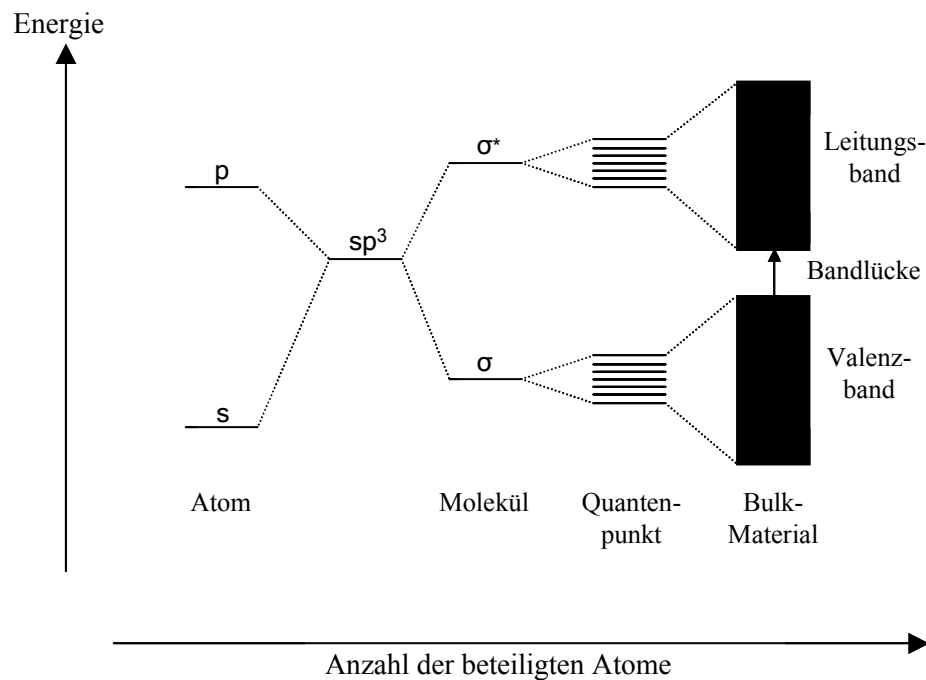


Abb. 5: Elektronische Energieniveaus in Abhängigkeit von der Anzahl der gebundenen Atome. Mit steigender Anzahl gebundener Atome verschmelzen die diskreten Energieniveaus zu Energiebändern (hier für Halbleitermaterial dargestellt).^[49]

Im Bulk-Material können sich die Elektronen in allen drei Dimensionen (3D) frei bewegen. Diese Modellvorstellung wird mit freiem Elektronengas verglichen. Wird nun angenommen, dass sich das Bulk-Material nur noch zweidimensional ausdehnt, also eine Schicht mit einer Dicke von einigen Atomen darstellt, können sich auch die Elektronen nur noch zweidimensional (2D) frei bewegen. Dieses System wird 2D-Elektronengas genannt.^[50] Der Verlust einer weiteren Dimension führt zu einem sogenannten Quantendraht mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern, einem eindimensionalen Elektronensystem (1D). Gedanklich wird nun ein kleines Stück von dem Draht abgeschnitten. Die in diesem Stück befindlichen Elektronen haben keine Bewegungsfreiheitsgrade mehr (0D). Sie werden gezwungen, diskrete Energieniveaus zu besetzen. Ein Partikel dieser Größe unterliegt nicht länger den Gesetzen der klassischen Physik. Vielmehr müssen quantenmechanische Regeln beachtet werden, die auch zur Beschreibung von Atomen benutzt werden. Daher werden Partikel dieser Größe als Quantenpunkte bezeichnet.^[51]

Aus elektronischer Sicht müssen Quantenpunkte aufgrund ihrer Position zwischen Atomen und Bulk-Material besondere physikalische und chemische Eigenschaften haben. Diese Phänomene werden als „Quantum-Size-Effekte“ bezeichnet. Das Auftreten der Bandlücke bei Metallclustern mit einer Partikelgröße von 1 - 4 nm ist ein solcher Größenquantisierungseffekt. Er ist als SIMIT-Effekt (Size-Induced-Metal-Insulator-Transition) bekannt.^[52]

Der Goldclusterkern ist 1,4 nm groß. Das entspricht etwa der Schwingungslänge eines Elektrons im Grundzustand. Inklusive der Ligandhülle misst der Cluster 2,1 nm. Wegen seiner geringen Ausmaße resultieren bereits bei Raumtemperatur Quantum-Size-Effekte.^[46,47,53-61] Der Goldcluster wird daher zu Recht zu den Quantenpunkten gezählt.

Die Ligandhülle schützt den Goldcluster vor Koaleszenz, zudem stellt sie eine Tunnelbarriere für den Strom dar. Wird ein Cluster zwischen zwei Elektroden positioniert, muss eine bestimmte, distanzabhängige Aktivierungsenergie aufgebracht werden, damit ein Elektron diese Barriere überwinden kann. Der Prozess wird **Single Electron Tunneling (SET)** genannt. Abb. 6 verdeutlicht schematisch die Bewegungsmöglichkeiten eines Elektrons in dem beschriebenen System.

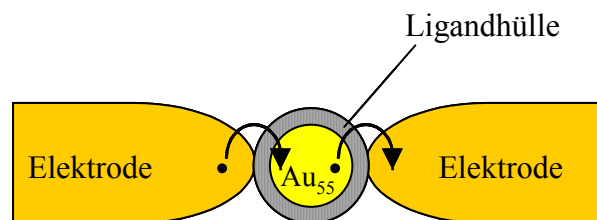


Abb. 6: Die Ligandhülle wirkt als Barriere zwischen den Kontakten vom Goldcluster und den Elektroden. Durch Anlegen einer Spannung kann die Aktivierungsenergie aufgebracht werden, damit ein Elektron durch die Tunnelbarriere tunneln kann.

Der Tunnelprozess ist nur dann möglich, wenn zwei Grundvoraussetzungen erfüllt sind.^[62] Zum einen muss der Tunnelwiderstand R_T deutlich größer sein als der Quantenwiderstand R_Q .

$$R_T \gg R_Q = \frac{h}{e^2} = 25,8 \text{ k}\Omega \quad (3)$$

Zum anderen muss die aufzubringende Coulomb-Energie E_C für einen Tunnelprozess einer zusätzlichen Ladung wesentlich größer sein als die thermische Energie $k_B T$, damit eine thermische Fluktuation unterdrückt wird.

$$E_C = \frac{e^2}{2C} \gg k_B T = E_T \quad (4)$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}, k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$$

Um Gleichung (4) zu erfüllen, können im Wesentlichen zwei Parameter variiert werden. Werden Versuche an Systemen bei Temperaturen im Bereich von wenigen Kelvin durchgeführt, ist die thermische Energie minimiert, so dass der Quantisierungseffekt messbar wird. Elektrische Messungen an einem 17 nm großen Palladiumpartikel bestätigen diese Überlegung (Abb. 7).^[63]

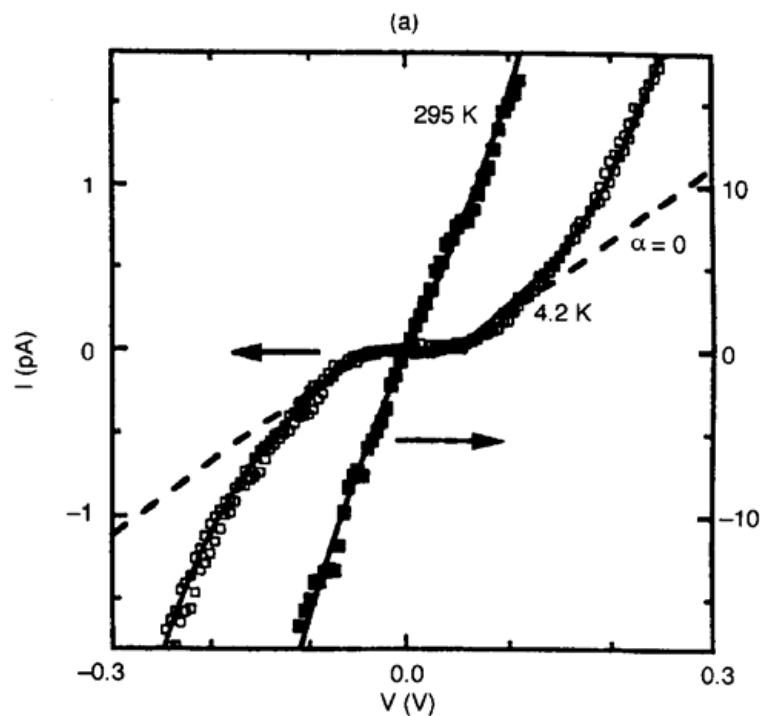


Abb. 7: I-V Charakteristik eines 17 nm großen Pd-Partikels bei 295 K und 4,2 K.

Die Strom-Spannungskurven haben einen deutlich unterschiedlichen Verlauf. Bei 295 K nimmt der Strom linear mit der Erhöhung der Spannung zu. Hingegen zeigt der Verlauf der Kennlinie bei 4 K ein Plateau in dem Bereich von -100 bis 100 mV. In diesem Spannungsbereich wird die benötigte Coulomb-Energie zum Elektronentransport nicht aufgebracht.

Um derartige Effekte auch bei Raumtemperatur messen zu können, muss die Kapazität C als zweite Variable der Gleichung (4) soweit verkleinert werden, bis die Coulomb-Energie größer als die thermische Energie bei Raumtemperatur wird.

Die Kapazität ist eine geometrische Größe, die für kugelförmige Partikel durch Gleichung (5) berechnet werden kann.

$$C = 4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon_r \cdot r \quad (5)$$

r = Radius der Kugel, $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C/Vm}$ ^[64]

Aus den Gleichungen (4) und (5) lässt sich eine Größe für Partikel ermitteln, bei der ein SET bei Raumtemperatur messbar sein sollte. Dazu wird angenommen, dass die Gleichung (4) für $k_B T = 26 \text{ meV}$ und $E_C = 300 \text{ meV}$ erfüllt ist. Rechnerisch resultiert für die Kapazität $C = 3,2 \cdot 10^{-19} \text{ F}$. Mit $\epsilon_r = 1$ erhält man eine Partikelgröße von $5,7 \text{ nm}$. Größenquantisierungseffekte sind demnach bei Partikeln, die kleiner als ca. 5 nm sind, bei Raumtemperatur zu erwarten.

Der Goldcluster hat einen Kerndurchmesser von $1,4 \text{ nm}$. Die Kapazität berechnet sich nach Gleichung (5) mit $\epsilon_r = 6$ zu $C = 4,7 \cdot 10^{-19} \text{ F}$. Damit lässt sich für die Coulomb-Energie nach Gleichung (4) ein Wert von $E_C = 200 \text{ meV}$ ermitteln. Experimentell ist ein Wert von $E_C = 300 \text{ meV}$ bestimmt worden. Somit erfüllt der Goldcluster die Bedingung für Quanteneigenschaften bei Raumtemperatur.^[65]

Die Ligandhülle behindert den Transport eines Elektrons allerdings nicht nur auf den Cluster, sondern auch aus dem Cluster. Durch die Ligandhülle wirkt die Metallinsel als Elektronenfalle, welche auch als „Electron Confinement“ bezeichnet wird. Abb. 6, S. 11 zeigt eine Versuchsanordnung, mit der eine Messung des Effektes realisierbar ist. Der Goldcluster wird zwischen zwei Metallelektroden fixiert. Durch das Aufbringen einer Ladungsenergie von $e^2/2C$ in Form einer angelegten Spannung wird der Transport eines zusätzlichen Elektrons durch die Ligandhülle ermöglicht. Fällt die angelegte Spannung zu klein aus, werden die repulsiven Kräfte nicht kompensiert, der Stromtransport wird demnach blockiert. In dem Fall spricht man von einer „Coulomb-Blockade“.^[66]

Mathematisch lässt sich der Bereich, wo kein Tunnelprozess erlaubt ist, wie folgt beschreiben:

$$E < \frac{e^2}{2C} \quad (6)$$

oder

$$U < \frac{E}{e} = \frac{e}{2C} \quad (7)$$

Anhand der nachfolgenden Abbildung wird der Verlauf einer Strom-Spannungs-Kennlinie eines Systems mit und ohne Coulomb-Blockade verdeutlicht.

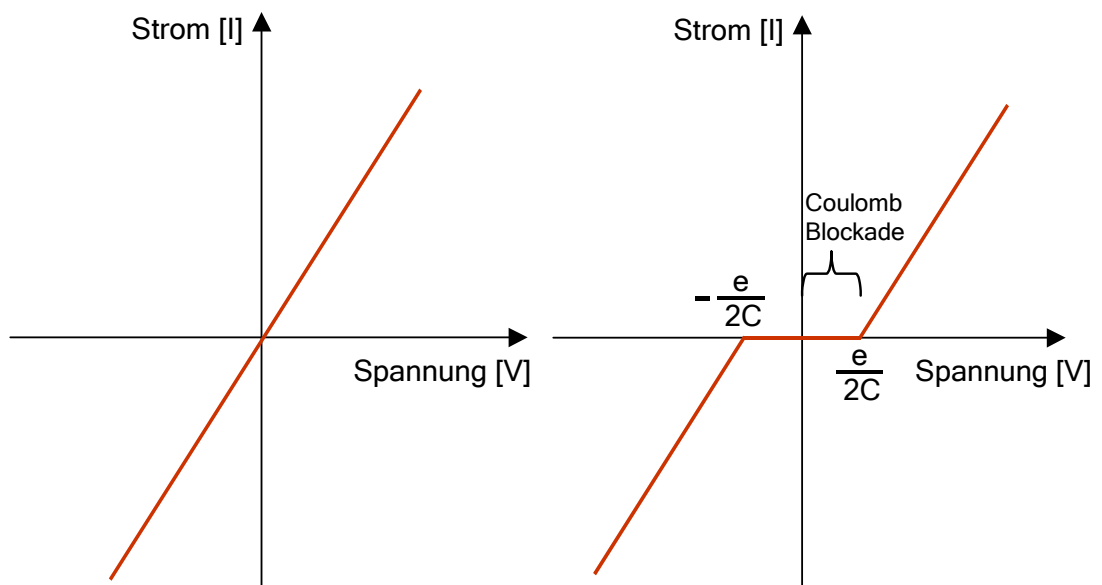


Abb. 8: Vergleich zweier Strom-Spannungs-Kennlinien; links: mit Ohm'schem Verhalten; rechts: mit einer Coulomb-Blockade.

Systeme ohne Coulomb-Blockade zeigen einen linearen Anstieg des Stromes mit steigender Spannung. Das System gehorcht dem Ohm'schen Gesetz. Bei Systemen, die eine Coulomb-Blockade aufweisen, ist vorerst kein Stromfluss messbar. Erst nachdem eine genügend große Spannung ($U = e/2C$) an dem System angelegt wurde, ist die Ladungsenergie kompensiert und ein Elektrontransport durch die Tunnelbarrieren von einer Elektrode über den Goldcluster zur anderen möglich.

Die Coulomb-Blockade an einem Goldcluster bei Raumtemperatur konnte bereits im Experiment nachgewiesen werden.^[56] Ein vereinfachter Versuchsaufbau und das Resultat des Experiments ist in Abb. 9 zu sehen.

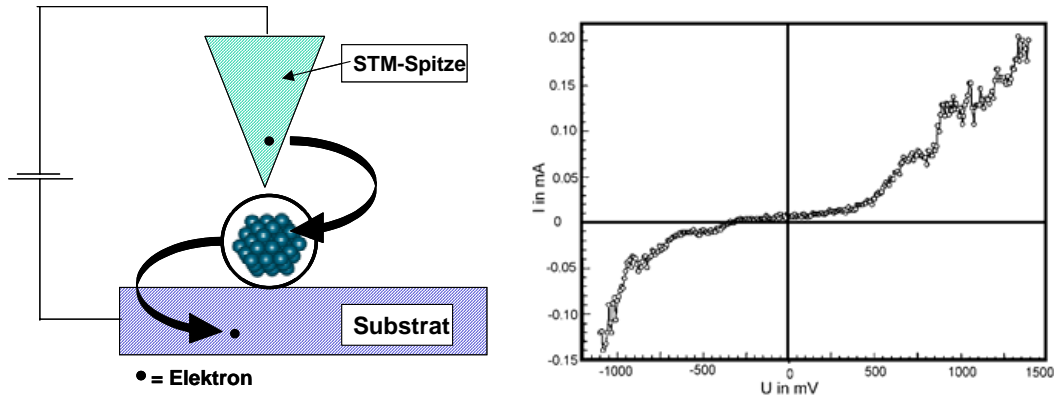


Abb. 9: Schematischer Aufbau des Experiments zur Bestimmung der Coulomb-Blockade an einem einzelnen Cluster mit der experimentell ermittelten Strom-Spannungs-Kennlinie. Die Coulomb-Blockade liegt bei Raumtemperatur bei ± 500 mV.

Der Goldcluster befindet sich auf einem leitfähigen Substrat und wird mit einer STM-Spitze kontaktiert. Sobald sich ein Elektron auf dem Goldcluster befindet, erhöht sich die Ladungsdichte um den Faktor $e/2C$.

STM-Messungen bei 7 K haben eine Darstellung der Feinstruktur des Goldclusters ermöglicht.^[60] Durch die Auftragung der differentiellen Strom-Spannungs-Kennlinie (dI/dV) gegen die angelegte Spannung werden Leitfähigkeitssignale sichtbar, die einzelne Energieniveaus im Goldcluster entsprechen. Die in Abb. 10, S. 16 dargestellten Kurven a und b zeigen diese Energieniveaus an zwei unterschiedlichen Stellen am Au_{55} -Cluster; auf der Ligandhülle (a) und direkt auf dem Cluster (b).

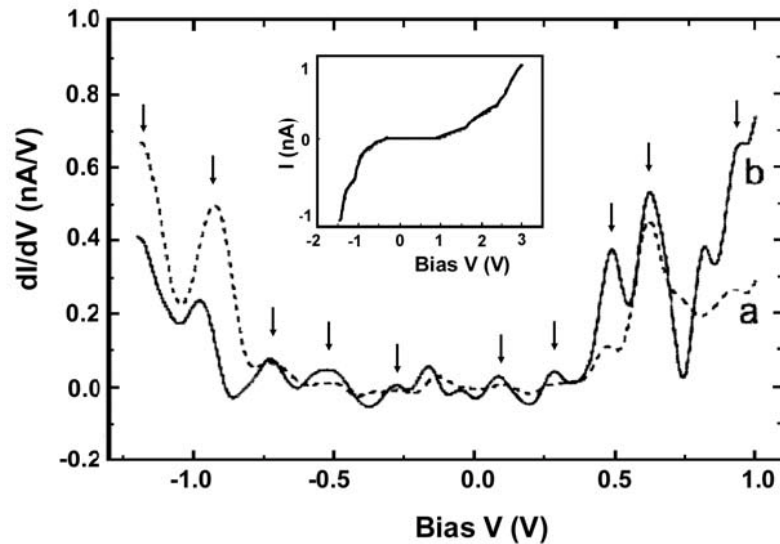


Abb. 10: Differentielle Darstellung der Strom-Spannungs-Kennlinie (Inlet) an einem Goldcluster bei 7 K.

Eine weitere Erhöhung der Spannung führt zur Ausbildung neuer Tunnelkanäle im System, die von zusätzlichen Elektronen genutzt werden können. Einem weiteren Elektron ist es allerdings erst dann möglich an dem Stromtransport teilzunehmen, sobald die Ladungsenergie komplett kompensiert ist. Daraus resultiert ein stufenförmiger Anstieg der $I(U)$ Kennlinie. Abb. 11 zeigt eine berechnete und eine experimentell ermittelte „Coulomb Staircase“.^[67,68]

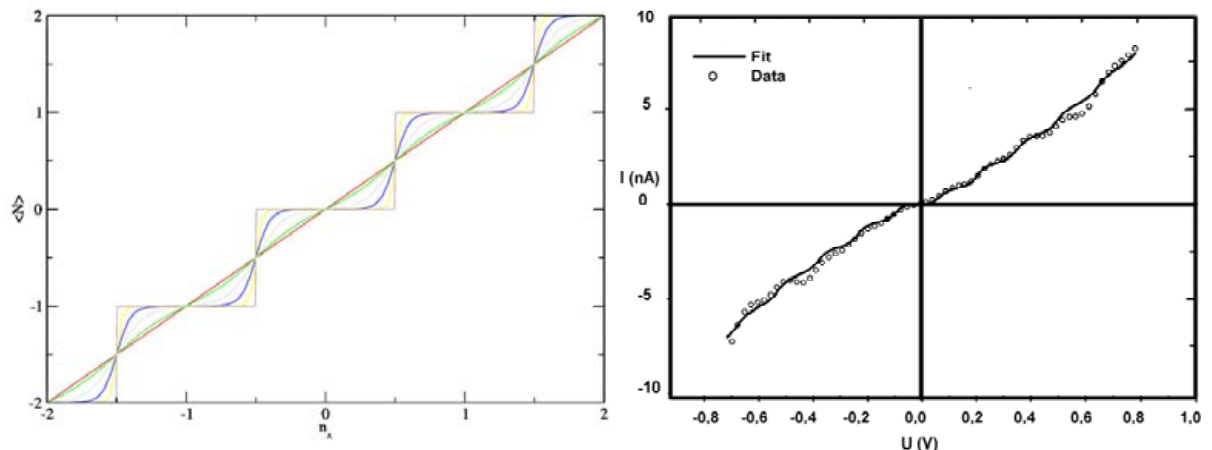


Abb. 11: Links: Berechnete Coulomb Staircase (CS) bei verschiedenen Temperaturen; rechts: experimentell ermittelte CS bei 90 K.

Bei 0 K zeigt die berechnete Coulomb Staircase eine exakte Stufenform. Zu höheren Temperaturen hin nimmt die Stufenform aufgrund thermischer Verschmierung immer mehr ab, und die Kurve gleicht sich der Diagonalen an. Die Messung bei 90 K zeigt eindeutig den stufenförmigen Verlauf der Kennlinie.

Eine weitere Möglichkeit zur Aufhebung der Coulomb-Blockade besteht darin, über eine dritte Elektrode, die Gate-Elektrode, eine zusätzliche Spannung (U_G) am Goldcluster anzulegen und dadurch den Stromtransport analog zu einem Transistor zu steuern. In Abb. 12 wird der Aufbau eines Einzelelektronentransistors mit Hilfe eines Goldclusters verdeutlicht.

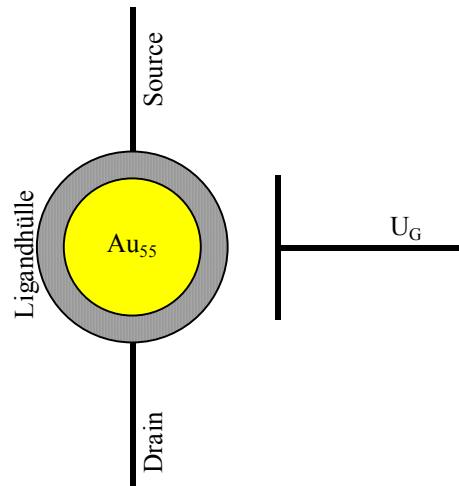


Abb. 12: Schematischer Aufbau eines Einzelelektronentransistors mit Hilfe eines Goldclusters.

Die Gate-Spannung bewirkt eine Verschiebung der Energieniveaus und damit der Coulomb-Blockade. Der Tunneleffekt tritt dann schon bei Spannungen auf, die ohne die Gate-Spannung blockiert wären. Über die Gate-Spannung ist der Einfluss der Coulomb-Blockade auf das System regelbar. Die Verschiebung der Energieniveaus ist in Abb. 13 zu sehen.^[69]

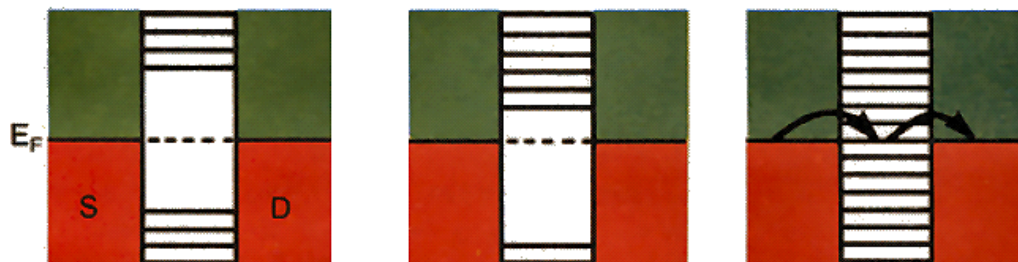


Abb. 13: Die Energieniveaus eines Clusters zwischen zwei Elektroden (S, D) werden mit Hilfe der Gate-Spannung soweit verschoben, dass Elektronen ungehindert von der Source- zur Drain-Elektrode gelangen können.

Vielfältige Anwendungsmöglichkeiten wie Einzelelektronentransistoren, Schalter oder schnelle Oszillatoren sind durch Größenquantisierungseffekte und Einzelelektronenphänomene denkbar.^[70-73]

Der Goldcluster eröffnet die Möglichkeit, einzelne Elektronen bei Raumtemperatur zu speichern und gezielt zu steuern. Der Einsatz als Einzelelektronentransistor ist somit durchaus denkbar.^[74] Ein Vergleich eines Feldeffekttransistors mit einem Einzelelektronentransistor ist in Abb. 14 dargestellt.^[75]

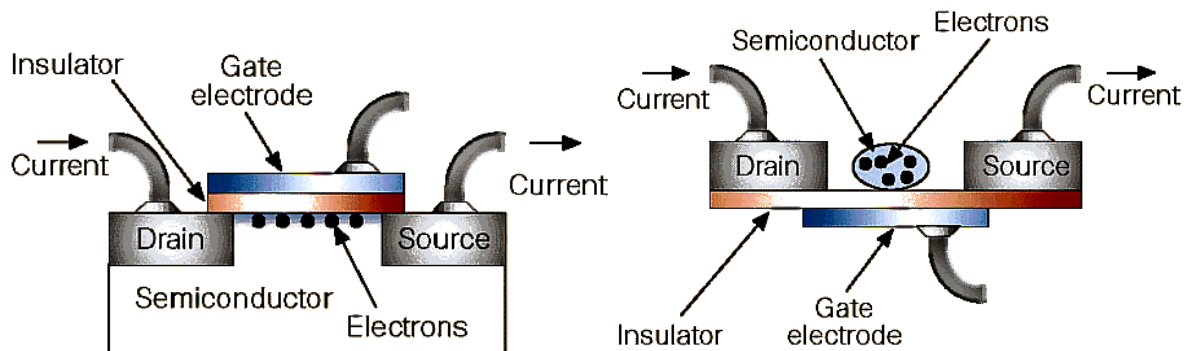


Abb. 14: Illustrierte Darstellung des Aufbaus eines Feldeffekttransistors (links) und eines Einzelelektronentransistors (rechts).

Über die Gate-Elektrode lassen sich durch Anlegen einer positiven Spannung Elektronen in das Halbleitermaterial induzieren. Es wird leitfähig. Dieser Vorgang ist durch das Wechseln des Vorzeichens der Spannung reversibel. Beim Einzelelektronentransistor bewirkt dieser Effekt das Aufheben der Coulomb-Blockade. Der Strom kann zwischen den beiden Elektroden fließen. Durch seine Größe und die damit verbundenen elektrischen Eigenschaften kann der Goldcluster mit Hilfe der isolierenden Ligandhülle ein einzelnes Elektron gezielt aufnehmen, speichern und wieder abgeben. Der Goldcluster bringt dadurch alle an einen Informationsspeicher gestellten Anforderungen mit. Ließe sich eine gezielte Anordnung von Goldclustern als Transistor auf Halbleiterbausteinen platzieren, könnte ein einzelnes Elektron die Arbeit von zur Zeit zehntausenden im Schaltvorgang und in der Informationsspeicherung verrichten. Neben einer deutlich höheren Packungsdichte pro Flächeneinheit würde eine erhebliche Verringerung der Leistungsaufnahme gegenüber derzeitig eingesetzten Computerbausteinen resultieren.

2.4 Dimensionale Anordnungen von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

Um die Eigenschaften des Goldclusters ideal nutzen zu können, müssen Wege gefunden werden, ihn in räumlich definierten Ausrichtungen anzuordnen. Abb. 15, S. 19 beschreibt den Grundgedanken der ein-, zwei- und dreidimensionalen Anordnungen.

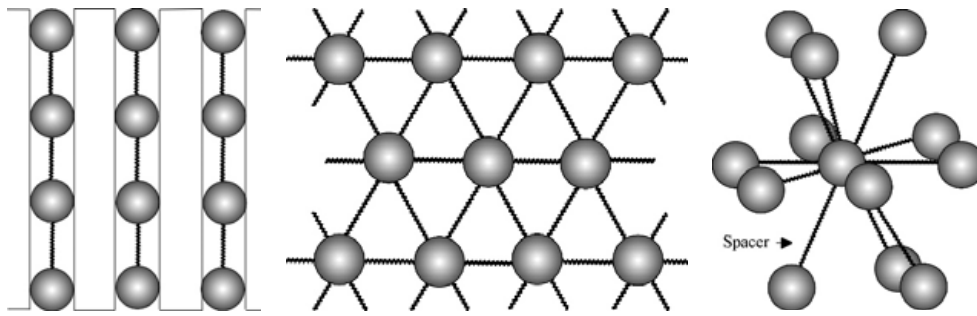


Abb. 15: Der Goldcluster lässt sich erfolgreich in eindimensionaler (links), zweidimensionaler (mitte) und dreidimensionaler (rechts) Richtungsorientierung anordnen; der angedeutete Spacer kann als Hilfsmittel dienen, ist aber nicht zwingend notwendig.

Die N-dimensionale Ausrichtung von Nanopartikeln ist ein weltweit stark erforschtes Gebiet und umfassend in der Literatur beschrieben.^[76-79] Im Rahmen dieses Kapitels werden daher nur die Arbeiten den Goldcluster betreffend näher betrachtet.

2.4.1 Nulldimensionale (0D-)Anordnung

Die Organisation separater Quantenpunkte ist insofern von größerer Bedeutung, da hiervon wichtige Informationen über elektronische Wechselwirkungen gerade im Hinblick auf eine spätere Anwendung als Datenspeicher erhalten werden können. Die Untersuchung einzelner Goldcluster mittels STM wurde bereits in Kap. 2.3, S. 9 beschrieben und diskutiert.^[56,60]

2.4.2 Eindimensionale (1D-)Anordnung

Die 1D-Anordnung des Goldclusters konnte ebenfalls realisiert werden. Hierfür werden z.B. Template für die Richtungsvorgabe benutzt. So konnten Goldcluster in einer Aluminiumoxidmembran mit einem Durchmesser von 7 nm eingelagert werden.^[80] An Biomoleküle^[81--83] oder Polymere^[84,85] lässt sich der Goldcluster erfolgreich anknüpfen und zu eindimensionalen Strängen oder als eindimensionales Netzwerk anordnen.^[86]

In einem anderen Ansatz ist es gelungen, eine Monolage, welche über Selbstorganisation von funktionalisierten Molekülen auf einem Siliziumwafer gebildet wurde, mittels einer AFM-Spitze lokal zu modifizieren und den Goldcluster daran als 1D-Anordnung anzubinden.^[87]

Auch mit Hilfe der Langmuir-Blodgett-Technik lassen sich Goldcluster in Kanälen^[88] oder als quasi-eindimensionale Anordnung auf glatten Oberflächen ausrichten.^[89]

2.4.3 Zweidimensionale (2D-)Anordnung

Um Goldcluster zweidimensional auszurichten, gibt es verschiedene Ansätze. Auch hier ist es möglich, eine selbstorganisierte Monolage aus bifunktionalisierten Molekülen auf einem Siliziumwafer zu erzeugen, sie anschließend komplett zu modifizieren und den Goldcluster daran zu binden.^[90,91]

Andere Ansätze benutzen Fliehkräfte (Spincoating) oder Phasengrenzen (Langmuir-Blodgett-Technik) zur 2D-Organisation von Goldclustern.

2.4.3.1 Spincoating

Beim Spincoating-Verfahren wird eine Lösung oder auch ein Polymer auf ein Substrat aufgebracht und durch Rotation Fliehkräften ausgesetzt, die die Flüssigkeit gleichmäßig über das gesamte Substrat verteilen. Im Falle des Goldclusters konnten mit dieser Technik zweidimensionale Anordnungen in Form von dünnen Filmen mit einer Dicke von 5 nm erreicht werden. Das entspricht einer Doppel- bis Dreifachschicht aus Goldclustern.

Mechanistisch betrachtet lässt sich der Spincoating-Prozess in mehrere Schritte unterteilen. In Abb. 16 ist der Ablauf schematisch dargestellt.^[92]

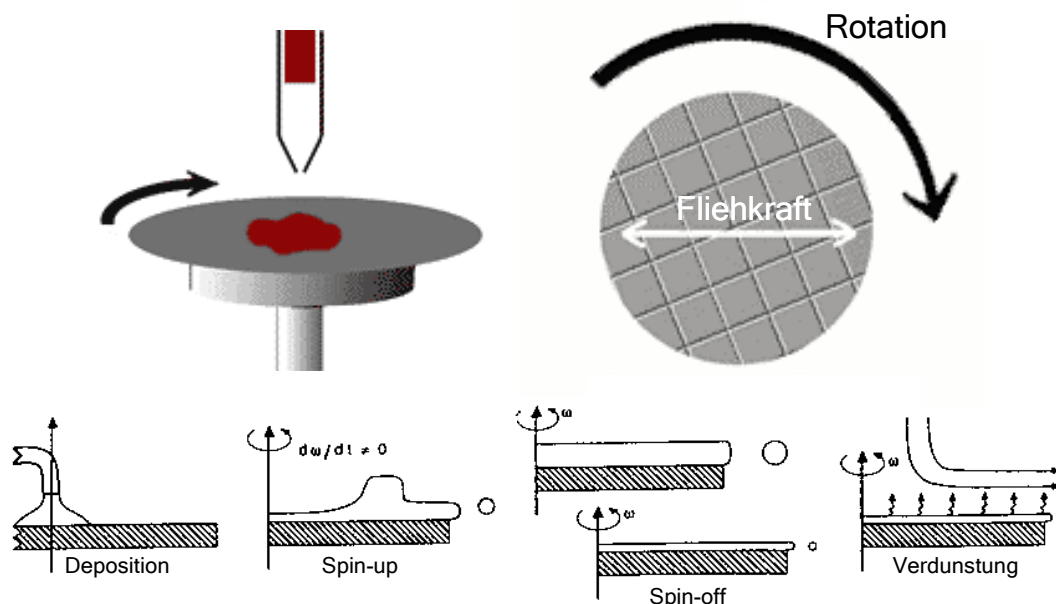


Abb. 16: Der Spincoating- Prozess: Durch die Rotation werden Fliehkräfte erzeugt, mit denen sich durch die Verdunstung des Lösungsmittels dünne Filme auf verschiedenen Substraten erzeugen lassen.

Im ersten Schritt wird die Lösung auf dem Substrat positioniert. Der nächste Schritt beinhaltet die beschleunigende Rotation der Probe (spin-up). Der Großteil der Lösung wird über den Rand des Substrates hinweggeschleudert. Im dritten Schritt nimmt durch Flüssigkeitsverluste aufgrund der Fliehkraft die Dicke der Schicht ab, bis letztendlich durch Verdunstung des restlichen Lösungsmittels eine dünne Schicht des zuvor gelösten oder suspendierten Polymers, Moleküls oder Nanopartikels auf der Substratoberfläche zurückbleibt.

2.4.3.2 Langmuir-Blodgett-Technik

Mit der Langmuir-Blodgett-Technik (LB-Technik) macht man sich die unterschiedliche Löslichkeit von Molekülen oder Nanopartikeln, z.B. in Wasser und Dichlormethan zunutze. Während sich der Goldcluster in Wasser nicht löst, lässt er sich in Dichlormethan sehr gut aufnehmen. Da Wasser und Dichlormethan nicht mischbar sind, bilden sie ein Zweiphasensystem. Aufgrund der hohen Oberflächenspannung des Wassers bildet das Dichlormethan trotz der höheren Dichte im Vergleich zu Wasser mit den gelösten Nanopartikeln die obere Phase aus, so dass diese sich an der Phasengrenzfläche ablagern können.

Der Prozess zur Herstellung von 2D-Anordnungen von Goldclustern mittels der LB-Technik lässt sich in drei Schritte aufteilen.

1. *Spreitung*: Die gelösten Nanopartikel werden tropfenweise auf die Subphase (Wasser) aufgebracht. Die Flüssigkeit verteilt sich augenblicklich auf der Oberfläche und verdunstet. Die Goldcluster ordnen sich in einer monomolekularen Schicht auf der Wasseroberfläche an.
2. *Kompression*: Die Goldcluster werden mit einer Barriere auf der Wasseroberfläche langsam verdichtet. Es entsteht eine geschlossene Monolage.
3. *Transfer*: Über einen Stativhalter lässt sich ein beliebiges Substrat in die Subphase eintauchen und mit Hilfe eines Motors langsam wieder herausziehen. Die verdichtete Monolage wird dadurch auf das Substrat übertragen.

Abb. 17, S. 22 verdeutlicht den Transferschritt einer zuvor gespreiteten und komprimierten Goldcluster-Monolage auf ein festes Substrat.

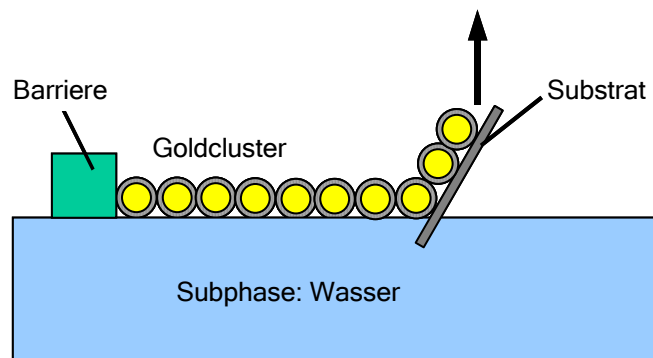


Abb. 17: Transfer der Goldcluster-Monolage nach der Spreitung und anschließender Kompression.

Auf diese Weise konnten verschiedene Moleküle und Nanopartikel erfolgreich in Monolagen angeordnet werden.^[93,94] Auch Goldcluster ordnen sich zur erwünschten, zum Teil nahgeordneten Monolage an.^[95] Es ist bekannt, dass der Wassermeniskus an der Grenzfläche zwischen Substrat und Subphase beim Transfer zu oszillieren beginnt. Das kann zu einem Abriss der Schicht beim Transfer und folglich zu streifenartigen Partikelanordnungen führen.^[86,87,96-99]

Die Phasengrenze zwischen Wasser und Dichlormethan und das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten des Clusters in den Lösungsmitteln kann nicht nur in der LB-Technik, sondern auch in anderen Versuchsaufbauten genutzt werden, um den Goldcluster in Monolagen anzuordnen.

In der Absenktechnik (Surface-Lowering-Technique) wird die Goldclusterlösung auf der Subphase gespreitet. Anschließend wird die Flüssigkeitsmenge der Subphase verringert und die monomolekulare Schicht auf ein Substrat abgesenkt.^[100]

An der Phasengrenzfläche zwischen Wasser und Dichlormethan sind, unterstützt durch den Einsatz von Polymeren, selbstorganisierte, geordnete 2D-Anordnungen hergestellt worden.^[101,102]

2.4.4 Dreidimensionale (3D-)Anordnung

3D-Anordnungen von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Clustern bilden sich bei der Verdampfung des Lösungsmittels aus konzentrierten Lösungen, allerdings nur in Form von Mikrokristallen.^[103] Außerdem ist die Kristallisation ligandfreier Cluster beobachtet worden.^[104]

In dieser Arbeit wird der Aufbau eines Multischichtsystems aus Goldcluster-Monolagen und Zwischenschichten aus SiO_x beschrieben. Dieses System entspricht streng genommen einer 3D-Anordnung von Goldclustern in übereinander geschichteten 2D-Lagen.

2.4.5 Multischichtsysteme

Multischichtsysteme lassen sich als sequentieller Schichtaufbau unterschiedlicher Materialien verstehen und werden Schritt für Schritt aufgebaut. Erst wenn die erste Schicht möglichst geschlossen auf dem Substrat deponiert ist, wird die nächste Schicht erzeugt. Diesen Vorgang nennt man „layer-by-layer“ Deposition. Im Idealfall lassen sich mit dieser Technik beliebig viele Schichten aufeinander ablegen, bis die Anwendungsanforderungen an das Multischichtsystem erfüllt sind.^[105]

Abb. 18 illustriert eine typische Entstehung eines Multischichtsystems. In diesem Fall werden elektrostatische Wechselwirkungen der verschiedenen Spezies ausgenutzt. Ein geladenes Substrat wird in eine polyelektrolytische Lösung eingetaucht. Der Polyelektrolyt physisorbiert auf dem Substrat und bildet die erste Schicht aus. Mit einer zweiten Lösung lässt sich auf gleiche Art und Weise ein zweiter Polyelektrolyt (hier Dendrimere) auf der ersten Schicht abscheiden.^[106]

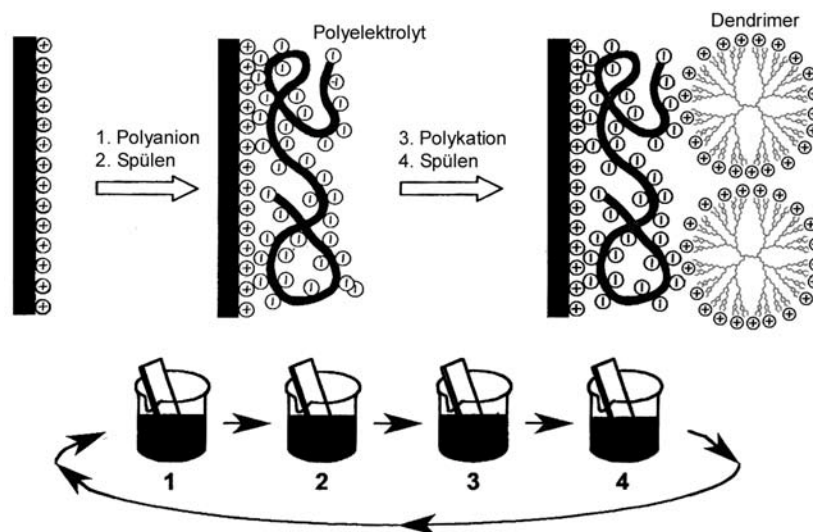


Abb. 18: Methode zur Erzeugung von Multischichtsystemen über elektrostatische Wechselwirkungen.

Das Multischichtsystem in der vorliegenden Arbeit ist aus Goldcluster-Monolagen und dünnen SiO_x -Schichten aufgebaut. Die Goldcluster-Monolagen lassen sich mit Hilfe der zuvor beschriebenen Techniken, die SiO_x -Schichten mit dem sogenannten PAPVD Prozess (Plasma Assisted Physical Vapour Deposition) erzeugen und steuern.

2.5 Schichterzeugung

Über Schichttechniken können Materialien für mikro- und nanotechnische Bauelemente in ein System eingeführt werden. Das Anwendungsfeld ist breit gefächert. Es erstreckt sich über reine Materialschutzfunktionen (Korrosionsschutz) bis hin zu optischen, magnetischen oder elektronischen Bereichen. Der entscheidende Vorteil dieser Techniken liegt in der großflächigen Beschichtung von Substraten mit unterschiedlichsten Materialien, ohne die Oberflächenstruktur wesentlich zu verändern.

Abhängig von den Materialeigenschaften und den Ansprüchen an die Beschichtung lassen sich verschiedene Verfahren zur Schichterzeugung einsetzen.

Die Schichterzeugung aus der Gasphase bildet eine besonders wichtige Gruppe von Herstellungsverfahren für dünne und ultradünne Schichten. Für viele Materialien ist die Abscheidung aus der Gasphase der einzige praktikable Weg, um zu dünnen Schichten homogener Stärke zu gelangen.

Allen Verfahren gemeinsam ist der Transport der Ausgangssubstanzen aus der Gasphase zur Substratoberfläche, wo sie zur Schichtbildung beitragen. Sie lassen sich jedoch im wesentlichen in CVD- (Chemical Vapour Deposition) und PVD- (Physical Vapor Deposition) Prozesse einteilen.^[107]

2.5.1 Chemische Gasphasenabscheidung (CVD)

Bei CVD-Prozessen entstehen dünne Schichten durch eine chemische Reaktion von reaktiven, gasförmigen Ausgangsstoffen (Precursoren), die in einem inerten Trägergas in den Reaktor gebracht werden. Die Art und vor allem das Verhältnis der Gase bestimmen dabei die Schichtzusammensetzung.^[108]

Das Hauptprodukt fällt zur Schichtbildung als Feststoff an. Werden die Gase nicht gänzlich in Schichtbestandteile umgesetzt, müssen alle Nebenprodukte leicht verdampfbar sein oder gasförmig entstehen, um eine möglichst hohe Reinheit der neu gebildeten Schicht zu garantieren. So wird zum Beispiel aus gasförmigem Zinkchlorid und Schwefelwasserstoff festes Zinksulfid als Schicht abgeschieden, während Chlorwasserstoff als Gas entweicht.

Das Prinzip des CVD-Prozesses ist in Abb. 19 dargestellt, während Abb. 20 die einzelnen Vorgänge an der Substratoberfläche verdeutlicht.

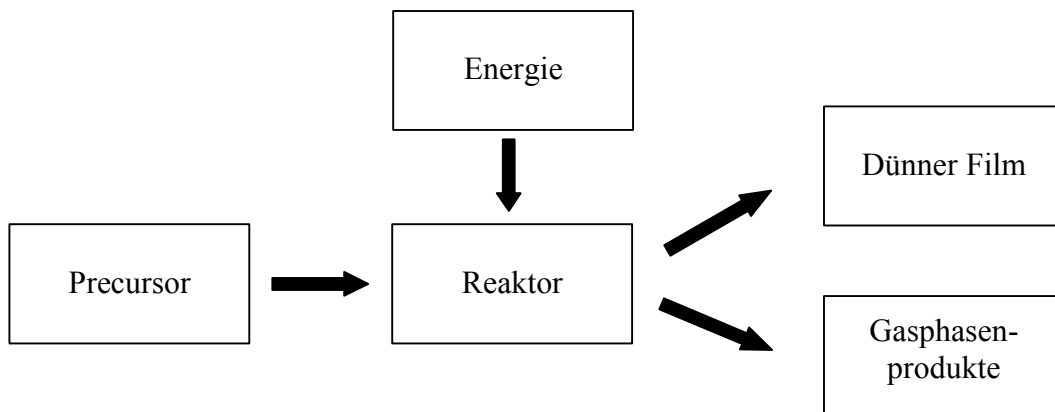


Abb. 19: Prinzipielles Flussdiagramm zum CVD-Prozess.

Ein CVD-Prozess lässt sich im Allgemeinen folgendermaßen beschreiben: Die Ausgangsmaterialien werden gegebenenfalls verdampft und dem Reaktor zugeführt. Dort diffundieren die Precursor-Moleküle zur Substratoberfläche und adsorbieren dort. Das Abscheiden eines weiteren Precursors an der Oberfläche führt zur Schichtbildung. Gebildete Nebenprodukte müssen gasförmig anfallen, um in die Gasphase zu desorbieren.

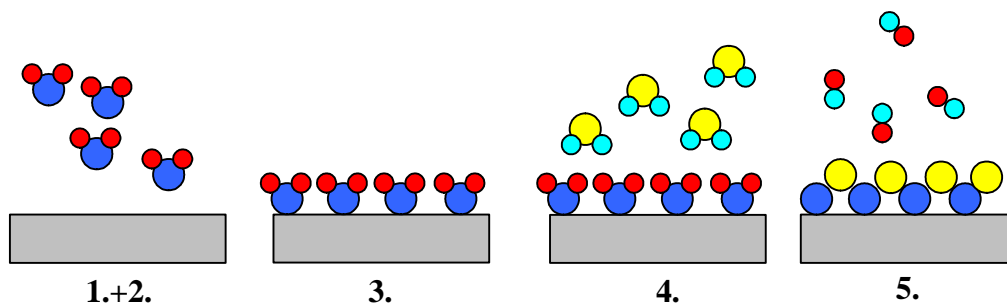


Abb. 20: Schematische Darstellung eines typischen CVD-Prozesses:

1. Verdampfung und Transport der Precursor-Moleküle in den Reaktor.
2. Diffusion der Moleküle an die Oberfläche.
3. Adsorption der Moleküle an der Oberfläche.
4. Abscheidung eines weiteren Precursors und Ausbildung der Filmschicht.
5. Bildung der Nebenprodukte und Desorption in die Gasphase.

2.5.2 Physikalische Gasphasenabscheidung (PVD)

Zur großflächigen, physikalischen Beschichtung von Substraten aus der Gasphase eignen sich das Sputtern und das Bedampfen.

Bei der Sputterbeschichtung werden die Teilchen durch mechanische Aktivierung aus einer Quelle, dem Target herausgelöst. Die mechanische Aktivierung erfolgt durch zuvor im Plasma erzeugte und im elektrischen Feld beschleunigte, inerte Ionen. Die Sputterionen verfügen bei dem Prozess über Energien, die die Bindungsenergie des Targetmaterials um 2 - 3 Größenordnungen übertreffen. Dadurch können hohe Beschichtungsraten erzielt werden.^[109]

Die Bedampfungsbeschichtung ist ein thermisches Verfahren. Verdampfbares Material wird durch eine geeignete Erwärmung, z.B. durch elektrische Heizung oder Lampenheizung verdampft.

Die für diese Arbeit relevanten isolierenden Zwischenschichten sind ebenfalls durch Bedampfung im Vakuum generiert worden. Als Heizquelle wurde ein anodischer Lichtbogen eingesetzt. Ein Vakuumlichtbogen ist eine Bogenentladung bei Drücken unterhalb von 10^{-2} mbar, wobei Spannungen zwischen 20 und 50 V und Stromstärken von 10 bis 100 A verwendet werden. Nähere Angaben zur Anlage befinden sich in Kap. 6.3.1, S. 97.

2.5.2.1 Kathodischer Vakuumbogen

Im Fall des kathodischen Vakuumbogens wird die notwendige Gasatmosphäre an der Kathode erzeugt.

Um die Entladung zu zünden, können die Elektroden kurzzeitig in Kontakt gebracht werden, wobei durch den Kurzschluss eine extreme Wärmeentwicklung im Reaktor zu beobachten ist. Nach Ausbildung der Entladung werden die Elektroden wieder auseinander gezogen. Dieses Verfahren erfordert eine gute Beweglichkeit der Elektroden. Mittels des „Triggered Vacuum Gap“ wird diese Schwachstelle des Verfahrens umgangen, indem ein eingespritztes leitfähiges Gas den Kurzschluss für die Entladung hervorruft. Die Zufuhr des Initiators wird nach erfolgter Zündung beendet.

Der kathodische Vakuumbogen lässt sich auch mit wassergekühlter Kathode betreiben. Während sich eine heiße Kathode großflächig aufheizt und thermische Elektronenemission auftritt, bewirkt eine kalte Elektrode die Ausbildung vieler mikroskopisch kleiner Elektrodenflecken in der Größenordnung von $0,1 - 10 \mu\text{m}$.^[110] In diesen Kathodenflecken ist die gesamte Ladung des Bogens

lokalisiert, so dass Stromdichten bis zu 10^6 A/cm^2 erreicht werden.^[111] Strahlartige Partikelströme (Jets), bestehend aus Metalldampf, geschmolzenem Elektrodenmaterial, Neutralteilchen sowie Ionen und Elektronen schnellen mit Geschwindigkeiten von bis zu 1000 m/s in Richtung Anode (Abb. 21).

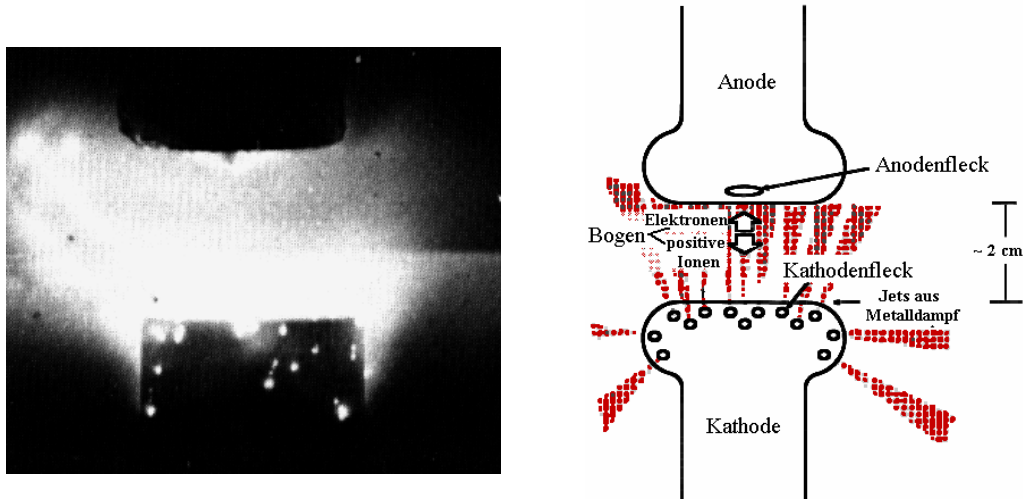


Abb. 21: Die Fotografie eines gezündeten Vakuumbogens (links) zeigt deutlich die entstandenen Kathodenflecken; (rechts) illustrierte Details zum Vakuumbogen.

Unmittelbar nach der Zündung entwickelt sich vor der Kathode eine Plasma- wolke aus Metalldampf, die sich schnell zwischen den Elektroden ausbreitet. An der Anode sammeln sich Elektronen und Metalldampf in besonders heißen Bereichen, den Anodenflecken, an.

Neben den Elektronen und Ionen gelangen allerdings auch größere, geschmolzene Metalltröpfchen in den Prozessraum, welche sich letztendlich auch auf dem Substrat ablagern. Die Schichteigenschaften werden dadurch negativ beeinflusst.

Neben der Sputterbeschichtung und der rein thermischen Bedampfung gehört der kathodische Vakuumbogen zu den ältesten Verfahren aus der Familie der Bogenentladung. Nachteilig wirken sich jedoch die starke thermische Belastung der Substrate sowie die bereits beschriebenen Tröpfchenabscheidungen aus.

2.5.2.2 Anodischer Vakuumbogen

Findet die Bildung der Gasatmosphäre für die Entladung an der Anode statt, spricht man vom anodischen Lichtbogenverfahren. Die Anode in der in dieser Arbeit verwendeten Anlage besteht aus einem Edelstahlrohr, an dem ein Wolfram- oder Kohleschiffchen mit dem jeweiligen Verdampfungsgut fixiert ist (Abb. 22).^[112]

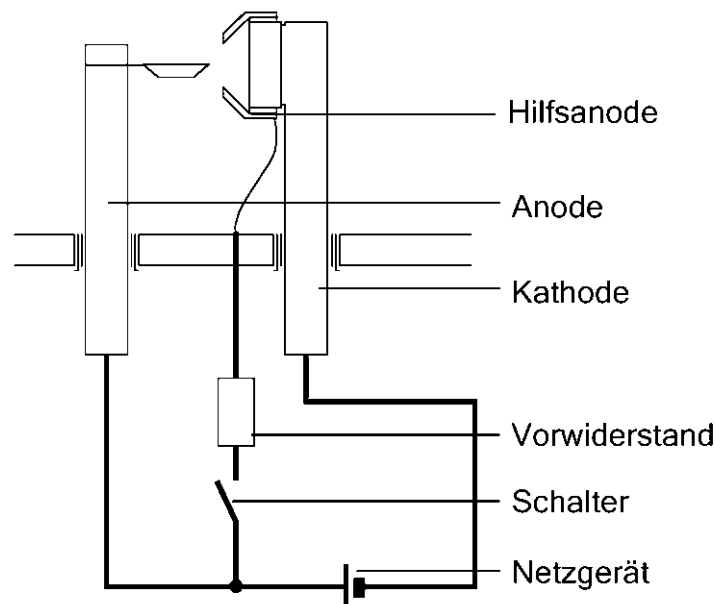


Abb. 22: Schematischer Schaltkreis zur Erzeugung des anodischen Lichtbogens.

Als Kathode dient eine innengekühlte Messingscheibe. Sie ist von einem Quarzring umgeben, der einen Edelstahlzylinder elektrisch von der Kathode isoliert. Der Edelstahlzylinder ist eine Hilfsanode, mit der eine kathodische Hilfsentladung gezündet wird. Das Zündprinzip beruht auf dem Triggered Vacuum Gap: Auf der Schnittfläche des Quarzringes befindet sich eine dünne Metallschicht. Beim Zündvorgang wird sie einem Kurzschlussstrom von etwa 120 A ausgesetzt, wobei das Metall verdampft, ein kathodisches Metaldampfplasma entsteht und letztendlich eine Stromleitung ermöglicht wird.^[113] Aus den Kathodenflecken emittieren Metalltröpfchen in einem Winkel von 20 - 30°, die durch die trichterförmige Anordnung der Hilfsanode erfolgreich vom Prozessraum abgeschirmt werden.^[114] Die Metalltröpfchen kondensieren an der Innenseite der Hilfsanode, verdampfen dort aufgrund der hohen Temperatur der Stahlfläche und schlagen sich wiederum auf dem Quarzring nieder, wodurch die Metallschicht stets erneuert wird und somit der nächsten Zündung zur Verfügung steht.

Für die Zündung der anodischen Entladung müssen mit Hilfe der kathodischen Hilfsentladung ausreichend hochenergetische Teilchen erzeugt und in Richtung Anode beschleunigt werden. Dort treffen sie auf das fixierte Schiffchen mit dem Verdampfungsmaterial, erhitzen es und schmelzen das Verdampfungsgut. Der an der heißen Anode entstehende Metaldampf wird ionisiert, und es kommt zur Bildung eines anodischen, stark leuchtenden Plasmas. Es enthält Metallatome, 0,5 - 25 % ionisierte Teilchen und $10^{15} - 10^{18}$ Elektronen/m³ mit einer Energie von 0,2 - 1 eV.^[115,116] Die Leuchterscheinung ist ein eindeutiger Hinweis auf den fehlerfreien Entladungsprozess. Die Farbentwicklung ist jedoch materialspezifisch. Ein Aluminiumplasma beispielsweise zeigt eine blau-violette Färbung.^[117] Sobald der Vakuumbogen gezündet ist, wird die Hilfsanode abgeschaltet und die Hilfsentladung gestoppt.

Oberhalb des Materialschiffchens breitet sich das Plasma kegelförmig in den Reaktorraum aus. Innerhalb dieses Plasmakegels befindet sich ein Probenhalter, wodurch eine Beschichtung verschiedener Substrate ermöglicht wird.

Durch gut variierbare Plasmaparameter werden die Nachteile der oben beschriebenen Verfahren beim anodischen Lichtbogenprozess umgangen.

Das anodische Lichtbogenverfahren zur Oberflächenbeschichtung wurde am Institut für Dünnschichttechnologie des Fachbereichs Physik der Universität Duisburg-Essen unter der Leitung von Dr. H. Erich entwickelt, patentiert^[118-120] und unter dem Namen Plasco[®]-Verfahren eingetragen.

Eine detaillierte Beschreibung des anodischen Plasmas findet sich in ausgewählter Literatur.^[121,122]

2.5.3 Schichteigenschaften

Ein wesentlicher Vorteil bei dem anodischen Lichtbogen-Verfahren ist die Freisetzung einer hohen Elektronendichte bei relativ niedrigen Temperaturen. Die Prozessparameter lassen sich dabei soweit optimieren, dass Schichtreinheiten von 99,9% realisierbar sind. Der Lichtbogenprozess lässt sich auch in Gegenwart von Reaktivgasen wie O₂ oder N₂ betreiben. Oxide bilden besonders harte, stabile und vor allem transparente Schichten aus.^[123] Sie finden in der Darstellung hochwertiger optischer Schichten Anwendung.

In dieser Arbeit wird das anodische Lichtbogenverfahren zur Herstellung von Siliziumoxidschichten als isolierende Zwischenschicht und von Goldschichten zur Kontaktierung für elektrische Messungen verwendet.

2.5.3.1 Isolierende Siliziumoxidschichten

Siliziumdioxid, SiO_2 , ist eine der am häufigsten in der Natur vorkommenden chemischen Verbindungen auf der Erde. Gleichzeitig stellt das Si-O-System eines der kompliziertesten und facettenreichsten binären Phasensysteme dar. Das stöchiometrische SiO_2 existiert bei Normaldruck in drei Modifikationen als α -Quarz, α -Tridymit und α -Cristobalit.^[124] Die Umwandlung der jeweiligen Niedertemperatur-(α)- in die Hochtemperatur-(β)-Form erfolgt nur bei hohen Temperaturen und Drücken. All diese Modifikationen enthalten als Grundbaustein den SiO_4 -Tetraeder (Abb. 23), wobei das Sauerstoffatom als Brücke fungiert und zwei Tetraedern gleichzeitig angehört, woraus die stöchiometrische Zusammensetzung SiO_2 resultiert.

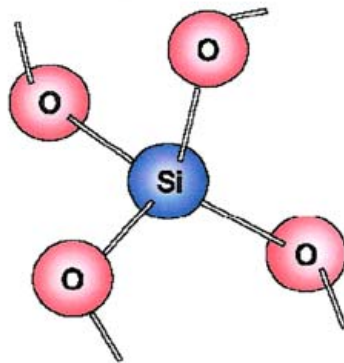


Abb. 23: Si-O-Bindungstetraeder im SiO_2 .

Die Anordnung ist in den drei α -Formen sehr unterschiedlich, so dass zu deren Umwandlung untereinander stabile Si-O-Bindungen gelöst werden müssen. Die Umwandlung bedarf einer sehr hohen Aktivierungsenergie, so dass man in der Natur alle drei Formen findet, obgleich nur α -Quarz bei Zimmertemperatur thermodynamisch stabil ist. Neben diesen Erscheinungsformen kennt man noch die drei Hochdruckmodifikationen Coesit, Stishovit und Keatit.^[125]

Der gesamte Bereich der substöchiometrischen Oxide des Siliziums (SiO_x , $0 < x < 2$) ist strukturell noch immer nicht eindeutig geklärt. Insbesondere die Existenz eines Siliziummonoxids (SiO) ist bis heute ein sehr kontrovers diskutiertes Thema.^[126] In natürlicher Form existiert SiO auf der Erde nicht, da es bei Anwesenheit von Sauerstoff zu SiO_2 oxidiert wird. Es kann jedoch durch chemische Reaktionen in sauerstofffreier Umgebung künstlich synthetisiert werden.^[127]

In dieser Arbeit werden die Siliziumoxidschichten durch Verdampfen von Silizium im Sauerstoffplasma hergestellt. Die stöchiometrische Zusammensetzung dieser Schichten ist allerdings nicht exakt als SiO_2 anzugeben. Sie kann besser als SiO_x mit $1 < x < 2$ formuliert werden. Die maximale Sauerstoffbegasung liegt bei $2,2 \cdot 10^{-2}$ mbar. Bei höheren Partialdrücken des Sauerstoffs würde es im verwendeten Reaktionsraum, dem sogenannten Rezipienten, aufgrund von Stößen zwischen dem expandierenden Metallplasma und den Sauerstoffatomen zu einer starken Abbremsung des Ionenflusses kommen. Moleküle und Ionen würden folglich nicht mehr das Substrat erreichen und somit die Beschichtungsrate auf Null sinken.

Da die Oxidschichten allerdings vollständig transparent und farblos sind, kann davon ausgegangen werden, dass die SiO_x -Schichten vielmehr einen Sauerstoffanteil von $1,5 < x < 2$ haben.

Die Beschichtungsraten liegen bei 1-5 nm/s, wodurch ein kontrolliertes Beschichten im Nanometerbereich ermöglicht wird.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, dass 15 nm dicke Schichten eine Rauheit von 0,7 nm besitzen (Abb. 24) und somit für die Belegung von 2,1 nm großen Goldclustern geeignet sind.^[40]

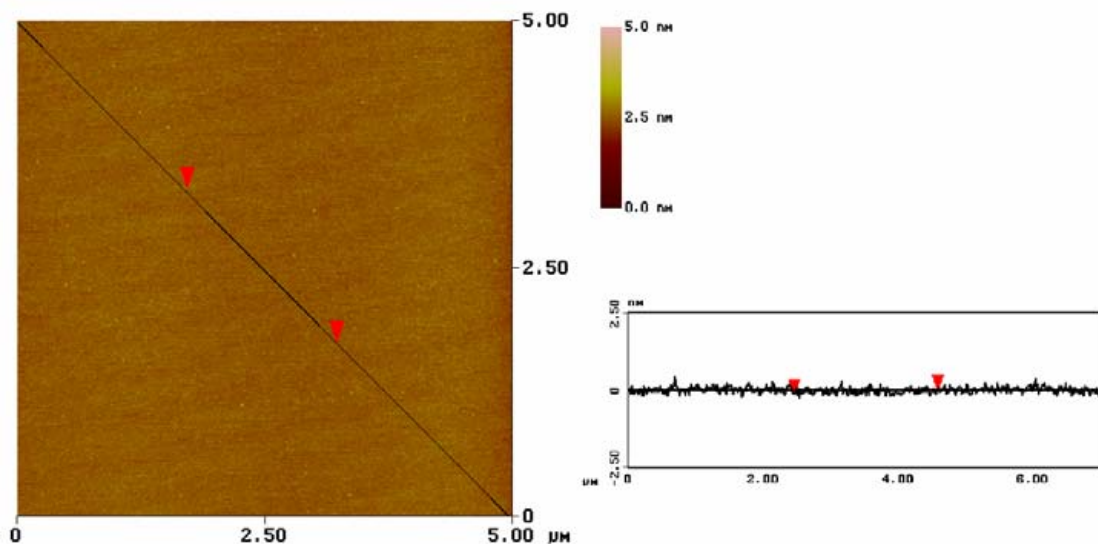


Abb. 24: AFM-Aufnahme einer 15 nm dicken SiO_x -Schicht mit Höhenprofil.

Aus impedanzspektroskopischen Messungen von isolierenden TiO_x - und SnO_x -Schichten ist bekannt, dass dünne Schichten einen sehr hohen elektrischen Widerstand zeigen.^[40] Das verdeutlicht Abb. 25.

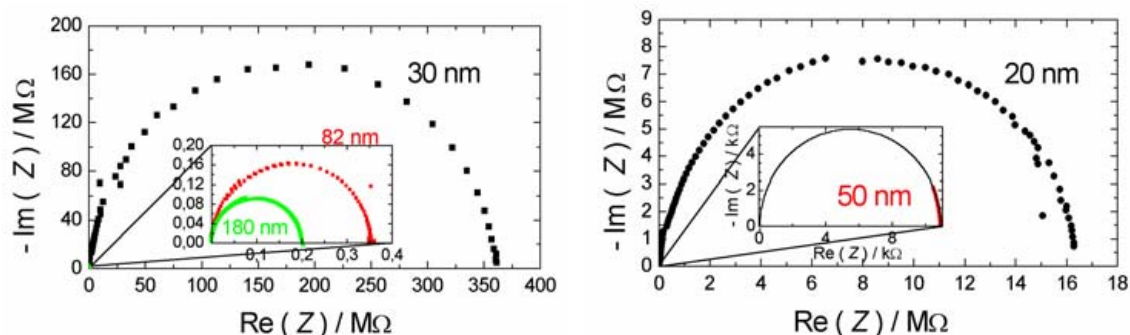


Abb. 25: Impedanzspektren von 30 nm, 82 nm und 180 nm dicken TiO_x -Schichten (links), sowie von 20 nm und 50 nm dicken SnO_x -Schichten (rechts).

Die Spektren zeigen einen steigenden elektrischen Widerstand mit abnehmender Schichtdicke, was auf die reduzierte Anzahl von Leitungspfaden für Elektronen innerhalb der dünnen Schichten zurückgeführt wird.

2.5.3.2 Leitende Metallschichten

Die elektrischen Widerstände von dünnen Metallschichten sind ebenfalls impedanzspektroskopisch untersucht worden. Abb. 26 zeigt anhand einer untersuchten Chromschicht, dass mit steigender Schichtdicke der elektrische Widerstand abnimmt, die Leitfähigkeit der Schicht demnach steigt.^[40]

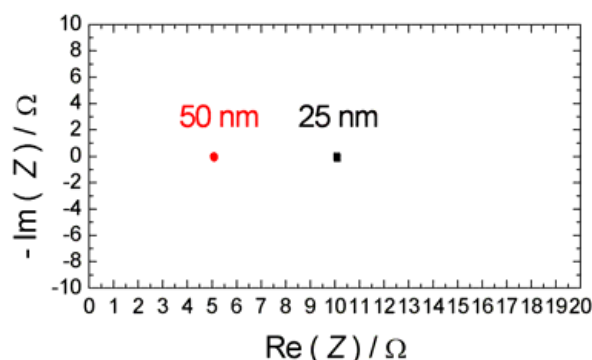


Abb. 26: Resultierende Widerstände aus den Impedanzspektren einer 25 nm und 50 nm dicken Chromschicht.

2.6 Topographische Charakterisierung

An die mikroskopischen Nachweismöglichkeiten für Nanopartikel, deren räumliche Anordnung oder nanoskopische Bauelemente sind erhebliche technologische Anforderungen gestellt. Während das menschliche Auge Dimensionen bis 0,1 mm aufzulösen vermag, ist das einfache Lichtmikroskop in der Lage Strukturen bis ca. 500 nm sichtbar zu machen. Das **Transmissions-Elektronen-Mikroskop (TEM)** hingegen ist mit einer 1000000-fachen Vergrößerung in der Lage 0,2 nm große Partikel darzustellen.

Für die Charakterisierung nicht durchstrahlbarer Strukturen im Nanometerbereich kommen das **Rasterkraftmikroskop** (engl.: **Atomic Force Mikroscope**, **AFM**) und das **Raster-Elektronen-Mikroskop (REM)** zum Einsatz.

2.6.1 Lichtmikroskopie

Ausschlaggebend für die Auflösung der Lichtmikroskopie ist die Wellenlänge des sichtbaren Bereiches des Lichts. Diese liegt um 500 nm, daraus resultiert eine Auflösung im selben Größenbereich. Die Lichtmikroskopie ist mittlerweile dahingehend erweitert worden, dass auch kleinere Strukturen sichtbar gemacht werden können. Die in dieser Arbeit gezeigten Aufnahmen sind mit einem Lichtmikroskop mit differentiellm Interferenzkontrast nach „Nomarski“ aufgenommen worden.^[128] Hierbei wird ein polarisierter Lichtstrahl in zwei parallele Lichtstrahlen aufgespalten, bevor er auf die Probe trifft. Der Strahlengang wird in Abb. 27, S. 34 gezeigt.

Aus der Aufspaltung des Lichtstrahles folgt eine Aufspaltung der resultierenden Bilder, die jedoch nicht separat zu sehen sind, da sie unterhalb des Auflösungsvermögens des Lichtmikroskopes liegen. Der Abstand der Parallelstrahlen ist allerdings groß genug, um Interferenzerscheinungen sichtbar werden zu lassen. Interferenzen entstehen dadurch, dass einer der beiden Lichtstrahlen auf eine Erhebung, Vertiefung oder Kante trifft und somit mit einem Gangunterschied zum zweiten Strahl reflektiert wird.

Im rechten Teil der Abb. 27, S. 34 ist beispielhaft die Entstehung einer Interferenz dargestellt. Während einer der beiden Parallelstrahlen bis auf die Substratoberfläche vordringt, trifft der andere auf ein höher gelegenes Plateau, bevor beide zum Prisma reflektiert werden. Es ist deutlich zu sehen, dass die Lichtstrahlen unterschiedliche Weglängen zum Prisma zurücklegen. Dort werden sie wieder vereinigt. Die Interferenzerscheinung wird sichtbar, wodurch ein kontrastreiches Bild entsteht.

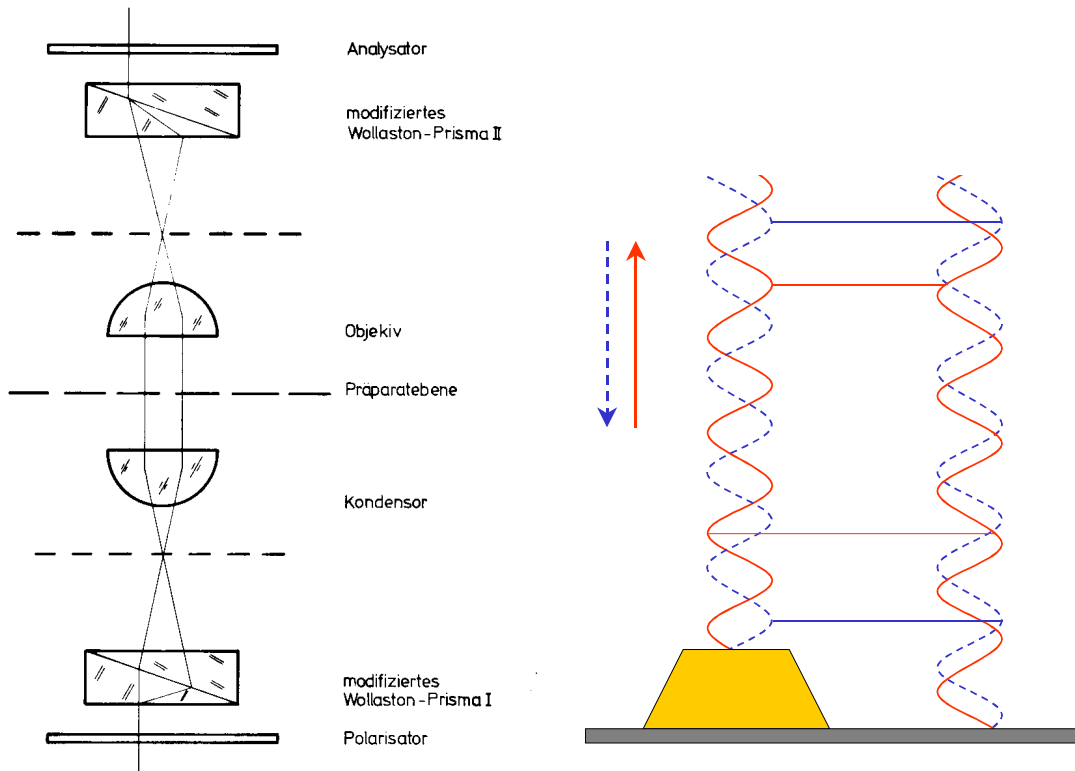


Abb. 27: Links: Strahlengang in einem Lichtmikroskop mit differentiellem Interferenzkontrast; rechts: schematische Darstellung der Phasenverschiebung zweier Lichtstrahlen.

Ebenfalls führen unterschiedliche Brechungsindizes zweier Substanzen zu einer Phasenverschiebung, was bei der Interpretation der Ergebnisse berücksichtigt werden muss.

2.6.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Prinzipiell ist das TEM dem Lichtmikroskop sehr ähnlich. Es erreicht jedoch eine wesentlich höhere Auflösung, da es beschleunigte Elektronen mit einer deutlich kleineren Wellenlänge im Gegensatz zum sichtbaren Licht als Strahlung verwendet. Die Wellenlänge der beschleunigten Elektronen ist von der Beschleunigungsspannung abhängig und lässt sich mit folgender Beziehung leicht abschätzen.

$$\lambda = \frac{1,2}{\sqrt{U_b}} \quad (8)$$

λ = Wellenlänge [nm]; U_b = Beschleunigungsspannung

Für ein 200 kV Elektronenmikroskop ergibt sich eine Wellenlänge von 0,0027 nm.

Die Elektronenstrahlen werden von Magnetspulen gebündelt, bevor sie das Präparat durchstrahlen, um letztendlich ein stark vergrößertes Bild auf einem Leuchtschirm zu erzeugen. Dieses wird mit einer Fotoplatte oder einer Kamera aufgenommen. Abb. 28 zeigt den Strahlengang im Elektronenmikroskop.^[129]

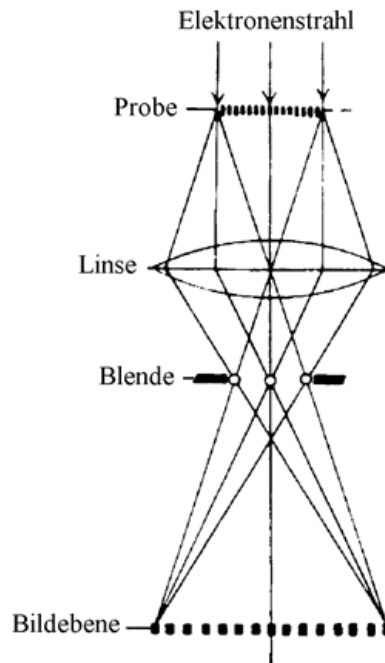


Abb. 28: Vereinfachte schematische Darstellung des Strahlengangs im Transmissionselektronenmikroskop.

Die Transmissionselektronenmikroskopie findet nur Anwendung bei durchstrahlbaren Proben. Die Qualität der Abbildung ist stark von der Dicke der Probe abhängig, da mit der Dicke auch der Anteil an unelastischer Streuung der Elektronenstrahlen zunimmt. Die tatsächlich erreichbare Auflösung lässt sich nach

$$d_{\text{Obj}} \approx \frac{D}{10} \quad (9)$$

d_{Obj} = Auflösung, D = Objektdicke

abschätzen. Eine 100 nm dicke Probe würde demnach die Auflösung auf 10 nm begrenzen.

2.6.3 Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Das REM verfügt über eine hohe Ortsauflösung und Schärfentiefe. Es eignet sich ausgezeichnet zur Untersuchung von kompliziert aufgebauten Nanostrukturen. Es zeichnet sich durch ein schnelles Abrastern der Probe mit einer 100- bis über 100000-fachen Vergrößerung aus. Die Höhe der Strukturen kann über Aufnahmen unter Probenverkipnungen mit unterschiedlichen Winkeln gewonnen werden.^[130]

Eine Voraussetzung für den Einsatz der Raster-Elektronenmikroskopie ist die Verwendung von leitfähigen Proben. Zum Teil können nicht leitfähige Proben mit einer dünnen Metallschicht überzogen werden, was eine Untersuchung im REM ermöglicht. Durch diese Präparation und durch den Elektronenstrahl kann es allerdings zu Veränderungen der Probe kommen. Abb. 29 gibt eine vereinfachte Darstellung der Wechselwirkungen zwischen Elektronenstrahl und Oberfläche wieder.

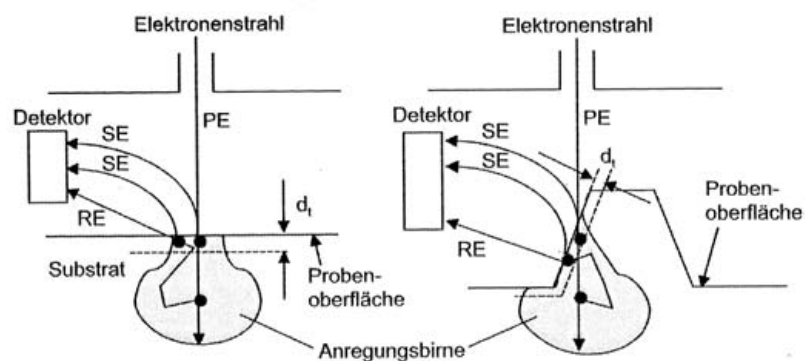


Abb. 29: Vereinfachte Darstellung der Wechselwirkung der Primärelektronen (PE) beim Eindringen in das Substrat.
Links: plane Oberfläche, rechts: Kanteneffekt.

Der Elektronenstrahl dringt in die Probe ein, und es kommt zu elastischen und unelastischen Stößen dieser Primärelektronen (PE). Es entsteht eine von der Energie der Primärelektronen abhängige Diffusionswolke, die Anregungsbirne. Durch unelastische Stöße mit den Primärelektronen werden Sekundärelektronen freigesetzt (SE). Entstehen diese in einer Tiefe d_t von nur wenigen Nanometern, so können sie aus dem Material austreten und von dem Detektor erfasst werden. Primärelektronen, die in größeren Tiefe aufgrund von elastischen Stoßprozessen gestreut werden, können die Probe als rückgestreute Elektronen (RE) wieder verlassen und detektiert werden. Finden in dem Bereich d_t unelastische Stoßprozesse zwischen den rückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen statt, werden diese ebenfalls detektiert.

Werden steile Kanten mit Elektronen bestrahlt, führt das aufgrund der vergrößerten Austrittsfläche zur Erhöhung der Rückstreuung und der registrierten Sekundärelektronen. Dieser Kanteneffekt bewirkt eine Verzerrung der genauen Form der Kante und die Abbildung verliert einen Teil der Auflösung.

Bei dünnen, durchstrahlbaren Schichten oder bei dünnen auf kompaktem Material aufgetragenen Schichten ist eine Abbildung nicht möglich. Abb. 30 zeigt, dass sich bei kompaktem Material (links) die nötige Anregungsbirne ausbilden kann. Eine dünne Schicht (rechts) lässt dieses nicht ausreichend zu. Die Signalintensitäten, die von der dünnen Schicht her resultieren, gehen in den deutlich stärkeren Signalen des Untergrundes im Rauschen unter.^[131]

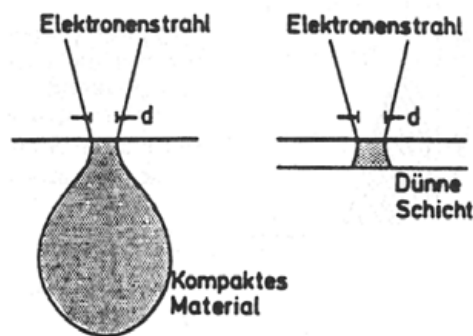


Abb. 30: Vergleichende Betrachtung zweier Proben;
links: kompaktes Probenmaterial, rechts: dünne Schicht.

2.6.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop ist eine weitere Möglichkeit, Erkenntnisse über die Topographie zu erhalten. Der Vorteil gegenüber den zuvor besprochenen Methoden liegt darin, dass die Probe weder durchstrahlbar noch elektrisch leitfähig sein muss, wobei zum Teil atomare Strukturen aufgelöst werden können.^[131]

Das messende Element ist eine feine Prüfspitze mit einem Durchmesser $d \leq 10 \text{ nm}$. Sie ist am Ende der unteren Seite eines biegsamen, ca. $200 \mu\text{m}$ langen Federbalkens (Cantilever) angebracht (Abb. 31, S. 38).

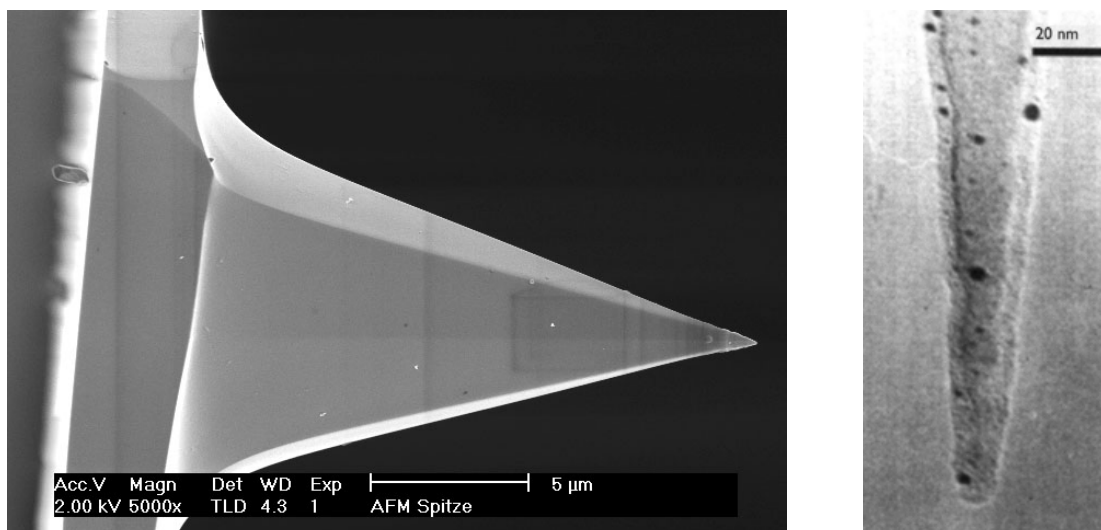


Abb. 31: Links: REM-Aufnahme einer AFM-Spitze mit Cantilever; Rechts: TEM-Aufnahme der Spitze.^[132]

Das Messprinzip beruht auf der Kraftmessung zwischen der Prüfspitze und der Oberfläche. Abb. 32 zeigt schematisch das Messprinzip der Rasterkraftmikroskopie.

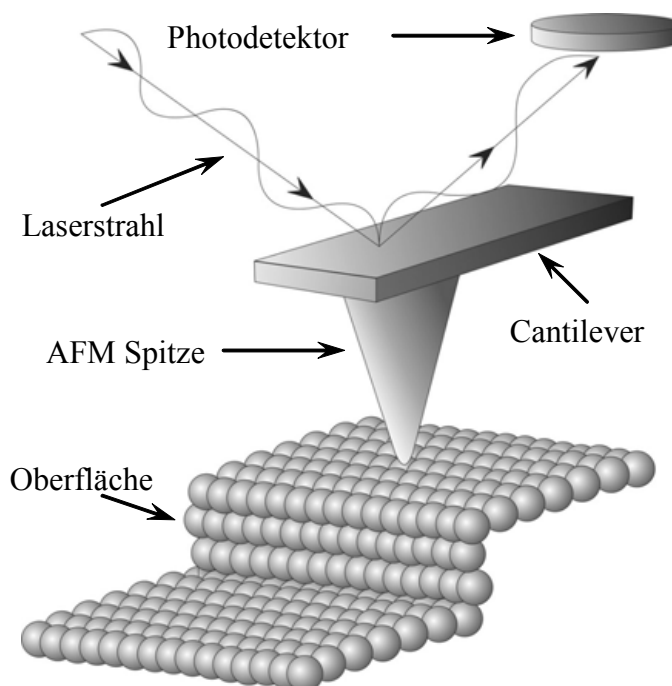


Abb. 32: Schematische Darstellung des Messprinzips beim AFM.

Das Messverfahren kann in statisches und dynamisches AFM unterteilt werden.^[133] Bei beiden Verfahren wird die Probe auf einem Probenhalter fixiert. Piezokristalle erlauben es, den Probenhalter in x-, y- und z-Richtung zu bewegen.

Es erfolgt eine zeilenweise Abrasterung der Oberfläche. Eine Kontroll- und Messeinheit steuert sowohl den Rastervorgang als auch die Annäherung der Probe zur Spitze in z-Richtung.

Beim statischen AFM tritt die Prüfspitze in direkten Kontakt mit der Probe. Dieses Prinzip wird auch als „Contact Mode“ bezeichnet. Während des Rastervorganges wird die Spitze je nach Topographie der Probe mehr oder weniger stark verbogen. Der auf dem Cantilever positionierte Laser wird unterschiedlich stark abgelenkt, bevor er auf den Detektor trifft. Diese Unterschiede lassen sich computerunterstützt in eine visuelle Darstellung der Oberfläche umrechnen. Der Nachteil dieses Messverfahren liegt in dem direkten Kontakt zwischen Spitze und Oberfläche. Mechanische Veränderungen des Probenmaterials sowie der Spitzengeometrie sind nicht auszuschließen.

Das dynamische AFM beruht auf einer kontaktfreien Messtechnik. Sie wird auch als „Non Contact Mode“ oder „Tapping Mode“ bezeichnet. In diesem Fall wird der Cantilever zusammen mit der Spitze in Schwingungen versetzt. Schwingungsfrequenz und -amplitude werden durch unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze ständig verändert, welche analog zum „Contact Mode“ detektiert werden. Die Probe wird hierbei mechanisch nicht beansprucht und kann zerstörungsfrei in ausreichender Auflösung abgebildet werden.

Das Raster-Kraftmikroskop kann unter Verwendung einer leitfähigen Prüfspitze in Verbindung mit leitfähigen Proben auch als Raster-Tunnelmikroskop (engl.: **Scanning Tunneling Microscope, STM**) verwendet werden. Hierbei wird zwischen Probe und Spitze eine Spannung angelegt. Unterschiedliche Leitfähigkeiten des Probenmaterials führen zu unterschiedlichen Stromstärken zwischen Prüfspitze und Probe. Diese Stromdifferenzen lassen sich in ein Topographiebild der Oberfläche umrechnen. Atomare Auflösungen sind mit dieser Technik möglich.

Aus den vorgestellten Mikroskopietechniken lässt sich für jede denkbare Probenform im Nanometerbereich zumindest eine Methode herausfinden, um die Größe oder Anordnung der eingesetzten Nanopartikel nachzuweisen. Oftmals gelingt eine zufriedenstellende Charakterisierung erst durch eine Kombination von mehreren Methoden.

2.7 Elektrische Charakterisierung

Elektrische Eigenschaften von Schichtsystemen können in horizontaler und vertikaler Richtung in Form von Strom-Spannung-Kennlinien vorgenommen werden.

Während einzelne Goldclusterlagen in horizontaler Richtung untersucht werden können,^[134,135] lassen sich die Multischichtsysteme in vertikaler Richtung elektrisch charakterisieren.

Abb. 33 stellt ein Multischichtsystem mit der durchgeführten Messrichtung dar.

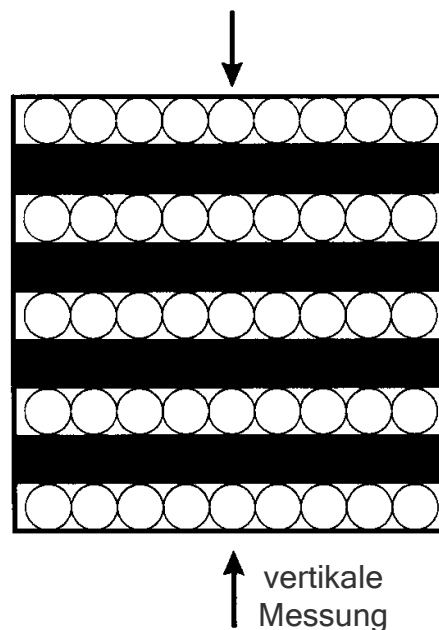


Abb. 33: Schematische Darstellung der Messrichtung im Schichtsystem.

Eventuelle Coulomb-Blockaden im System lassen sich durch den Kennlinienverlauf direkt nachweisen.

2.7.1 Horizontale Charakterisierung

Die horizontale Charakterisierung wurde mit Strom-Spannung-Kennlinien für Goldcluster-Monolagen vorgenommen. Hierbei wurden Spannungsbereiche von ± 2 V, ± 3 V, aber auch von ± 10 V durchlaufen. Das größte Problem stellt die Kontaktierung der Monolagen dar. Separate Monolagen innerhalb des Multischichtsystems sind nicht kontaktierbar. Sie lassen sich nur als einzelne Schichten auf lithografisch hergestellten Elektroden übertragen. Messungen an unbelegten Elektroden werden als Vergleichsmessungen herangezogen.

2.7.2 Vertikale Charakterisierung

Die vertikale Charakterisierung wurde ebenfalls mit Strom-Spannungskennlinien vorgenommen. Die Spannungsbereiche bewegen sich bei wenigen mV und zwischen -1 und +1 V.

Vorausgehende Untersuchungen an Goldcluster-Systemen wurden mit Hilfe der Impedanzspektroskopie durchgeführt. Der spezielle Vorteil dieser Methode liegt darin, auch Korngrenzen innerhalb einer Probe genauer untersuchen zu können. Anhand der Ergebnisse konnten anschauliche Modelle für den Stromtransport in 3D-Systemen erstellt werden.

Das Prinzip der Impedanzspektroskopie beruht auf der gezielten Störung von Materie in einem elektrischen Wechselfeld und anschließender Aufzeichnung und Analyse des Antwortsignals. Dabei können konduktive Prozesse (Ladungstransportkomponenten) und dielektrische Prozesse (Ladungsverschiebungskomponenten) erfasst und ihr frequenzabhängiges Verhalten aufgezeichnet werden. Es wird so der Wechselstrom-Widerstand (Impedanz) und die Wechselstrom-Dielektrizitätszahl (komplexe dielektrische Permittivität) ermittelt.^[136,137]

Das Antwortsignal ist relativ komplex, denn die erhaltenen Informationen zeigen zunächst einen makroskopischen „overall“-Charakter. Die Eigenschaften des Gesamtsystems werden durch eine Anzahl miteinander gekoppelter mikroskopischer Prozesse, die jeweils mit verschiedenen Relaxationszeiten ablaufen, bestimmt. Erst die Entwicklung und Anwendung geeigneter Modellvorstellungen lassen eine mikroskopische Interpretation zu. Eine anerkannte Methode ist die modellhafte Anpassung der untersuchten Systeme an elektrische Schaltbilder. Durch die Wahl geeigneter Schaltelemente wird versucht, Schaltkreise zu entwickeln, die im Idealfall dasselbe Wechselstromverhalten zeigen wie das untersuchte System.

Abb. 34, S. 42 zeigt ein Ersatzschaltbild mit dem dazugehörigen Argand-Diagramm für einen Goldcluster.^[41]

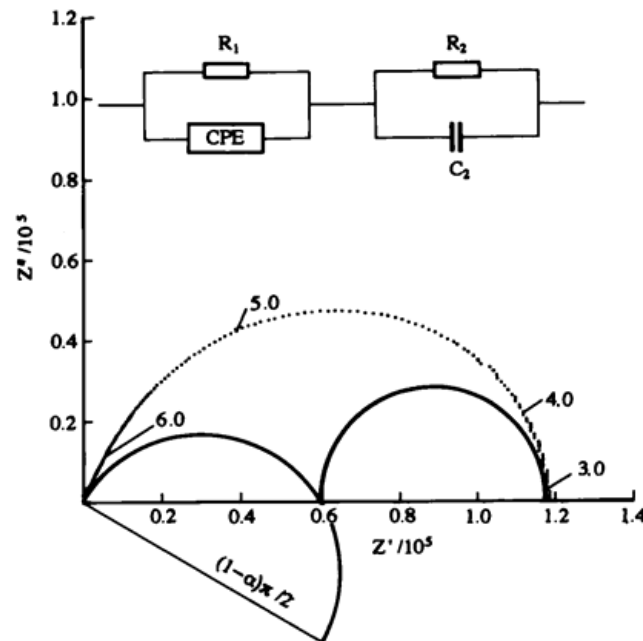


Abb. 34: Darstellung eines Ersatzschaltbildes für einen Goldcluster mit resultierendem Argand-Diagramm.

Zu den Ohm'schen Widerständen und Kapazitäten findet häufig ein zusätzliches Schaltelement, das „Constant Phase Element“ (CPE) Anwendung. Es handelt sich dabei um eine rein empirisch mathematische Impedanzfunktion, die den Unterschied zwischen dem realen System und den realen Schaltelementen ausgleicht.

Werden aus der Impedanzspektroskopie Leitfähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt und in einem Arrheniusdiagramm aufgetragen, so lässt sich hieraus die Aktivierungsenergie aus der Steigung des Arrhenius-Plots bestimmen.

$$\sigma T = A \cdot e^{\left(\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (9)$$

Durch Logarithmieren erhält man eine Geradengleichung:

$$\ln(\sigma T) = -\frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(A) \quad (10)$$

σ = Leitfähigkeit; T = Temperatur; A = präexponentieller Faktor
 R = allgemeine Gaskonstante; E_A = Aktivierungsenergie

Für dreidimensionale Anordnungen von Goldclustern mit unterschiedlichen Cluster-Cluster Abständen sind auf diese Weise Aktivierungsenergien bestimmt worden. Das Diagramm in Abb. 35 zeigt eine Übersicht der Ergebnisse.^[103]

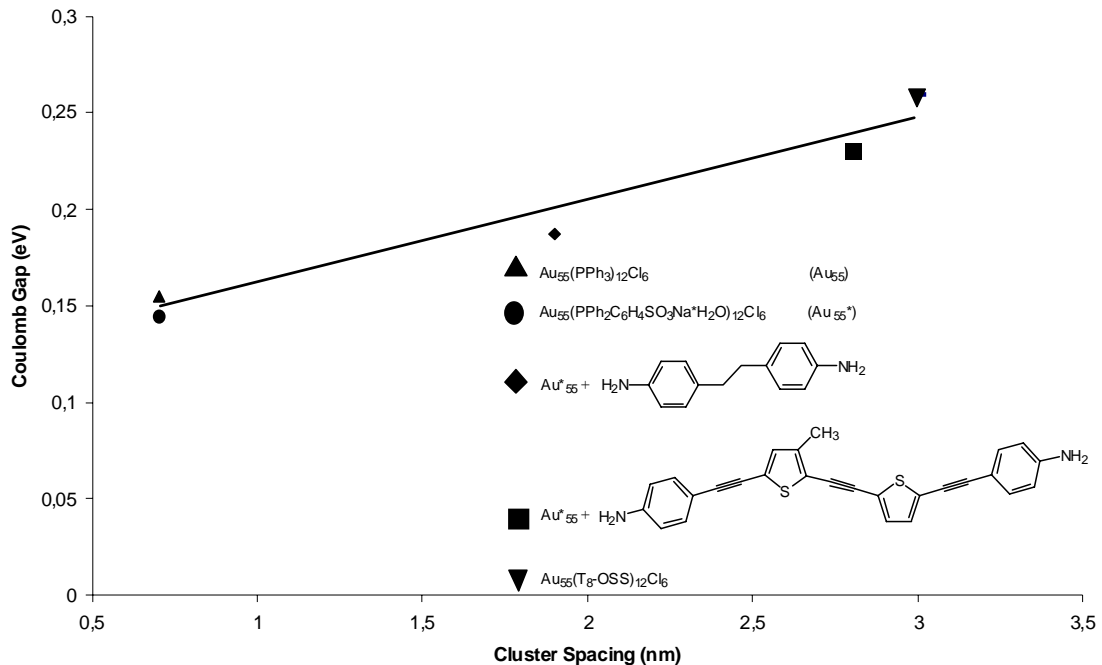


Abb. 35: Darstellung der Aktivierungsenergien des Tunnelprozesses in Abhängigkeit vom Cluster-Cluster Abstand.

Es zeigt sich, dass die nötige Aktivierungsenergie für den Tunnelprozess zweier nicht kovalent verknüpfter Cluster lediglich vom Abstand der beiden abhängt und nicht von der Art der Spacer-Moleküle.

Untersuchungen des elektrischen Verhaltens eines Multischichtsystems aus dünnen Goldcluster-Filmen und SiO_x -Zwischenschichten wurden anhand von Kapazitäts- und Polarisierbarkeits-Messungen durchgeführt.^[112] Es hat sich herausgestellt, dass Schichtsysteme mit Goldcluster-Filmen höhere Kapazitäten und Polarisierbarkeiten besitzen als Vergleichsproben ohne Goldcluster-Filme. Dieser Effekt wird mit der Ausbildung von Dipolen innerhalb der ungeordneten Goldcluster-Schicht interpretiert. Diese zusätzlichen Dipole dominieren darüber hinaus den Stromtransport innerhalb eines derartigen Systems. Ein eventuell vorliegender Tunneleffekt wird überlagert und ist somit nicht mehr messbar. Abb. 36, S. 44 veranschaulicht diese Effekte.

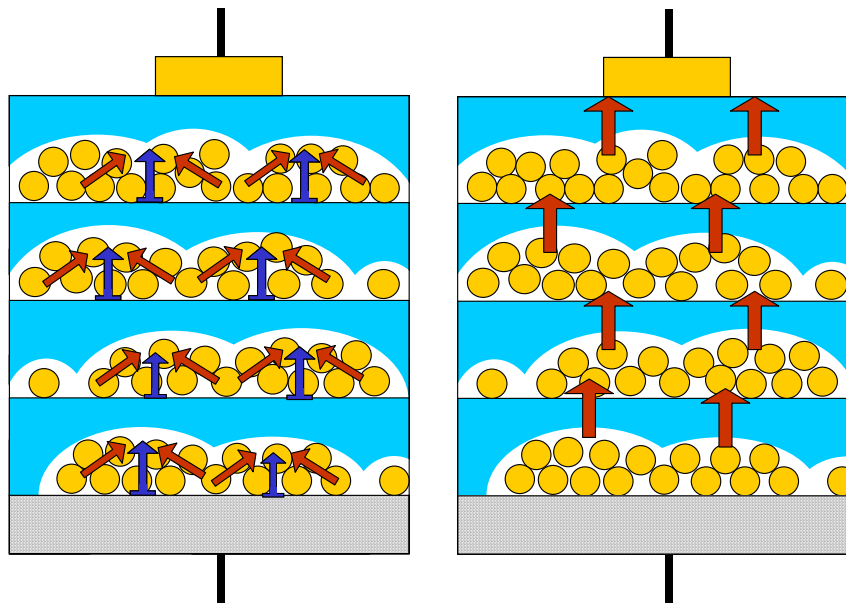


Abb. 36: Schematische Darstellung der Ausbildung von Dipolen (links) innerhalb und der resultierende Stromtransport (rechts) zwischen den Goldcluster-Schichten.

Ein Multischichtsystem aus geordneten Goldcluster-Monolagen mit isolierenden Zwischenschichten wäre eine perfekte Anordnung, die Einflüsse der zufälligen Dipole auf den Stromfluss innerhalb der Proben zu eliminieren. Die stufenlos einstellbare Dicke der SiO_x -Zwischenschichten bietet zudem die Möglichkeit, eine maximal erreichbare Tunnelentfernung zu bestimmen.

2.8 Mögliche Anwendungen

Schichtsysteme aus Elektronen speichernden und isolierenden Schichten im Nanometermaßstab haben ihren Platz in der Halbleiterindustrie als „Floating-Gate“-Transistoren gefunden (Abb. 37).^[138,139]

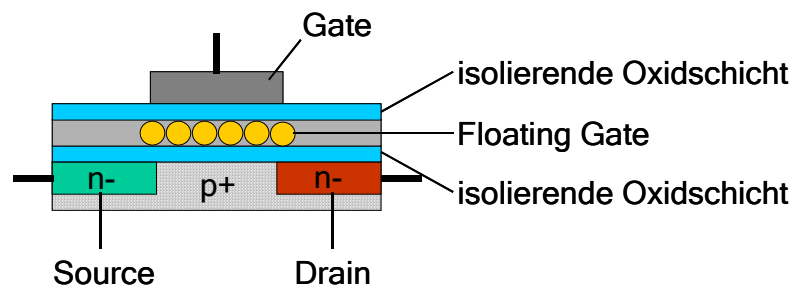


Abb. 37: Schematische Darstellung eines Floating-Gate-Transistors.

Die Elektronen speichernde Schicht ist von den restlichen leitenden Teilen des Bauelementes elektrisch völlig isoliert und für den Namen Floating-Gate (Schwebe-Gate) verantwortlich. Ladungen werden über Tunnelprozesse in diese Schicht transferiert und können dort über mehrere Jahre gespeichert werden. Diese Fähigkeit ermöglicht den Einsatz dieser Bauelemente als stromlose Speichermedien, z.B. als USB-Speicherstick.

Das Floating-Gate kann aus einer wenige Nanometer dicken, kompakten Schicht oder aus Nanopartikeln bestehen. Hierfür werden bereits Silizium-,^[140] Kobalt-^[141,142] und Gold-^[143,144] Nanopartikel eingesetzt. Der Goldcluster findet bisher in diesem Bereich noch keine Verwendung, bietet aber durch seine elektrischen Eigenschaften ein hohes Potenzial, in der Elektrotechnik eingesetzt zu werden.

3 Diskussion der Ergebnisse

3.1 Darstellung der Siliziumoxid-Zwischenschicht

Das Verfahren zur Erzeugung der Zwischenschichten ist in Kap. 2.5.2.2, S. 28 und in Kap. 6.3, S. 97 beschrieben. Mit diesem Verfahren lassen sich geschlossene Schichten verschiedener Schichtdicke im Bereich von 3 nm bis 1 μm erzeugen.

Um Informationen über die Schichtdicke geschlossener Schichten mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie sammeln zu können, muss künstlich eine Fehlstelle in die Schicht eingebracht werden, die bis zum Substrat herunterreicht. Dieses wäre mechanisch möglich, birgt jedoch die Gefahr, das Substrat zu zerkratzen und die Höhenbestimmung zu verfälschen. In dieser Arbeit wurde mit einem Textmarker eine Linie über das Substrat gezogen und nach der Beschichtung mit Ethanol gelöst. Die Schicht bricht scharfkantig ab, und die Schichtdicke ist einwandfrei zu bestimmen.

Das AFM-Bild in Abb. 38 zeigt das Ergebnis eines Versuchs, eine 1 nm dünne SiO_x -Schicht zu erzeugen. Die Beschichtungsdauer beträgt ca. eine Sekunde.

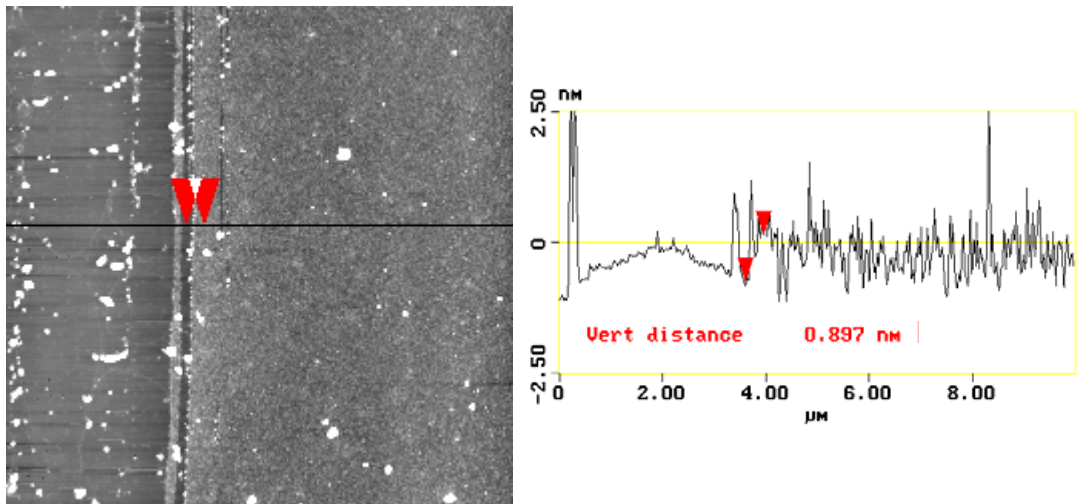


Abb. 38: AFM-Aufnahme einer 1 nm dicken SiO_x -Schicht mit dem dazugehörigen Höhenprofil.

Auf der rechten Hälfte des Bildes ist das abgeschiedene SiO_x zu sehen. Aus dem Höhenprofil ist deutlich zu erkennen, dass die Schicht nicht geschlossen vorliegt. Sie kann folglich nicht als Trennschicht zwischen zwei Monolagen eingesetzt werden, zeigt aber aufgrund der gleichmäßigen Verteilung über die Substratoberfläche bereits den Ansatz zur Ausbildung einer homogenen Schicht.

Die linke Seite der AFM-Aufnahme zeigt weitestgehend den unbelegten Wafer mit mehreren Bruchstücken der abgelösten SiO_x-Schicht. Die Schichtdicke lässt sich unmittelbar an dem Höhenprofil anhand der Stufen zwischen dem unbeschichteten und dem beschichteten Bereich ablesen.

Eine Verlängerung der Beschichtungszeit führt zu einer Erhöhung der Schichtdicke. Wird das Substrat über eine Dauer von drei Sekunden beschichtet, werden 5 nm dicke Schichten erzeugt. Bei dieser Schichtdicke erhält man transparente SiO_x-Schichten, die homogen und vollständig geschlossen das Substrat abdecken. Abb. 39 zeigt die AFM-Messung zu diesem Versuch.

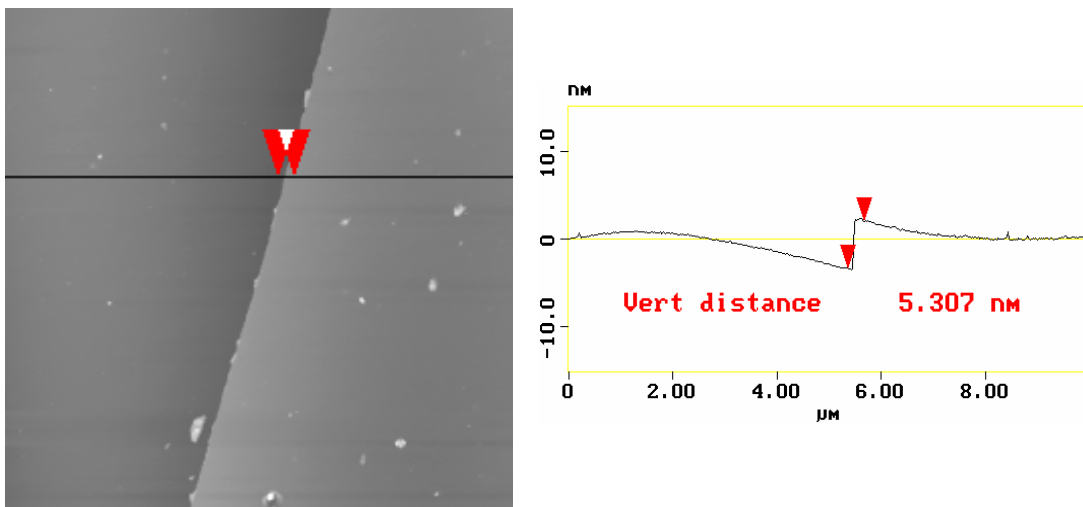


Abb. 39: Schichtdickenbestimmung per AFM bei einer Beschichtungszeit von drei Sekunden.

Die Oberflächenstruktur des Substrates wird durch den Beschichtungsprozess nur geringfügig verändert. In Abb. 40, S.48 wird dieses durch einen Vergleich der Oberflächenrauheit eines unbelegten Siliziumwafers (oben) mit der eines beschichteten (unten) bewiesen. Die mittlere Rauheit bei beiden Oberflächen beträgt ca. 0,1 nm.

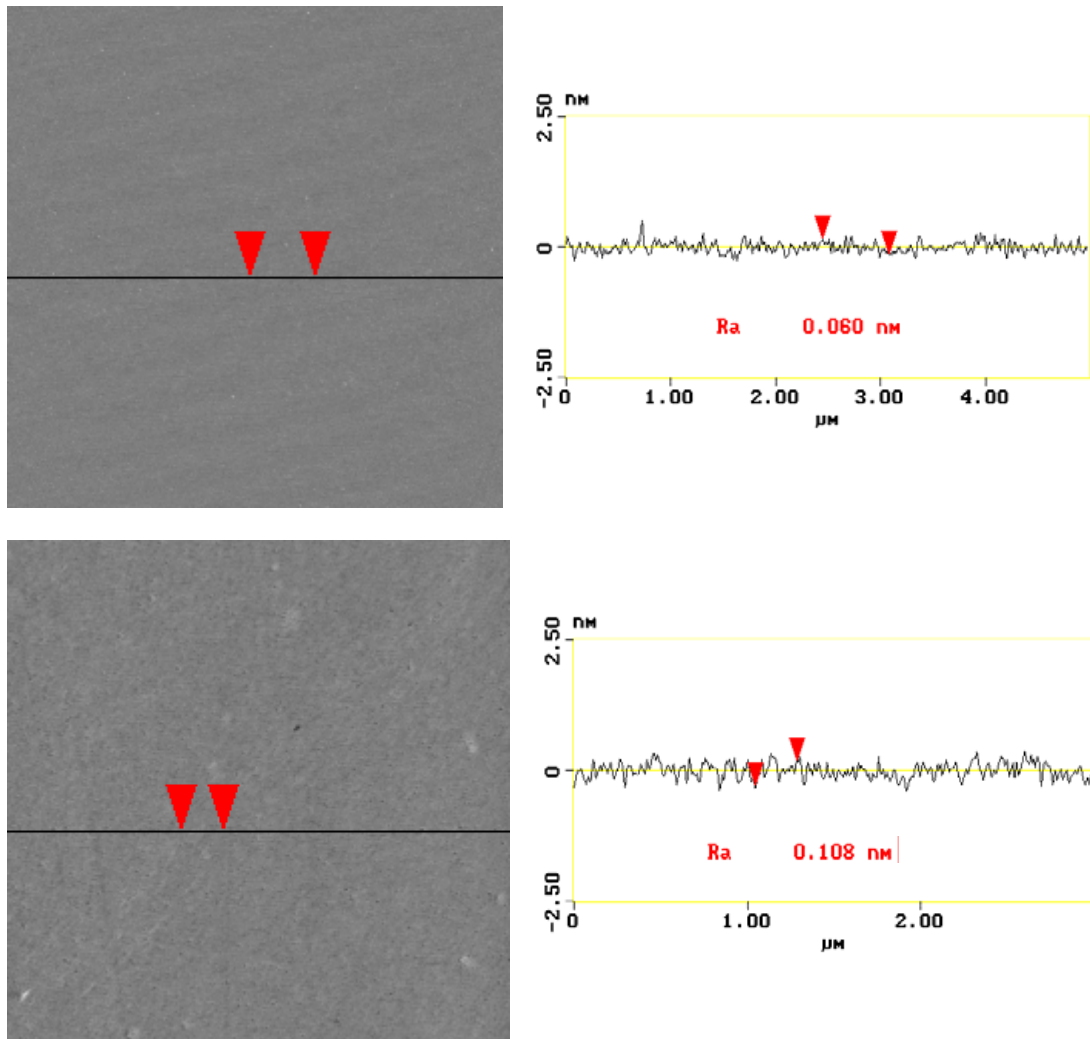


Abb. 40: AFM-Aufnahme eines unbelegten Siliziumwafers (oben) und eines beschichteten Siliziumwafers (unten).

Die verfahrenstypische Erwärmung der Probe im Rezipienten während des Beschichtungsprozesses steigt nicht über gemessene 35°C und liegt damit weit unter der Zersetzungstemperatur des Goldclusters von 60°C.

Die Ergebnisse zeigen, dass mit Hilfe des anodischen Vakuumlichtbogens SiO_x-Schichten darstellbar sind, die sehr gut als Zwischenschichten zum Aufbau eines Multischichtsystems mit Goldclustern geeignet sind.

3.2 Darstellung der Goldcluster-Monolagen

An die Qualität der Monolagen werden ganz ähnliche Anforderungen wie an die Siliziumoxid-Zwischenschichten gestellt, damit sie zum Aufbau des Multischichtsystems eingesetzt werden können. Idealerweise sollen die Goldcluster eine geordnete Monolage über die gesamte Substratoberfläche ausbilden, ohne größere dreidimensionale Agglomerate auszubilden, die die elektrischen Messungen beeinträchtigen würden. Die Langmuir-Blodgett(LB)-Technik und das Spincoating sind auf die Eignung zur Erzeugung von Monolagen untersucht worden.

3.2.1 LB-Technik

Die für diese Arbeit untersuchten Goldcluster-Monolagen wurden mittels eines kommerziell erworbenen Langmuir-Blodgett Trogs (NIMA, Typ 611) erzeugt (Abb. 41).

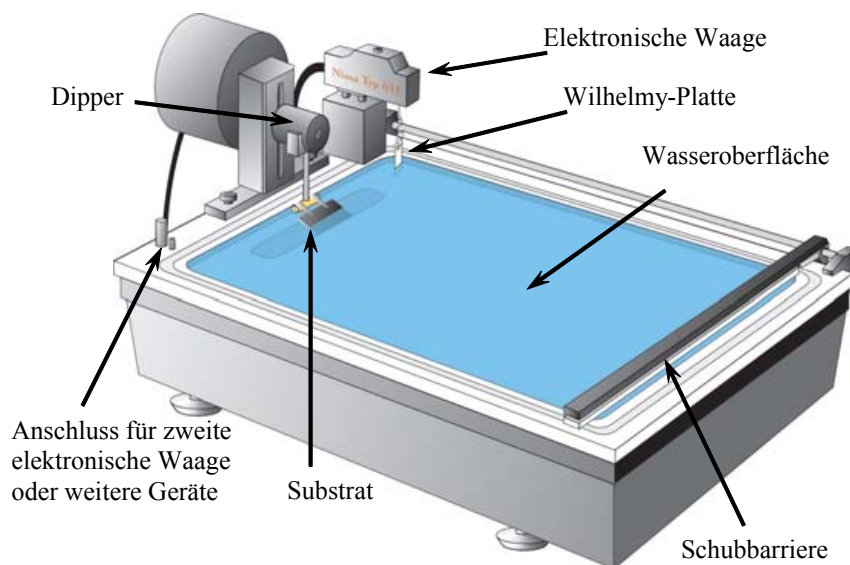


Abb. 41: Prinzipieller Aufbau des LB-Trogs.^[145]

Das Hauptbauteil der Apparatur ist der Trog. Er wird mit bidestilliertem Wasser befüllt, das als Subphase zur Ausbildung der Monolagen dient. Am „Fußende“ des Gerätes befindet sich eine Schubbarriere, mit der das zuvor gespreitete Material komprimiert werden kann. Ihr gegenüber ist eine Hebeeinrichtung (Dipper) mit dem Substrathalter eingebaut. Der Dipper ermöglicht ein Ein- bzw. Auftauchen des Substrates durch die komprimierte Monoschicht mit gleich bleibender Geschwindigkeit. Mit Hilfe eines extra angefertigten Scharniers am Sub-

strahalter lässt sich jeder beliebige Winkel zwischen Substrat und Wasseroberfläche einstellen. Die neben dem Dipper platzierte elektronische Waage registriert kleinste Veränderungen der Oberflächenspannung bei dem Komprimierungsprozess und ermöglicht die Aufnahme einer π/A -Isotherme, die das Verhältnis von Oberflächendruck (π) zu mittlerem Platzbedarf eines einzelnen Moleküls oder Clusters (A) wiedergibt. Aus dieser Isotherme lassen sich nicht nur Phasenübergänge während der Kompression erkennen, sondern auch die Teilchengröße am Ende der Kompression bestimmen.

Abb. 42 zeigt schematisch eine π/A -Isotherme mit den verschiedenen Phasenübergängen für die Ausbildung einer geordneten Monolage aus Nanopartikeln.

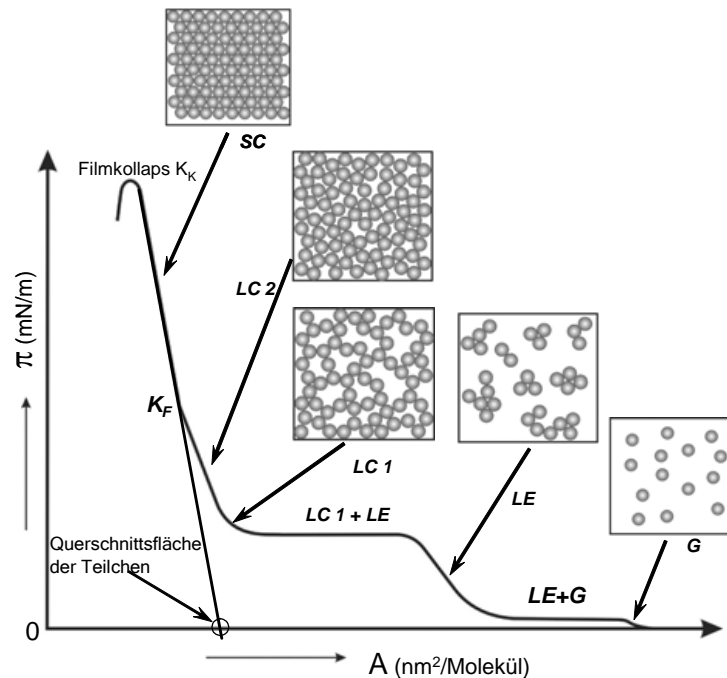


Abb. 42: Schematischer Verlauf einer π/A -Isotherme mit mehreren Phasenübergängen.^[145]

Vor der Spreitung der zu untersuchenden Substanz wird eine Kalibrierung der Waage vorgenommen, so dass der Oberflächendruck der Subphase 0 mN/m beträgt. Nach der Spreitung liegen die Partikel einzeln voneinander separiert auf der Oberfläche vor. Der dabei ausgeübte Druck ist vernachlässigbar klein. Diese Phase wird „zweidimensionaler Gaszustand“ (G) genannt.

Im Verlauf der Kompression wird der Abstand zwischen den Teilchen geringer. Sie beginnen kleinere Agglomerate auszubilden. In diesem Übergangsbereich koexistieren der gasanaloge Zustand und die „flüssig-expandierte Phase“ (LE). In diesem Abschnitt nimmt der Oberflächendruck nicht weiter zu, da die Druck-

steigerung durch das Kristallwachstum kompensiert wird. In der Isotherme spiegelt sich dieser Prozess als Plateau wieder. Sobald keine separaten Teilchen mehr auf der Subphase vorliegen, wird die nun reine flüssig-expandierte Phase weiter komprimiert. Der Oberflächendruck steigt erneut an, bis sich die kleineren Agglomerate soweit angenähert haben, bis sie eine weitere heterogene Phase ausbilden. In dieser Phase werden die kleineren Agglomerate zu einer netzartigen Struktur verknüpft. Diese Mischung aus „flüssig-expandierter“ und „flüssig-kondensierter“ (LC1) Phase ist in der Isotherme wiederum als Plateau zu erkennen. Am Ende des Plateaus sind alle Agglomerate miteinander vernetzt.

Die Steigerung des Oberflächendruckes ist das Resultat der Verdichtung des Netzwerkes infolge weiterer Kompression. Sobald alle Lücken des Netzwerkes genutzt wurden, ist ein Knickpunkt in der Isotherme (K_F) zu erkennen. K_F stellt den Anfang der sogenannten „fest-kondensierten“ Phase (SC) dar. In diesem Abschnitt werden die Teilchen zu einem zweidimensionalen Kristallausschnitt umorganisiert. Sie liegen als dichteste Kugelpackung vor, was einen linearen Anstieg der Isotherme zur Folge hat. Durch Extrapolation dieses Teils der Isotherme auf einen Wert für $\pi = 0$ mN/m kann der durchschnittliche Platzbedarf eines Partikels und somit der mittlere Durchmesser der eingesetzten Nanopartikel ermittelt werden.

Bei einer Überkompression der Schicht wird ein Filmkollaps (K_K) erzeugt. Durch den übermäßigen Druck werden einzelne Partikel aus der Monolage nach oben hinausgeschoben. Sie türmen sich zu einer Falte auf, die letztendlich unter Ausbildung einer Multischicht zusammenfällt. Das führt zu einer Entspannung des restlichen Films, was sich in der Isotherme durch einen rapiden Abfall des Oberflächendruckes bemerkbar macht.

Für die Ausbildung einer Goldcluster-Monolage wird folgender Mechanismus angenommen (Abb. 43).

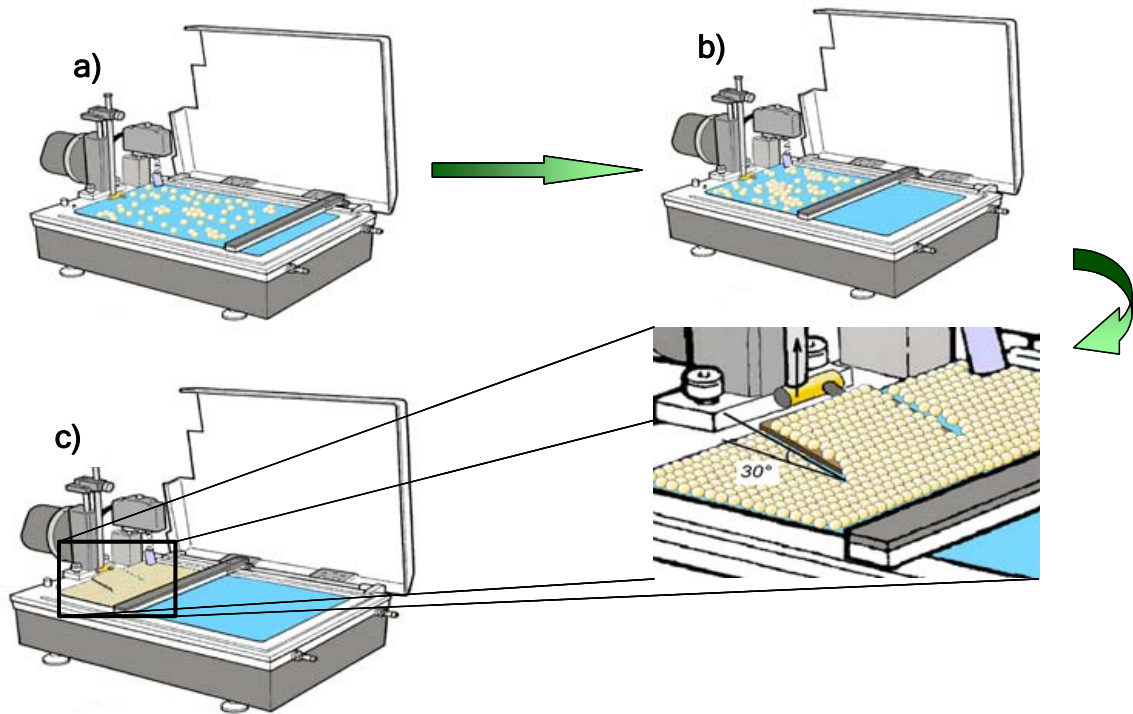


Abb. 43: Schematisch dargestellter Mechanismus zur Ausbildung einer geordneten Goldcluster-Monolage.

Wenn mittels einer Spritze eine Lösung der Goldcluster in Dichlormethan auf die Wasseroberfläche getropft wird, spreitet sie augenblicklich auf der Subphase. In diesem Stadium des Versuchs befinden sich einzelne Cluster auf der Oberfläche (a), die sich allerdings mit zunehmender Verdunstung des Lösungsmittels zu größeren Inseln zusammenschließen.

Mit Hilfe der Schubbarriere werden diese Inseln oder noch vereinzelt vorliegende Goldcluster zu einer immer dichter werdenden Monolage komprimiert (b).

Schlussendlich bildet sich eine geschlossene Monolage mit hexagonal dichtest gepackter Goldclusteranordnung aus (c), die sich auf Substrate wie Glimmer, Glas, Siliziumwafer oder kohlenstoffbeschichtete Kupfernetze (TEM-Grids) übertragen lassen.

Anhand von TEM-Untersuchungen wurden bereits die postulierten Goldcluster-Inseln nachgewiesen.^[40] Abb. 44, S. 53 zeigt eine solche Zusammenlagerung von Goldclustern unmittelbar nach der Spreitung auf einer Wasseroberfläche. In diesen Inseln ordnen sich die Cluster hexagonal dichtest gepackt an.

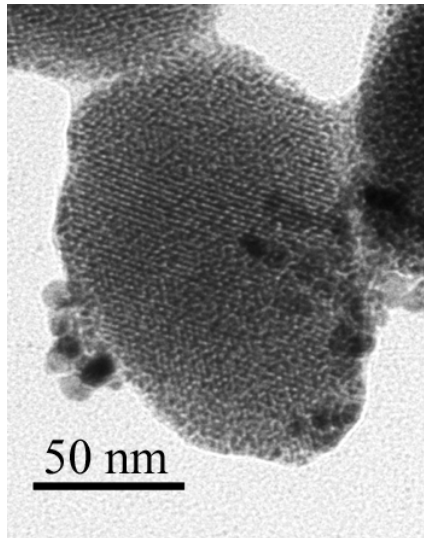


Abb. 44: TEM-Aufnahme einer Goldcluster-Insel.

Um eine Vorstellung von der Clusteranordnung nach der Kompression zu erhalten, wurde ein Transfer des Materials auf ein TEM-Grid bei einem Oberflächen- $\pi = 20$ mN/m durchgeführt. Abb. 45 zeigt einen relativ dicht gepackten, jedoch ungeordneten Goldcluster-Film (links). Der Versuch, den Cluster-Film weiter zu komprimieren und somit eine Ordnung zu erzwingen, führt zu einem Kollaps der Monolage. Wie zuvor beschrieben, bilden sich Überlagerungen der Schichten aus, wie sie in der Abb. 45 (rechts) verdeutlicht sind.

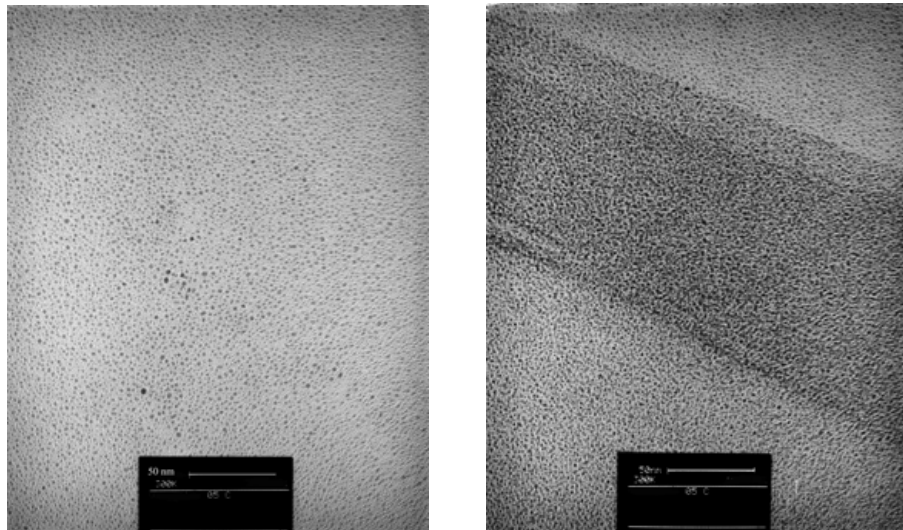


Abb. 45: TEM-Aufnahme eines Goldcluster-Films; links: nach der Kompression; rechts: bei Überkompression.

Die Schichtüberlagerung ist in dem TEM-Bild als dunkler Bereich zu erkennen. Er erstreckt sich über die gesamte Aufnahme von links oben nach rechts unten. Die helleren Abschnitte unter- und oberhalb der Schichtüberlagerung zeigen die ursprüngliche Monolage. Aufgrund der starken Wechselwirkungen untereinander bilden die Goldcluster einen stabilen und unflexiblen Film aus. Selbst im Falle einer Expansion lassen sie sich nicht zu einer Monolage reorganisieren. Der Prozess ist irreversibel.

Mit Hilfe von AFM-Messungen lassen sich die Goldcluster-Monolagen großräumig und in der Schichtdicke detailliert untersuchen. Zu diesem Zweck wurden sie auf Siliziumwafer übertragen. Siliziumwafer eignen sich wegen ihrer sehr geringen Rauheit (Abb. 40, S. 48) für die Versuche. Zudem verfügen sie über die für den Filmtransfer nötige Hydrophilie. Nur bei hydrophilen Proben bildet die Wasseroberfläche während der Auftauchphase der Probe an der Kontaktstelle einen Meniskus aus. Dieser muss einen geringen Kontaktwinkel auf der Substratoberfläche besitzen, damit die Oberfläche des Substrates vollständig benetzt werden kann. Auf diese Weise kann die ausgebildete Monolage ohne zusätzliche Defekte übertragen werden.

Des Weiteren lassen sich mittels der Rasterkraftmikroskopie wesentliche Informationen bezüglich der Dynamik der Schichtbildung sammeln.^[146] Dazu wurde in verschiedenen Kompressionsphasen die gebildete Schicht auf einen $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ großen Siliziumwafer transferiert. Die Oberflächendrücke π betragen 1, 6, 11 und 20 mN/m.

Die Abb. 46, S. 55 zeigt bereits zu Beginn der Kompression ($\pi = 1 \text{ mN/m}$) Goldcluster-Inseln verschiedener Größe. Separate Goldcluster hingegen können nicht nachgewiesen werden. An den Kontaktstellen verschiedener Inseln sind Risse zu sehen, die auf die Stabilität und die Unflexibilität der Inseln hinweisen. Die Goldcluster müssen demnach innerhalb der Inseln starke Wechselwirkungen untereinander ausüben. Höchstwahrscheinlich bilden sich diese Inseln direkt nach der Spreitung, spätestens jedoch mit zunehmender Verdunstung des Lösungsmittels. Die gemessene Höhe der Inseln von 2,3 nm entspricht sehr gut dem Durchmesser eines Goldclusters (2,1 nm).

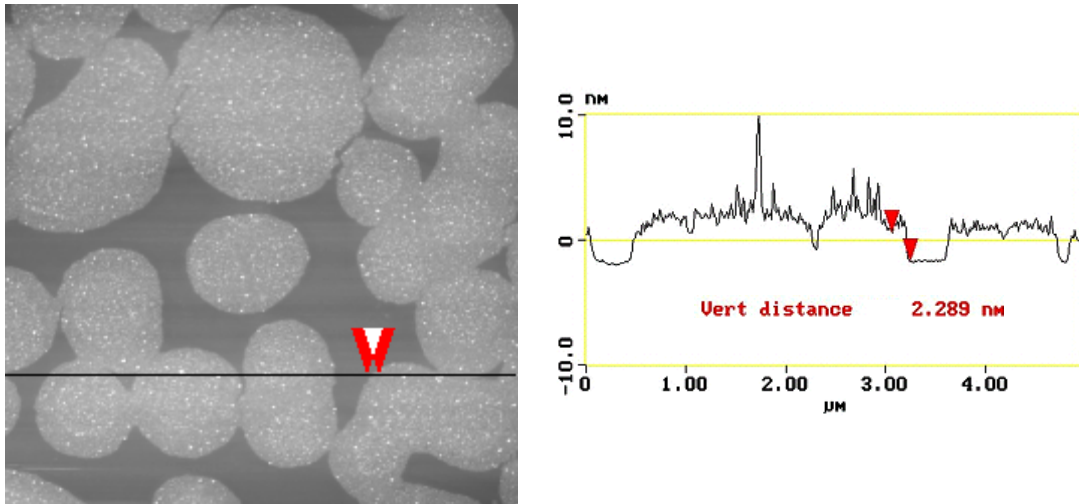


Abb. 46: AFM-Aufnahme einer Goldcluster-Monolage zu Beginn der Kompressionsphase ($\pi = 1 \text{ mN/m}$).

Werden diese Inseln bis zu einem Oberflächendruck von 6 mN/m verdichtet, geht die Inselstruktur verloren (Abb. 47, S. 56; oben). Die Goldcluster werden zu einer homogenen Schicht vernetzt, die schon weitestgehend geschlossen ist. Nur noch vereinzelt Löcher sind in der AFM-Aufnahme als dunkle Bereiche zu erkennen. Sie sind ein deutliches Indiz dafür, dass die Schicht noch nicht maximal komprimiert ist. Bei einem Oberflächendruck von 11 mN/m (Abb. 47, S. 56; unten) sind nur noch sehr kleine Löcher in der Schicht mit dem AFM zu registrieren. Die weitere Komprimierung hat eindeutig zu einer Verdichtung der Clusterschicht geführt. Die durch die Vernetzung der Inseln entstandenen Hohlräume sind bereits weitestgehend ausgenutzt worden. Anhand der letzten Löcher in der Schicht wird eine Höhenbestimmung vorgenommen. Die Messung von $2,4 \text{ nm}$ und die unveränderte Homogenität der Oberfläche lassen nach wie vor auf eine Monolage schließen.

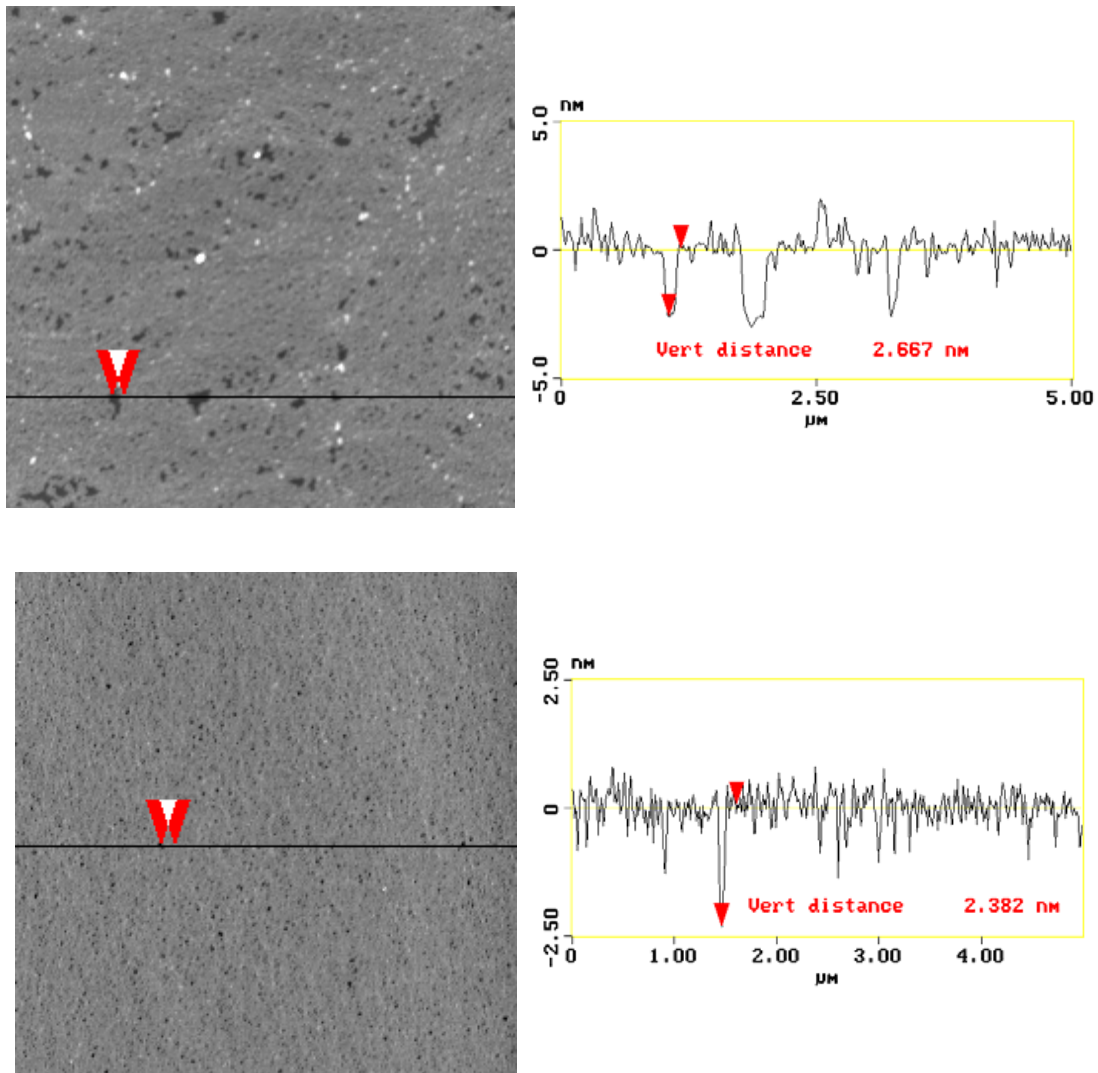


Abb. 47: AFM-Aufnahme einer Goldcluster-Monolage bei einem Oberflächendruck von $\pi = 6$ mN/m (oben) und $\pi = 11$ mN/m (unten).

Bei einem Oberflächendruck von $\pi = 20$ mN/m liegt eine dicht gepackte Monolage vor. Abb. 48, S. 57 zeigt die Homogenität der gebildeten Schicht. Es sind weder größere Löcher noch Falten zu erkennen, die auf eine Überkompression hindeuten würden. Ein vergrößerter Ausschnitt der Probe auf der rechten Seite der Abbildung ermöglicht eine Höhenbestimmung der Schicht. Gemessene 2,3 nm bestätigen eine Goldcluster-Monolage.

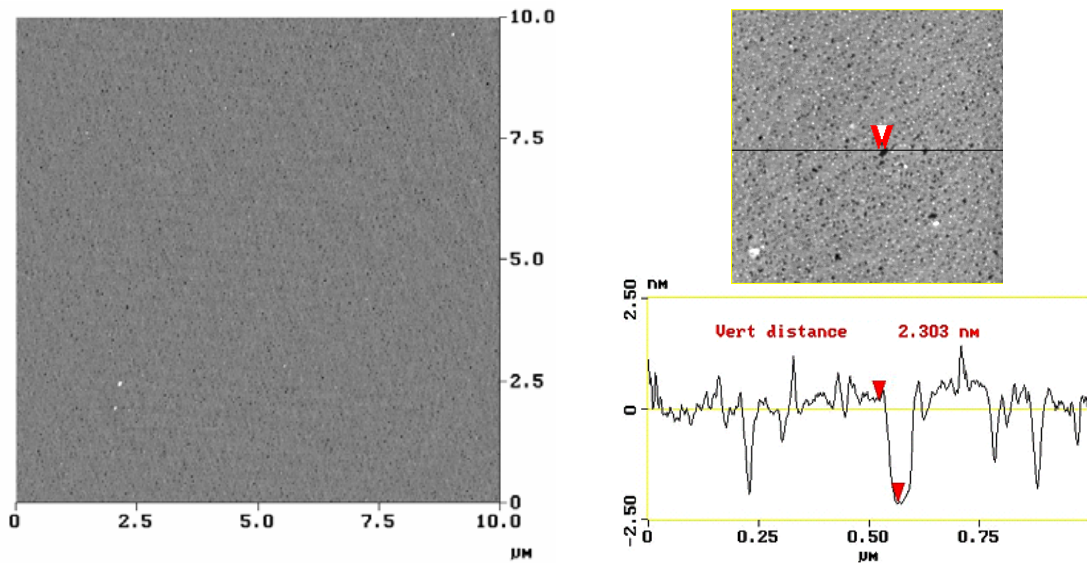


Abb. 48: AFM-Aufnahme einer geschlossenen Goldcluster-Monolage bei einem Oberflächendruck von $\pi = 20 \text{ mN/m}$.

Mit Hilfe der LB-Technik lassen sich homogene Goldcluster-Monolagen defektfrei und großflächig auf Siliziumwafer übertragen. Damit ist es gelungen, einen wesentlichen Baustein für den Aufbau des angestrebten Multischichtsystems zu schaffen.

Zur Charakterisierung der Vorgänge während der Bildungsphase der Goldcluster-Monolage auf der Wasseroberfläche wurde eine π/A -Isotherme während der Komprimierung aufgenommen. Abb. 49, S. 58 zeigt einen typischen Verlauf der Isotherme für die Formierung einer dicht gepackten Goldcluster-Monolage.

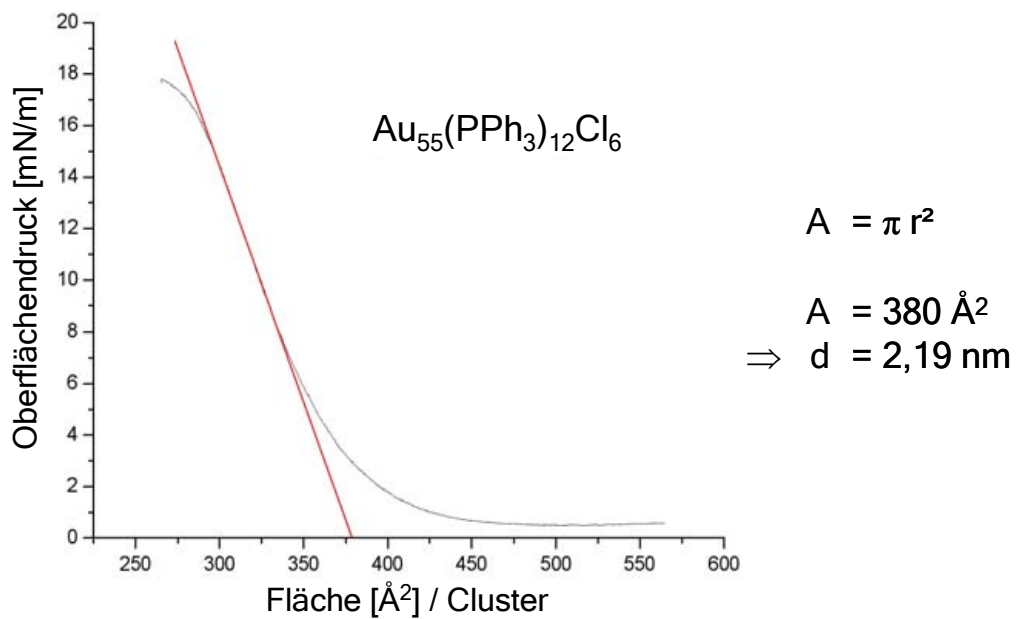


Abb. 49: π/A -Isotherme von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$; Temperatur: 20°C , Kompressionsgeschwindigkeit: $10 \text{ cm}^2/\text{min}$.

Zu Beginn der Kompression ist ein Plateau zu erkennen, welches nahezu einen Oberflächendruck von 0 mN/m aufweist. Das entspricht dem Stadium einzelner ausgebildeter Inseln, die im weiteren Verlauf der Kompression zwar weiter aufeinander zugeschoben werden, sich aber noch nicht berühren. Sobald alle Inseln miteinander vernetzt sind, ist ein Anstieg der Isotherme zu erkennen. In dieser Phase werden die Hohlräume des Netzwerkes zunehmend gefüllt. Bei höheren Oberflächendrücken ($\pi = 8 \text{ mN/m}$) zeigt die Isotherme eine annähernd lineare Steigung. In diesem Bereich ist die Monolage einem festen Zustand zuzuordnen. Unter der Annahme, dass die Monolage geschlossen und dicht gepackt vorliegt, kann durch Extrapolation des linearen Bereiches auf einen Oberflächendruck von 0 mN/m der Platzbedarf eines einzelnen Clusters auf der Oberfläche berechnet werden. Der Platzbedarf entspricht mit $2,2 \text{ nm}$ sehr gut dem theoretischen Durchmesser eines Goldclusters von $2,1 \text{ nm}$.

Durch die Kombination aus Isothermenform, TEM- und AFM-Untersuchungen ist der Bildungsmechanismus der Goldcluster-Monolage mittels der Langmuir-Blodgett-Technik, welcher in Abb. 43, S. 52 postuliert ist, bestätigt worden. Abweichend vom angenommenen Mechanismus der Schichtbildung liegt keine hexagonal dichteste Kugelpackung nach der Kompression, sondern eine dicht gepackte, ungeordnete Monolage vor.

Damit bringen die dargestellten Monolagen die wesentlichen Qualitätsmerkmale in Form von geringer Rauheit und großflächig geschlossener Ausdehnung mit, die für den Aufbau des Multischichtsystems aus Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten notwendig sind.

3.2.2 Spincoating

Das Spincoating ist ein Standardverfahren in der Halbleiterindustrie zur Beschichtung von Wafern mit Polymeren. Auch Nanopartikel lassen sich mit dieser Methode erfolgreich auf glatte Oberflächen aufbringen.^[147,148] Bislang konnten geschlossene Filme aus Goldclustern mit einer Schichtdicke von 5 nm hergestellt werden.^[40] Dazu wurden 50 µL einer Goldclusterlösung in Dichlormethan mit einer Konzentration von $4,3 \cdot 10^{-6}$ mol/L auf das rotierende Substrat getropft. Um dünne Schichten zu erzielen, wurde im Zuge eines Optimierungsverfahrens die gleiche Menge einer Goldclusterlösung in Dichlormethan mit einer Konzentration von $2,8 \cdot 10^{-7}$ mol/L verwendet. Durch eine anfängliche Rotation von 100 U/min wird die Lösung gleichmäßig auf dem Substrat verteilt. Anschließend wird die Rotation auf 4000 U/min innerhalb einer Sekunde beschleunigt. Ein Großteil der Lösung wird von der Oberfläche geschleudert, sodass nur ein dünner Film zurückbleibt. Nach der Verdunstung des Lösungsmittels während der Rotation hat sich letztendlich ein Goldclusterfilm auf dem Substrat abgesetzt. Abb. 50 zeigt den so dargestellten Film.

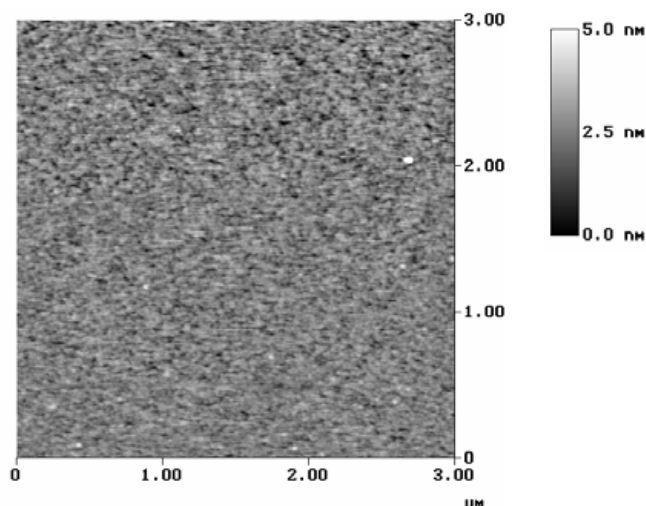


Abb. 50: AFM-Aufnahme eines mittels Spincoating erzeugten Goldclusterfilms.

Die Goldcluster bilden einen homogenen Film auf dem Substrat aus. Der Film zeigt keine größeren Defekte in Form von Löchern oder dreidimensionalen Agglomeraten. Er erstreckt sich großflächig über die Substratoberfläche.

Mit Hilfe der AFM-Spitze lässt sich unter Verwendung geeigneter Parameter eine Fläche auf dem Substrat von dem Goldclusterfilm befreien und so eine Höhenbestimmung durchführen. In Abb. 51 ist das Messfenster dargestellt. An den Seiten ist die Materialanhäufung des zusammengesetzten Goldclusterfilms zu erkennen.

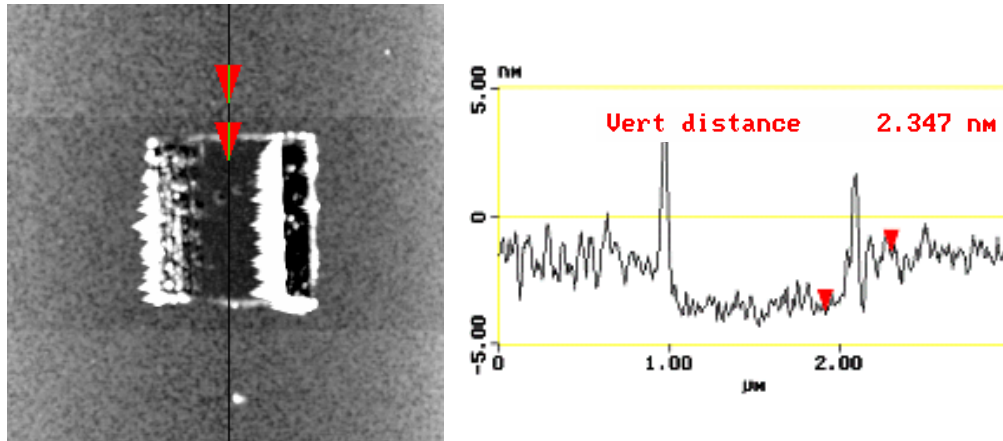


Abb. 51: AFM-Aufnahme des provozierten Defekts in dem Goldclusterfilm; rechts das Höhenprofil.

Die durch Spincoating erzeugte Goldcluster-Schicht ist 2,4 nm dick und entspricht somit einer Monolage. Die Rauheit im Innern des Messfensters ist auf das Substrat zurückzuführen.

Durch das Anpassen der Konzentration der Goldcluster-Lösung an die Parameter für das Spincoating-Verfahren ist es gelungen, Goldcluster-Monolagen zu erzeugen, die alle Qualitätsanforderungen zum Aufbau des Multischichtsystems mitbringen. Sie erstrecken sich großflächig und defektfrei über die Substratoberfläche. Zudem besitzt die Oberfläche der Goldcluster-Schicht eine sehr geringe Rauheit. Mit diesen Eigenschaften ist die mittels Spincoating zugängliche Goldcluster-Monolage für den Aufbau des Multischichtsystems, auch wegen des einfachen Verfahrens, noch besser geeignet als die durch LB-Techniken hergestellten Filme.

3.3 Multischichtsysteme

Wie oben beschrieben, sind die Langmuir-Blodgett-Technik und das Spincoating-Verfahren geeignete Methoden, um Goldcluster-Monolagen herzustellen. In Kombination mit dem anodischen Lichtbogenverfahren zur Erzeugung dünner SiO_x -Schichten im unteren Nanometerbereich sind die Grundvoraussetzungen zur Erzeugung eines Multischichtsystems aus Goldcluster/ SiO_x -Doppelschichten geschaffen.

3.3.1 Darstellung der Multischichtsysteme

Die Multischichtsysteme bestehen aus Goldcluster-Monolagen und SiO_x -Zwischenschichten. Über die Techniken zur Erzeugung der Goldcluster-Monolagen (LB-Technik; Spincoating) lassen sich homogene, großflächig geschlossene Monolagen reproduzierbar darstellen. Aufgrund des elektrisch isolierenden Verhaltens der SiO_x -Schichten lassen sich auch bei Fehlstellen in den Goldclusterlagen vertikale elektrische Messungen durchführen.

Abb. 52 zeigt den Ablauf zum Aufbau einer Goldcluster/ SiO_x -Doppelschicht. Das Schema stellt exemplarisch den Aufbau eines Multischichtsystems mit Goldcluster-Monolagen dar, welche mit Hilfe der LB-Technik erzeugt wurden. Die Resultate der einzelnen Teilschritte des Schichtaufbaus wurden anhand von AFM-Aufnahmen verdeutlicht.

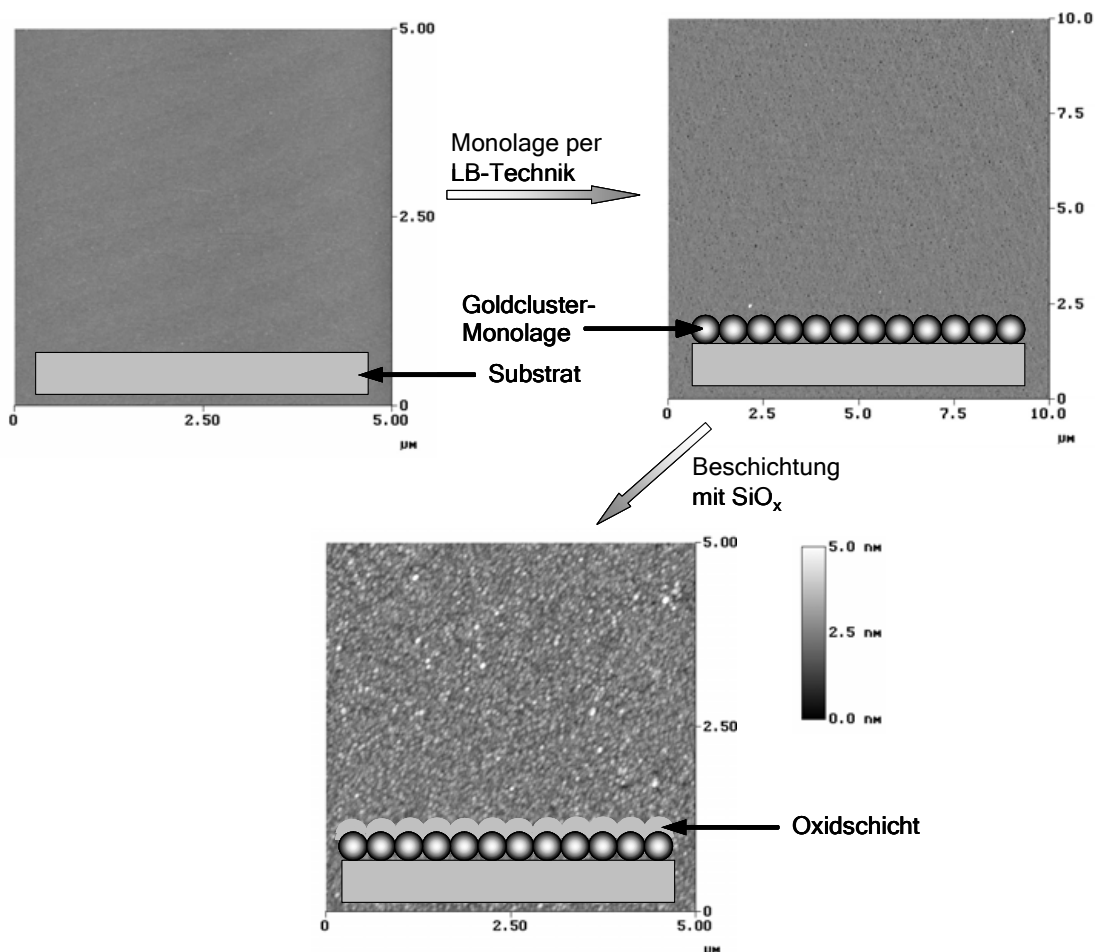


Abb. 52: Teilschritte des Aufbaus einer Goldcluster/ SiO_x -Doppelschicht. Oben, links: unbeschichtetes Siliziumwafer; oben rechts: Goldcluster-Monolage mittels LB-Technik; unten: Goldcluster/ SiO_x -Doppelschicht; Rauheit: 0,76 nm

Ausgehend von einem planen, unbelegten Siliziumwafer (Abb. 52, oben, links) ist nach der Belegung mit einer Monolage (Abb. 52, oben, rechts) eine Veränderung der Oberfläche zu erkennen. Dennoch zeigt die AFM-Aufnahme aufgrund der Homogenität und der dichten Anordnung der Goldcluster in der Monolage eine plane Oberfläche. Aufgrund der Größe der AFM-Spitze lassen sich jedoch in der dicht gepackten Monolage keine einzelnen Goldcluster auflösen. Nach der Beschichtung mit SiO_x (Abb. 52, unten) bleibt die Homogenität der Oberfläche erhalten. Die Oberflächenrauheit, die aus dieser AFM-Messung bestimmt wurde, beträgt 0,76 nm. Die Goldcluster/ SiO_x -Doppelschicht ist somit für den weiteren Aufbau eines Multischichtsystems einsetzbar.

Diese Goldcluster/ SiO_x -Doppelschichten bilden die Grundbausteine für das Multischichtsystem. Durch abwechselnde Wiederholung aus Darstellung einer Goldcluster-Monolage und einer SiO_x -Schicht wird das System aufgebaut. Die Vorgänge werden solange wiederholt, bis die gewünschte Schichtanzahl erreicht ist. Um den inneren Aufbau des Multischichtsystems nachzuweisen, wurden mit Hilfe einer Querschnittspräparation TEM-Aufnahmen angefertigt (Abb. 53).

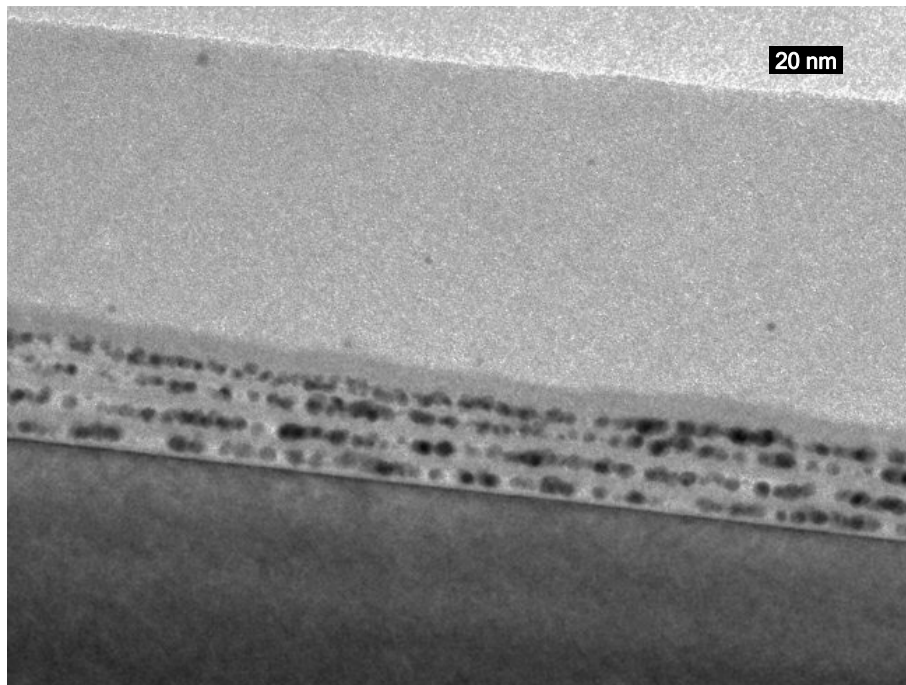


Abb. 53: TEM-Aufnahme eines Multischichtsystems aus je 4 Goldcluster-Monolagen und SiO_x -Schichten.

Die TEM-Aufnahme zeigt ein Vierfachsichtsystem aus Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten. Die Goldclusterlagen wurden mittels LB-Technik hergestellt. Im unteren Bereich ist dunkler abgesetzt der Siliziumwafer als Substrat gut zu erkennen. Darauf aufbauend sind schichtweise die Goldcluster getrennt durch eine etwa 5 nm dicke SiO_x-Schicht abgebildet. Die Goldcluster liegen als einzelne Partikel vor, die über den gesamten Bereich der Aufnahme eindeutig Monolagen ausbilden. Die Monolagen sind ideal durch die SiO_x-Schichten voneinander getrennt. Sie sind homogen als Multischichtsystem ohne Fehlstellen großflächig angeordnet.

Die SiO_x-Zwischenschichten sind wie die Goldcluster-Schichten homogen aufgebaut. Dass in der gesamten Aufnahme weder Brüche noch Defekte in den Schichten zu erkennen sind, zeigt die gute Qualität der Schichten. Sie separieren die Goldclusterlagen in einem Abstand von ca. 5 nm deutlich voneinander und können somit ideal als isolierende Zwischenschicht genutzt werden.

Die zum Teil etwas größeren Partikel sind auf die Präparationstechnik des Querschnittes zurückzuführen (Kap. 6.5, S. 106). Durch das Schneiden und Schleifen der Proben unterliegen die relativ weichen Goldcluster starken Scherkräften, die für die Veränderung von Form und Größe verantwortlich sind.^[149]

Anhand der TEM-Aufnahme ist der erfolgreiche Aufbau eines Multischichtsystems mit Goldcluster-Monolagen und isolierenden SiO_x-Zwischenschichten nachgewiesen.

Ein Multischichtsystem aus Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten ist mit Goldcluster-Monolagen reproduzierbar darzustellen. Es bildet die Grundlage für vertikale, elektrische Messungen (Kap. 3.5.2, S. 81).

3.4 Randbedingungen der Probenpräparation

Bei der Darstellung der Goldcluster-Monolagen und des Multischichtsystems aus Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten sind einige Randbedingungen zu beachten, die die Qualität der einzelnen Schichten und des Multischichtsystems beeinflussen und die Schichtanzahl begrenzen.

Der Goldcluster ist oberhalb von 60 °C thermisch nicht mehr stabil. Das anodische Lichtbogen-Verfahren muss daher bei Parametern unterhalb der thermischen Zersetzung des Goldclusters arbeiten.

Der Goldcluster ist zudem nur wenige Stunden in Dichlormethan stabil, bevor er zu größeren Partikeln agglomeriert. Deshalb sind die für die Versuche notwendigen Lösungen direkt vor Versuchsbeginn anzusetzen.

Goldclusterlagen zeigen gewisse Alterungserscheinungen, besonders wenn sie in Verbindung mit Wasser, wie bei dem LB-Verfahren, dargestellt werden. Die Goldcluster-Monolagen bilden sich auf der Wasseroberfläche im LB-Trog aus. Während des Transfers läuft das Wasser durch die 30° Neigung des Substrates zwar weitestgehend ab, dennoch verbleibt unter der abgelegten Schicht immer noch ein dünner Wasserfilm. In Gegenwart von Wasser hydrolysieren die Chloratome des Goldclusters, so dass es zur Bildung von ca. 5 nm großen Kristalliten kommt.^[100]

In Abb. 54 ist der Alterungsprozess einer Goldcluster-Monolage dargestellt.

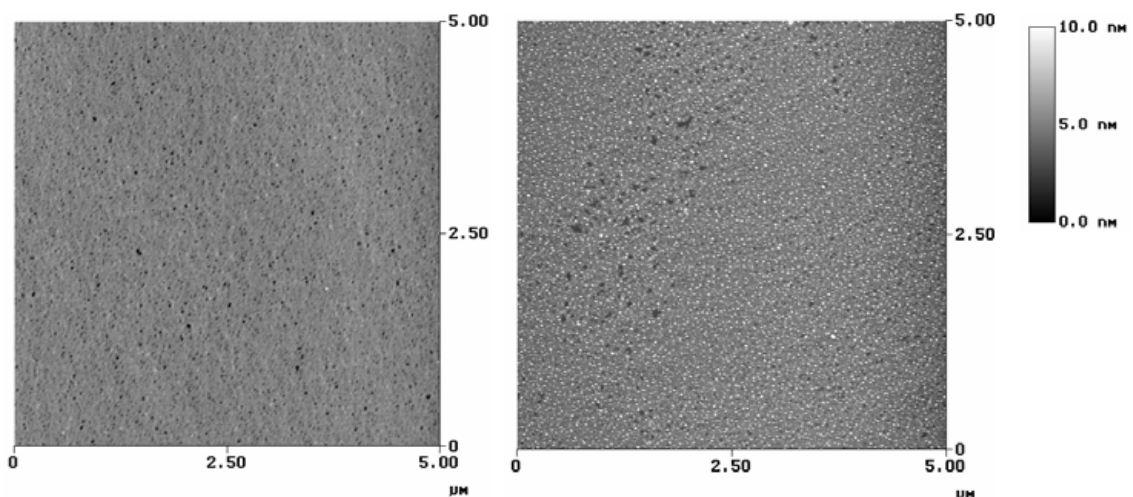


Abb. 54: AFM-Aufnahme einer Goldcluster-Monolage direkt nach dem Transfer (links) und nach einer Woche (rechts). Die dunklen Punkte in den Aufnahmen repräsentieren Löcher in der Schicht; die weißen Punkte (rechts) sind Kristallite, welche eine größere Höhe als die die Monolage aufweisen.

In der AFM-Aufnahme links ist eine Monolage direkt nach dem Transfer zu sehen. Sie ist homogen und weist keine größeren Partikel auf. Bereits nach einer Woche sind die etwa 5 nm großen Kristallite detektierbar. Sie heben sich in regelmäßigen Abständen deutlich von der Schicht ab. Die Bildung der Nanokristallite kann umgangen werden, indem die Monolagen unmittelbar nach dem Transfer im Vakuum getrocknet und aufbewahrt oder direkt mit einer SiO_x -Schicht bedeckt werden. Durch die SiO_x -Schicht wird der Goldclusterlage die Ausdehnung in die dritte Dimension versperrt. Folglich bleibt die Monolage in der ursprünglichen Form erhalten.

Das Dichlormethan muss für das Spincoating-Verfahren geringfügig feucht sein. Dazu reicht es aus, Dichlormethan wenige Tage an Luftfeuchtigkeit aufzubewahren. Wasserfreies Dichlormethan hingegen führt zu dem sogenannten „Bénard-Marangoni-Effekt“.^[150-155] Bei diesem Effekt handelt es sich um Strömungen, die durch Verdunstung innerhalb eines dünnen Flüssigkeitsfilms auf einem Substrat auftreten. Diffusionsvorgänge vom warmen Substrat zur kälteren Flüssigkeit/Luft-Oberfläche bewirken einen stabilen Fluss innerhalb des Flüssigkeitsfilms in Form hexagonal angeordneter Zellen. An den Grenzflächen der Zellen lagern sich die Goldcluster als hexagonale Strukturen ab.^[112]

Eine weitere Einschränkung ist dadurch gegeben, dass Multischichtsysteme mit SiO_x -Zwischenschichten zur Kristallisation neigen. Sie ist zum einen von der Schichtdicke der SiO_x -Schichten, zum anderen von der Schichtanzahl abhängig.

Bei Schichtdicken von mehr als 15 nm beginnen die SiO_x -Schichten vom Rand aus zu kristallisieren, wobei sich das Ausmaß der Strukturen mit zunehmender Schichtanzahl fortsetzt. Der Kristallisationseffekt kann mit der metallinduzierten Kristallisation von amorphem Silizium verglichen werden.^[156,157] Auch hier wird der Übergang von amorphem zu kristallinem Silizium durch Metallkontakt hervorgerufen. Reine SiO_x -Schichten weisen selbst bei Schichtdicken über 15 nm keine Kristallisation auf.

In dieser Arbeit wurden ca. 5 nm dicke SiO_x -Schichten verwendet, wodurch sich der Aufbau des Multischichtsystems mit bis zu acht Goldcluster/ SiO_x -Doppelschichten reproduzierbar ohne auftretende Kristallisation realisieren lässt.

3.5 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung erfolgt zum einen in horizontaler Richtung längs der Goldcluster-Monolagen, zum anderen in vertikaler Richtung durch das Multischichtsystem. Die horizontalen Messungen sollen Informationen über die elektrischen Eigenschaften innerhalb einer Goldcluster-Monolage liefern. Mit Hilfe der vertikalen Messungen sollen die elektrischen Wechselwirkungen zwischen Goldcluster-Monolagen, getrennt durch dünne isolierende SiO_x -Zwischenschichten, untersucht werden.

3.5.1 Horizontale Messungen

Um Goldcluster-Monolagen elektrisch untersuchen zu können, müssen sie in geeigneter Weise kontaktiert werden. Um eine reproduzierbare Messanordnung zu realisieren, werden lithografisch hergestellte Elektroden eingesetzt. Sie wurden vom Physikalischen Institut der Universität Delft und dem Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart zur Verfügung gestellt. Abb. 55 zeigt schematisch die verwendete Elektrodenstruktur aus Delft.

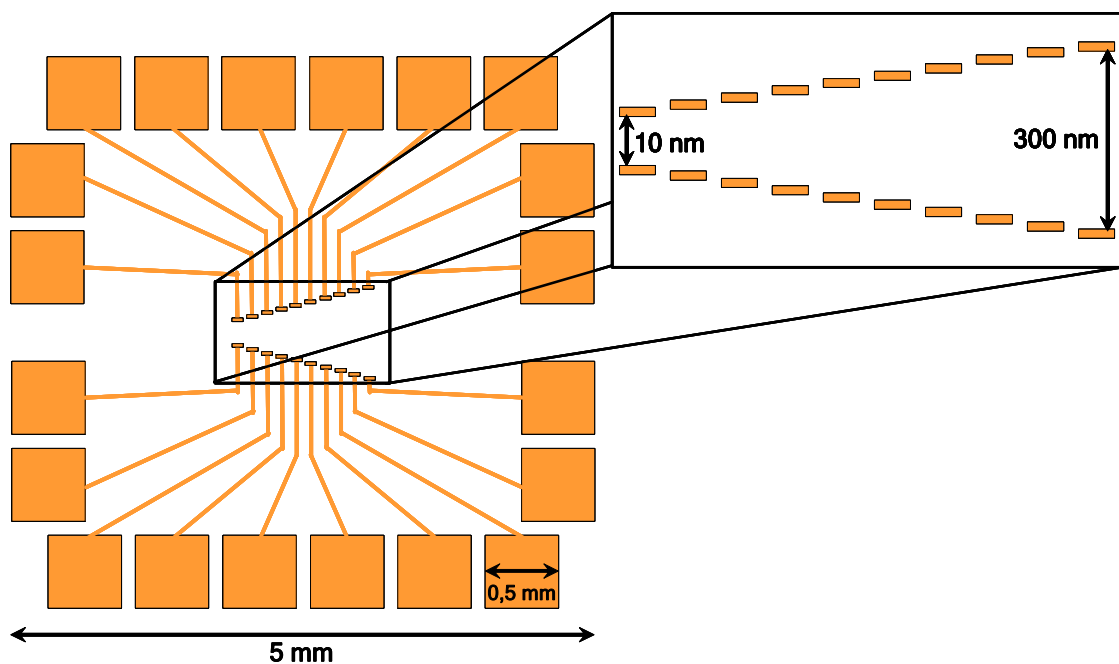


Abb. 55: Schematische Darstellung der verwendeten Elektrodenstruktur.

Den äußeren Rand des Elektrodenfeldes bilden die Kontaktflächen, die mit feinen Messspitzen über Manipulatoren angesteuert werden können. Von den Kontaktflächen führen immer dünner werdende Leitungsbahnen in den inneren Elektrodenbereich, was Abb. 56, S. 67 veranschaulicht.

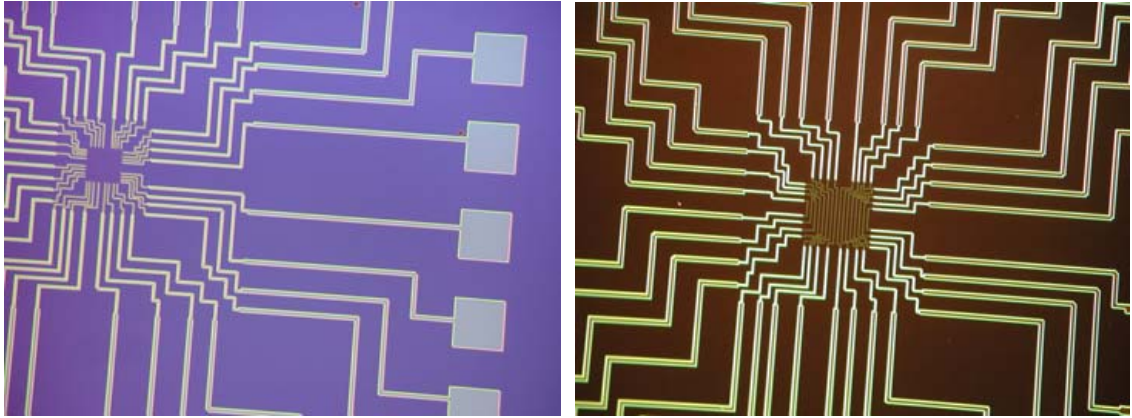


Abb. 56: Lichtmikroskopische Falschfarbendarstellung der verwendeten Elektrodenstruktur.

Die Anordnung der Kontaktflächen und der Leitungsbahnen bietet die Möglichkeit, jedes einzelne Elektrodenpaar separat anzusteuern. Das Besondere an diesem Elektrodensystem liegt in dem unterschiedlichen Abstand der verschiedenen Elektrodenpaare. Wird der Bereich zwischen den Elektrodenstempeln erfolgreich mit einer Goldcluster-Monolage belegt, dann ist das elektrische Verhalten von einer einzigen Monolage über verschiedene Distanzen messbar. In Abb. 57 sind verschiedene Abstände der Elektroden zu sehen.

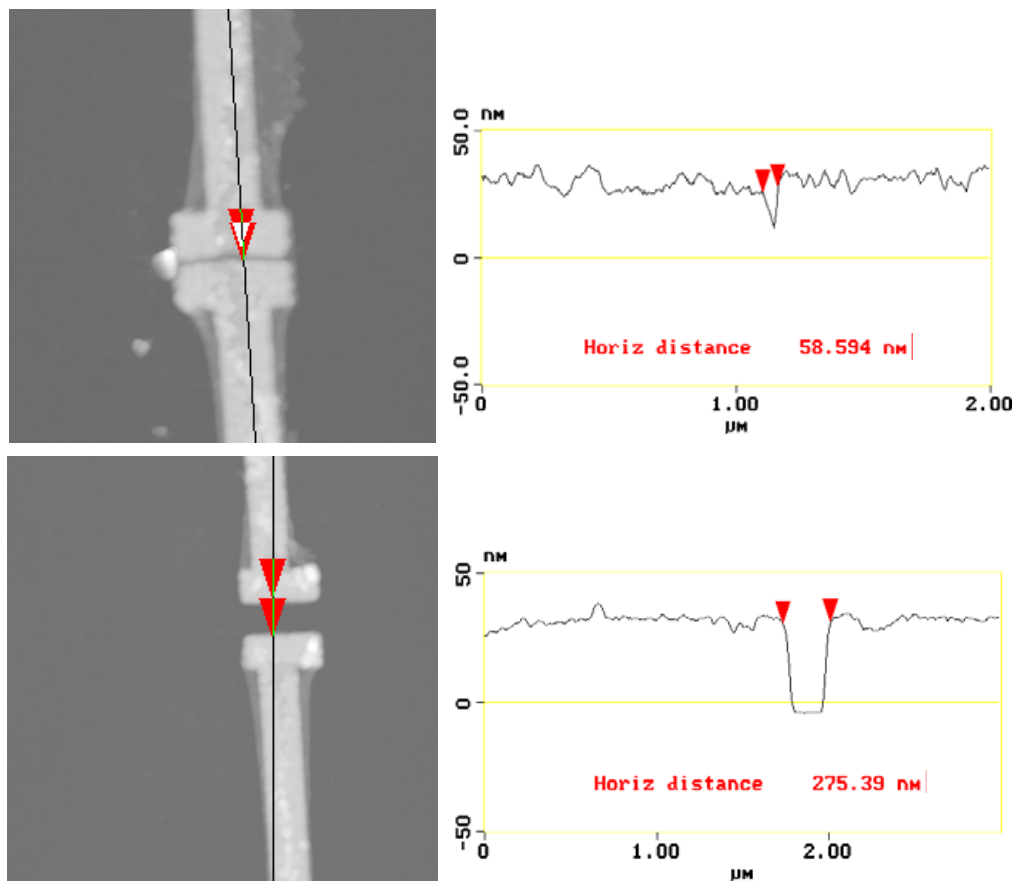


Abb. 57: AFM-Aufnahmen einzelner Elektrodenpaare mit dem entsprechenden Höhenprofil.

Die obere AFM-Aufnahme zeigt ein Elektrodenpaar aus dem Bereich, wo die Elektroden dichter zueinander angeordnet sind. Der Abstand des Elektrodenpaares beträgt ca. 60 nm. Die Substratoberfläche zwischen den Elektroden ist in diesem Bereich nicht zu untersuchen, da die Elektroden so dicht zueinander angeordnet sind, dass die AFM-Spitze aus geometrischen Gründen nicht bis auf den Substratboden gelangen kann. Der Abstand in der unteren AFM-Aufnahme beträgt 275 nm. Das Höhenprofil zeigt, dass die Elektroden ca. 30 nm aus der Substratoberfläche herausragen.

Nach Reinigung mit Ethanol wurden mittels LB-Technik Goldclusterlagen auf die Elektroden transferiert. Abb. 58 beweist die Goldclusterlage auf dem Substrat. Die Goldcluster bedecken dicht gepackt die Substratoberfläche. Sie bilden eine geschlossene, homogene Monolage aus. Die weißen Punkte sind einzelne Cluster, die sich auf der Oberfläche der Monolage befinden.

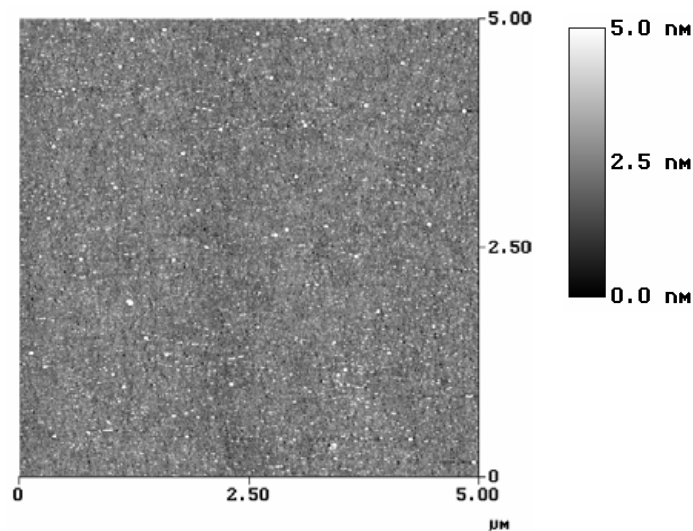


Abb. 58: AFM-Aufnahmen der Goldclusterlage auf dem Substrat.

Um die Monolage elektrisch zu vermessen, wurde zwischen den einzelnen Elektrodenpaaren eine Spannung angelegt. Abb. 59, S. 69 zeigt die Ergebnisse der Messungen.

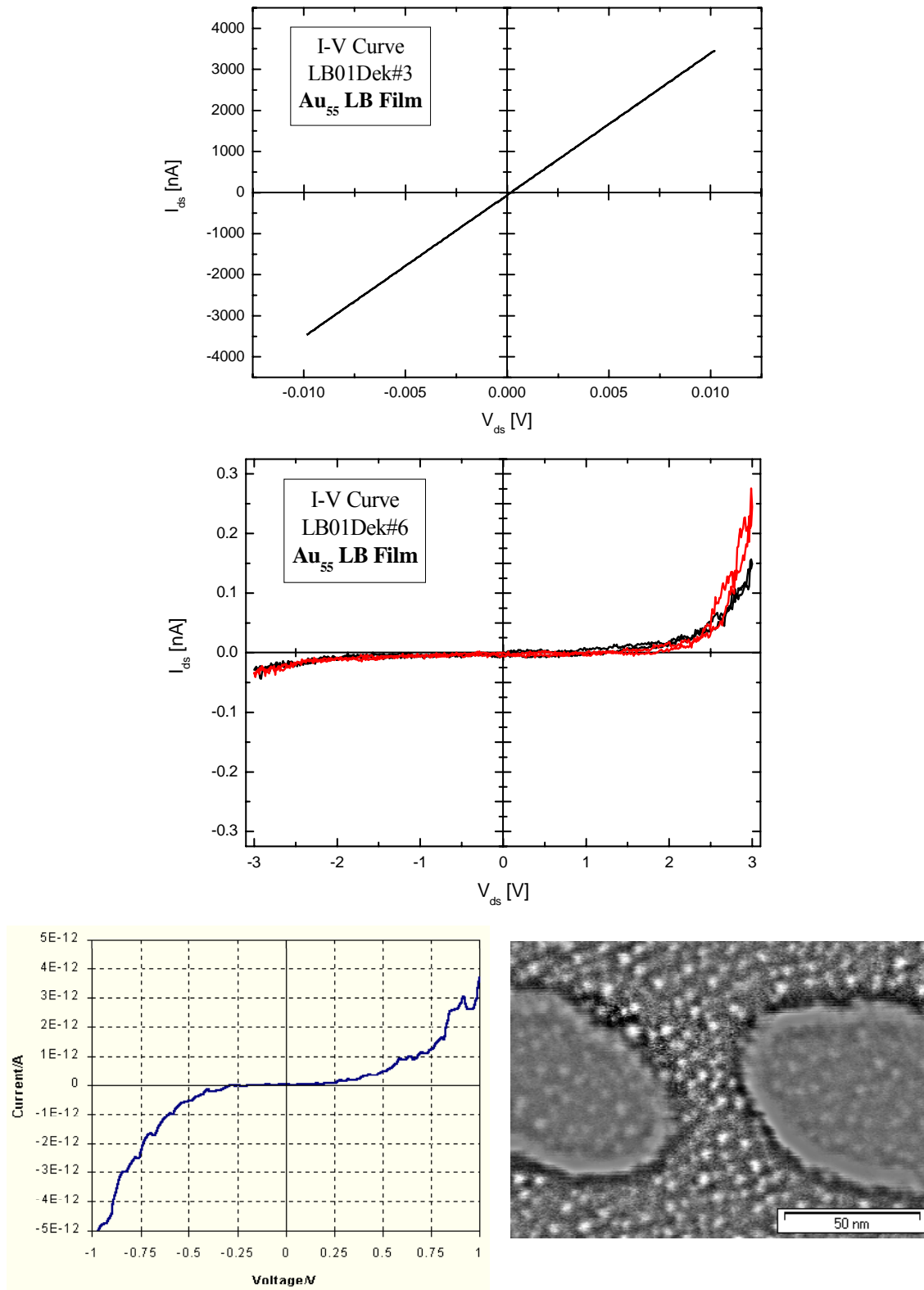


Abb. 59: Strom-Spannungs-Kennlinien von mit Goldclusterlagen belegten Elektroden.
 oben: Kurzschluss innerhalb eines Elektrodenpaares mit 10 nm Abstand;
 mitte: Leitungs-Gap zwischen +/- 2V (Elektrodenabstand: 20 nm);
 unten: Messung einer Goldclusterlage mit REM-Bild (Elektrodenabstand: 20 nm).

Die linear verlaufende Strom-Spannungs-Kennlinie (Abb. 59, S. 69; oben) ist für einen Leiter charakteristisch. Sie lässt auf einen Kontakt zwischen den beiden Elektrodenstempeln schließen. Der elektrische Strom fließt durch diese Leitungsbrücke, womit das Elektrodenpaar für elektrische Messungen einer Goldcluster-Monolage unbrauchbar ist.

Erst bei einem Elektrodenpaar mit größerem Abstand verändert sich die Kurvenform der Kennlinie (Abb. 59, S. 69; mitte). Die Messkurve ist nicht linear, sondern zeigt ein Gap in dem Spannungsbereich von -2 und +2 V. Der Elektrodenabstand beträgt hier etwa 20 nm und lässt somit einen Vergleich mit früheren Messungen zu (Abb. 59, S. 69; unten, links).^[158] Die Kurvenform ist ähnlich, das Gap aus den früheren Messungen beträgt jedoch +/- 0,25 V. Diese Werte sind für einen Tunnelprozess zwischen Goldclustern realistischer als die hier gemessenen -2 und +2 V. Es ist anzunehmen, dass das Gap von dem Untergrund hervorgerufen wird. Jenseits der 2 V Grenze bilden sich Leitungspfade durch den Untergrund von einem Elektrodenstempel zum anderen. Der elektrische Strom wird dann durch den Untergrund und nicht durch die Monolage geleitet. Eine Begründung könnte in einem Riss der Monolage liegen. Bei der mechanistischen Betrachtung der Schichtbildung (Kap. 3.2.1, Abb. 46, S. 55) konnte nachgewiesen werden, dass die Goldcluster starke Wechselwirkungen untereinander ausüben und der Schicht eine gewisse Stabilität verleihen. Wird diese Schicht mit Hilfe des LB-Prozesses auf das Elektrodenfeld übertragen, so spannt sie sich wie eine Plane von einem Elektrodenstempel zum anderen. Beim Trocknen zieht sich die Schicht zusammen und reißt. Der Kontakt ist in jedem Fall unterbrochen, und die Monolage ist elektrisch nicht mehr zu vermessen. Abb. 60, S. 71 verdeutlicht die Vorgänge.

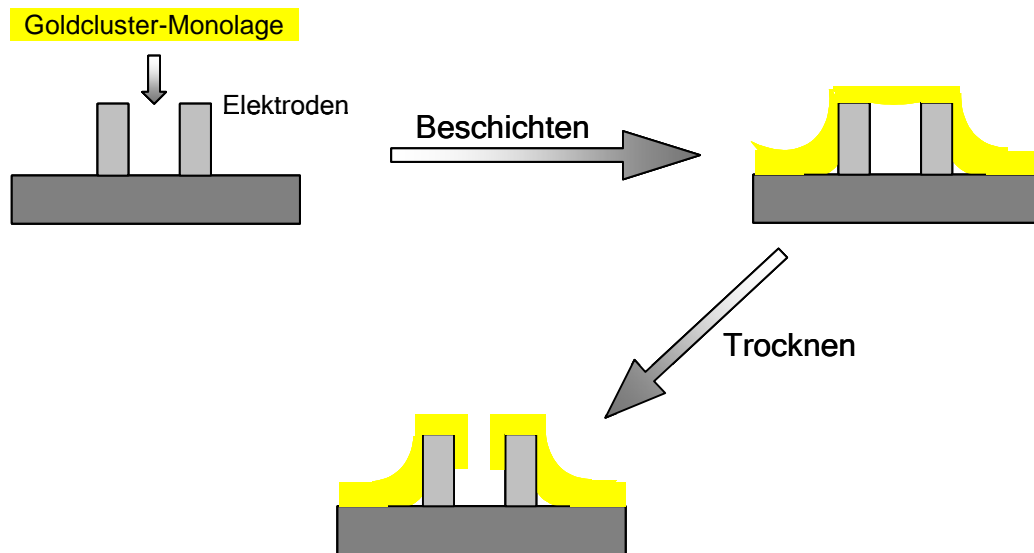


Abb. 60: Schematische Darstellung der möglichen Vorgänge an einem Elektrodenpaar mit ca. 20 nm Abstand;
 oben (links): Transfer der Monolage;
 oben (rechts): die Monolage spannt sich zwischen den Elektroden;
 unten : die Monolage reißt und hängt an den Elektroden herunter.

Bei den Elektrodenpaaren mit größeren Abständen zeigte keine Messung einen Kurvenverlauf, der auf Tunnelprozesse durch die Goldcluster-Monolage hindeuten könnte.

Weitere Experimente wurden mit den in Abb. 61, S. 72 dargestellten Elektroden aus dem Institut für Experimentalphysik am Max-Planck-Institut in Stuttgart durchgeführt. Dabei handelt es sich um vier parallel zueinander angeordnete, sogenannte „Finger“. Sie haben einen Abstand von ca. 160 nm zueinander, eine Höhe von ungefähr 20 nm und sind einzeln kontaktierbar.

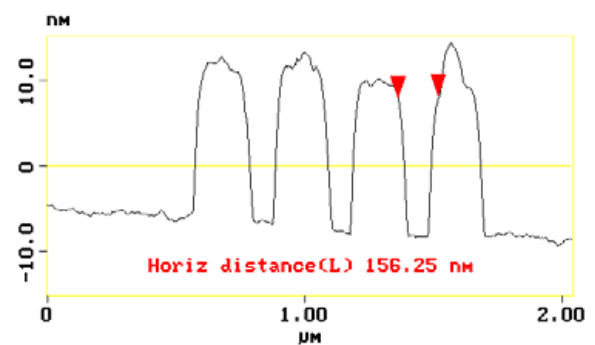
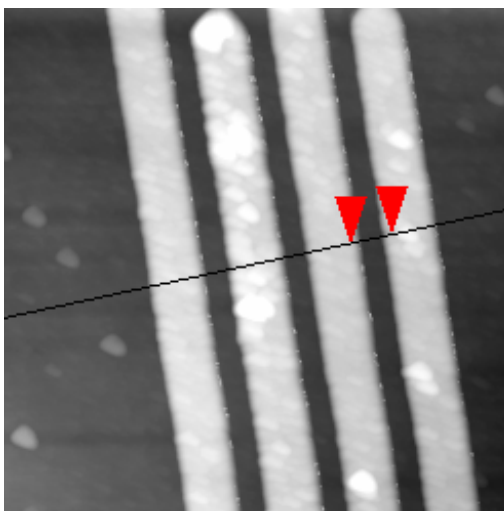
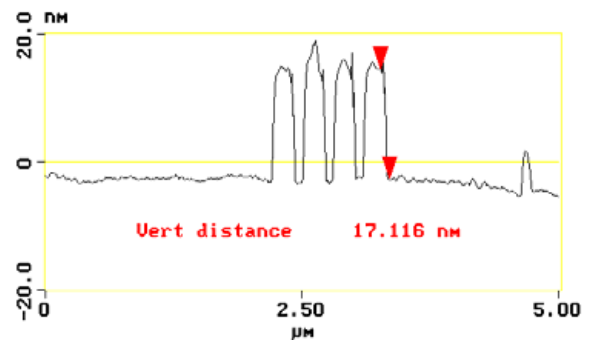
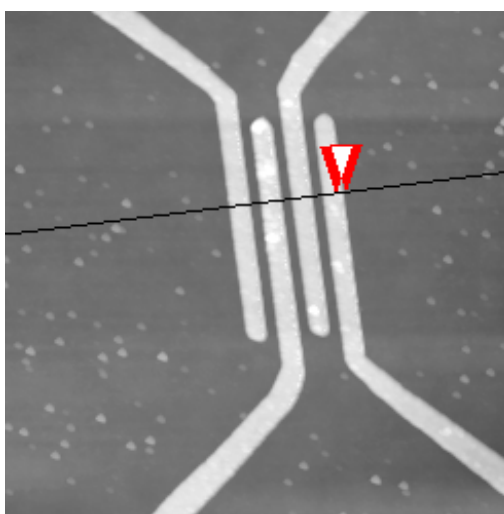
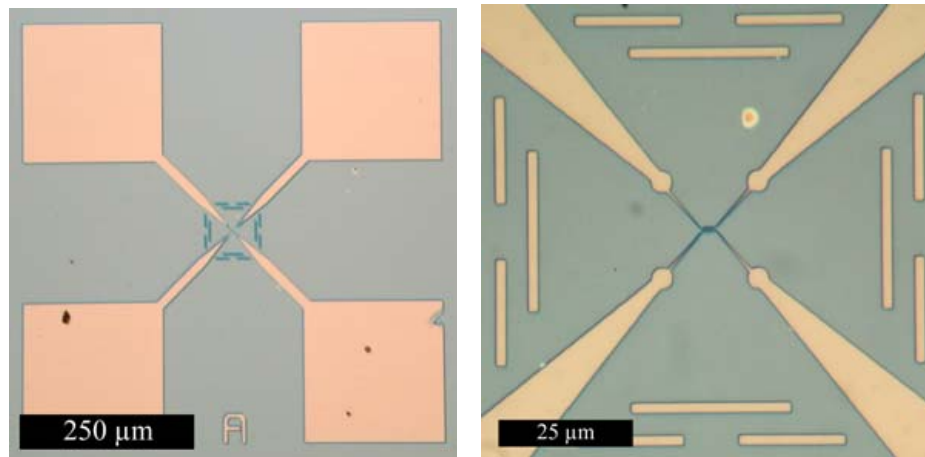


Abb. 61: Lichtmikroskopische (oben) und AFM-Aufnahmen (mitte und unten) der „Vier-Finger-Elektrode“.

Die Elektroden wurden mit einer Goldcluster-Monolage belegt, welche in Abb. 62, S. 73 gezeigt wird.

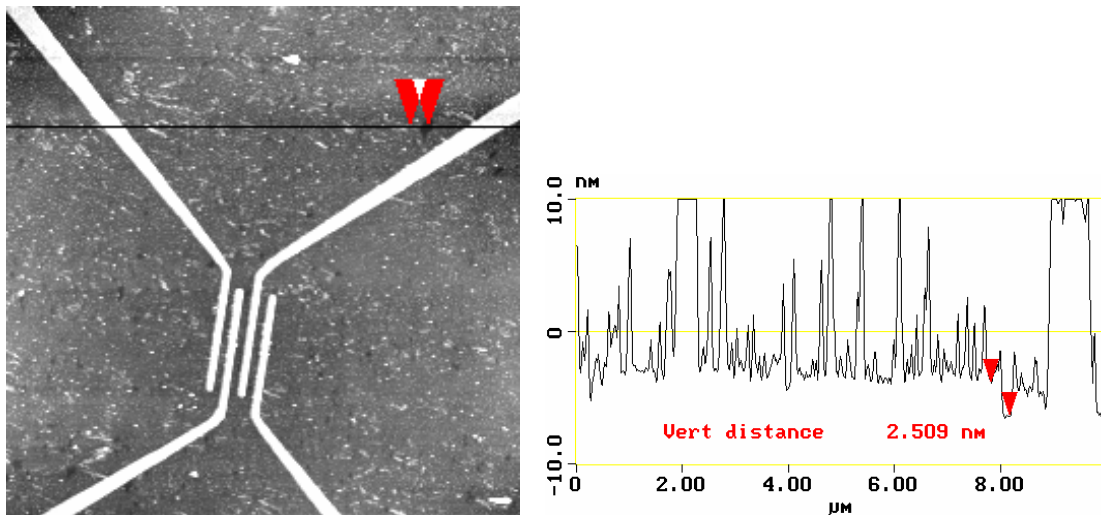


Abb. 62: AFM-Aufnahme einer mittels LB-Technik erzeugten Monolage auf den Elektroden.

Der Bereich des Elektrodenfeldes ist großflächig und homogen belegt. Die weißen Strukturen sind Falten, welche durch den Transfer der Schicht von der Wasseroberfläche auf das Substrat entstanden sind. Ein Loch in der Schicht außerhalb des Elektrodenbereiches ermöglichte die Schichtdickenbestimmung. Mit 2,5 nm entspricht die mittels LB-Technik abgelegte Schicht einer Goldcluster-Monolage.

Die Strom-Spannung-Kennlinien der Messungen dieses Systems ist in Abb. 63 dargestellt.

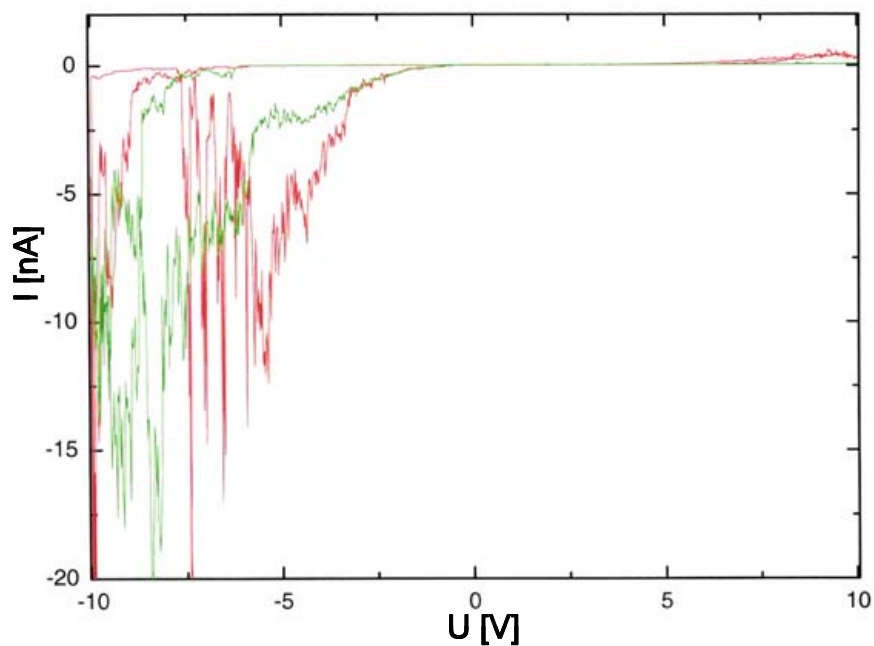


Abb. 63: Strom-Spannungs-Diagramm einer mittels LB-Technik abgelegten Goldcluster-Monolage.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt einen deutlichen Anstieg der Stromstärke ab einer Spannung von +/- 10 V. Beim Tunnelprozess zwischen Goldclustern ist erfahrungsgemäß eine Coulomb-Blockade bei wesentlich niedrigeren Spannungen zu erwarten (+/- 0,5 V). Der Kurvenverlauf lässt somit keinen Rückschluss auf eine Coulomb-Blockade innerhalb der Goldcluster-Monolage zu, sondern ist auf das Auftreten von Leckströmen zwischen den Elektroden oder durch den Untergrund zurückzuführen.

Auffällig ist dennoch eine ungewöhnliche Feinstruktur bei höheren Spannungen. Vergleichsmessungen mit einer unbelegten Elektrodenstruktur zeigen zwar einen Anstieg in demselben Spannungsbereich wie die belegte Elektrodenstruktur, die Feinstruktur hingegen ist nicht zu erkennen (Abb. 64).

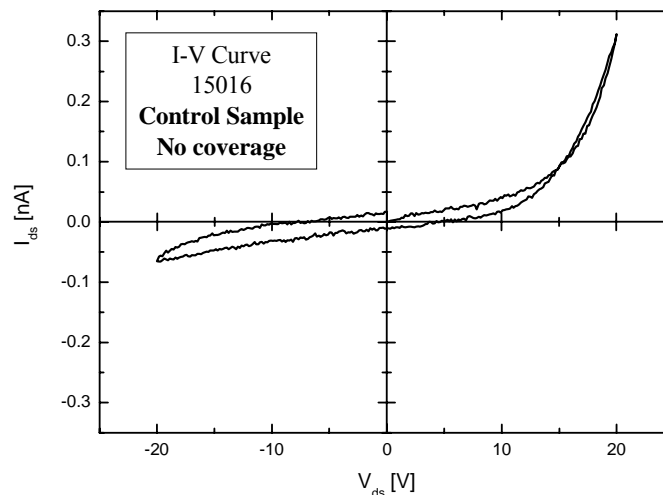


Abb. 64: Strom-Spannungs-Diagramm eines unbelegten Elektrodensystems.

Zum einen belegt die Vergleichsmessung das Auftreten der angenommenen Leckströme, zum anderen beeinflussen die Goldcluster die Messung.

Ein Vergleich der Belegung der Elektrodenstruktur vor und nach den elektrischen Messungen (Abb. 65, S. 75) zeigen eine Materialanhäufung an den Elektrodenfingern, die vor dem Anlegen der elektrischen Spannung nicht vorhanden war (markierter Bereich, rechte Abbildung).

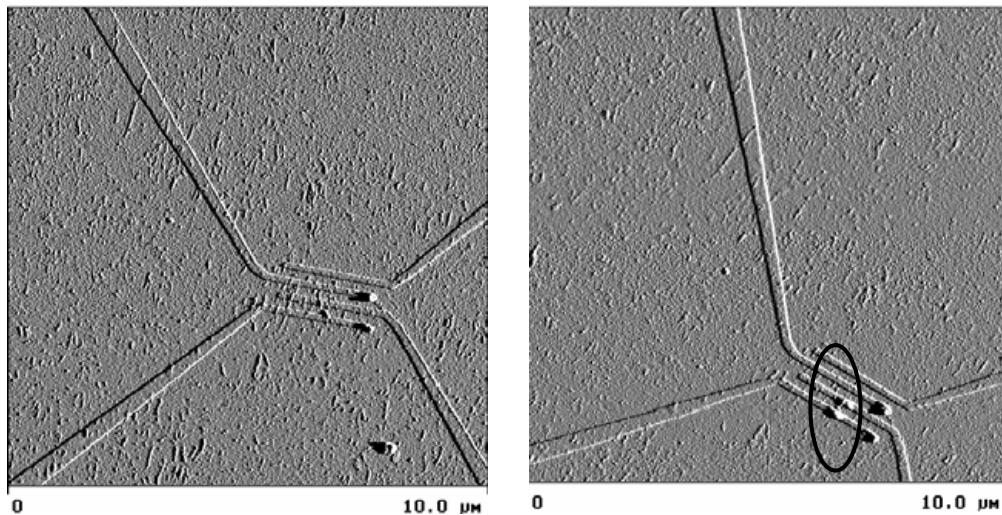


Abb. 65: AFM-Aufnahme der Elektrodenstruktur; links vor und rechts nach den elektrischen Messungen.

Anhand der rasterkraftmikroskopischen Aufnahmen konnte bewiesen werden, dass die Goldcluster sich in dem elektrischen Feld bewegen und zu größeren Partikeln aggregieren.

Die AFM-Messungen in Abb. 62, S. 73 und Abb. 65 zeigen zwar eine lückenlose Belegung des Elektrodenfeldes zwischen den Elektrodenfingern, lassen aber aufgrund der Spitzengeometrie keine Messungen direkt an der Kontaktstelle zwischen der Elektroden und dem Substrat zu.

Somit lässt sich eine Coulomb-Blockade innerhalb einer Goldcluster-Monolage bislang nicht erfolgreich nachweisen. Ähnlich wie zuvor geschildert (Abb. 60, S. 71), kommt es vermutlich durch den Trocknungsprozess zu einem Kontaktabriss der Monolage an der Elektrode.

Ebenfalls kann das Fehlen einiger weniger Goldcluster in der Schicht nicht detektiert werden. Größere Fehlstellen in der Anordnung der Monolage verhindern eine elektrische Charakterisierung, da der Widerstand mit jeder Fehlstelle erheblich ansteigt.^[159] Diese können mit dem AFM jedoch ausgeschlossen werden.

Ein im Aufbau verschiedenes Elektrodensystem vom Physikalischen Institut der Universität Delft wurde mittels der LB-Technik ebenfalls mit einer Goldcluster-Monolage belegt, elektrisch vermessen und rasterelektronenmikroskopisch untersucht.

Abb. 66, S. 76 zeigt REM-Aufnahmen dieser Elektroden.

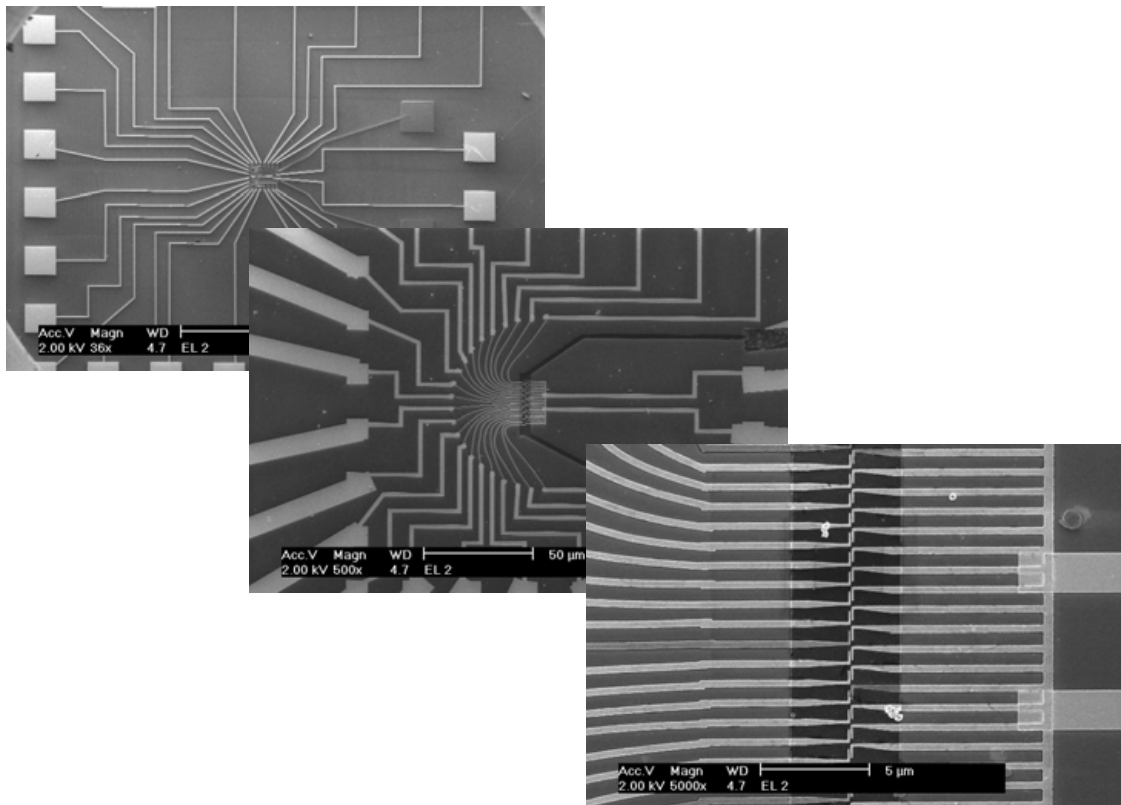


Abb. 66: REM-Bilder einer anderen Elektrodenanordnung.

An der Außenseite des Elektrodenfeldes sind wie bei den bisherigen Systemen die Kontaktflächen zur Ansteuerung mit Messspitzen zu erkennen (Abb. 66, oben, links). Die Leitungen werden auch hier zu den „Elektrodenfüßen“ hin immer dünner (mittleres REM-Bild). Unterschiedlich jedoch ist die gemeinsame Kontaktierung der Gegenelektroden der Elektrodenpaare. In dem REM-Bild unten rechts ist am rechten Bildrand noch das Ende der Zuleitung zu erkennen, die mit allen auf dieser Seite des Elektrodenfeldes befindlichen „Füßen“ verbunden ist. Die dazugehörigen zweiten Elektroden eines Paares sind einzeln ansteuerbar.

Die Ergebnisse der elektrischen Messungen an diesem System sind in Abb. 67, S. 77 zusammengefasst.

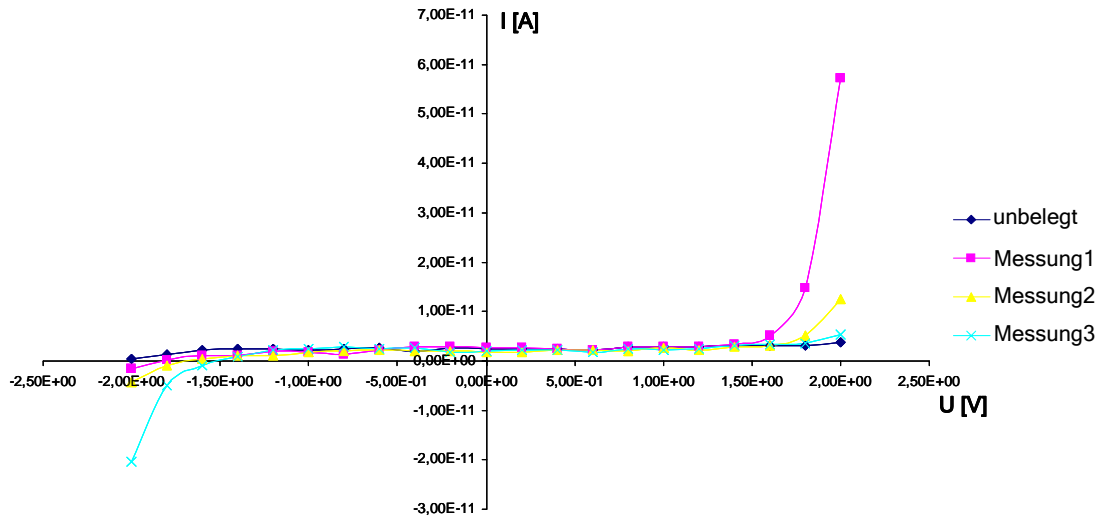


Abb. 67: Elektrische Messungen an einer Goldcluster-Monolage.

Auch in dieser Messanordnung konnte keine Coulomb-Blockade gemessen werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinie eines unbelegten Elektrodenpaares zeigt keine signifikanten Unterschiede zu denjenigen nach der Belegung.

REM-Aufnahmen nach den elektrischen Messungen ermöglichen eine detaillierte Untersuchung der Kontaktstelle zwischen Elektrode und Monolage (Abb. 68). Während die elektrischen Messungen direkt nach der Präparation durchgeführt wurden, erfolgte die Charakterisierung mittels REM erst eine Woche später. Die Goldclusterlage belegt dicht geschlossen die Fläche zwischen den Elektroden. Es sind weder Fehlstellen innerhalb der Schicht noch an den Elektroden zu erkennen. Auf den REM-Aufnahmen sind jedoch ca. 5 nm große Partikel als weiße Punkte zu erkennen, was als Hinweis für eine geschlossene Goldcluster-Monolage, die im REM nicht zu sehen wäre, während der elektrischen Messungen in dem Elektrodenbereich angesehen werden kann. Diese Partikel sind auf den in Kap. 3.4, S. 64 beschriebenen Alterungsprozess zurückzuführen.

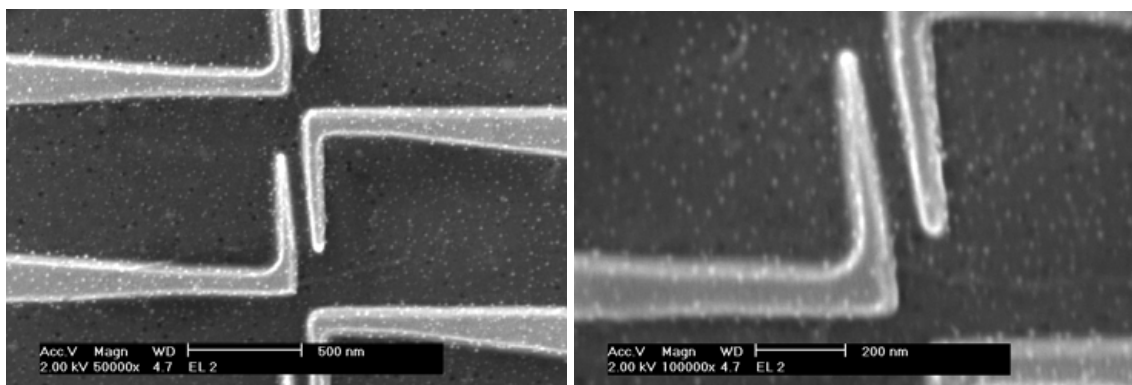


Abb. 68: REM-Aufnahmen nach den elektrischen Messungen.

Der Abstand der Elektroden ist mit 60 nm wesentlich kleiner als der des „Vier-Finger-Systems“. Durch diesen verringerten Abstand ist ein Stromtransport durch Leckströme schon bei +/- 2 V möglich.

Bei elektrischen Messungen einer Goldcluster-Monolage ist demnach selbst bei optimaler Kontaktierung über größere Strecken (60 nm) keine Coulomb-Blockade messbar. Kleinere Abstände zwischen den Elektroden lassen sich herstellungstechnisch zur Zeit nicht realisieren, da es immer wieder zu Kurzschlüssen zwischen den Elektroden kommt.

Dickere Goldclusterfilme hingegen lassen sich mit den oben beschriebenen Elektroden elektrisch charakterisieren. Auf ein „Vier-Finger-System“ wurde ein Tropfen einer hochkonzentrierten Goldclusterlösung in Dichlormethan gegeben und an der Luft getrocknet. Durch das Auftropfen wird die Elektrodenstruktur quasi mit Goldclustern überschwemmt und eine ungeordnete, dreidimensionale Anordnung zwischen zwei Elektroden erzeugt.

Abb. 69 zeigt eine AFM-Messung des getrockneten Tropfens über eine Zuleitung von den Kontaktpads zu den Elektroden.

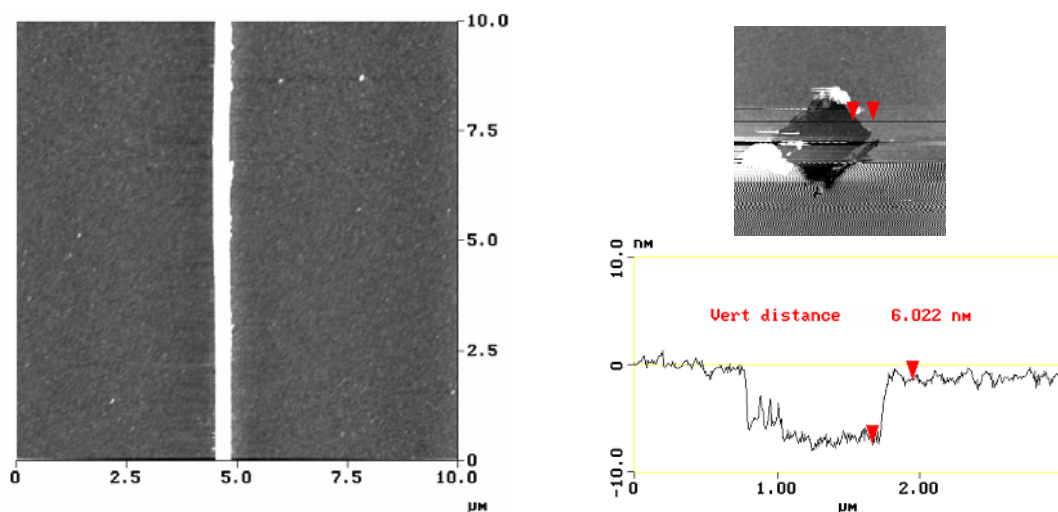


Abb. 69: AFM-Aufnahmen eines Goldcluster-Tropfens über eine Leitungsbahn (links, helle Struktur) und die dazugehörige Schichtdickenbestimmung.

Die AFM-Aufnahme zeigt eine äußerst gleichmäßige Verteilung der Goldcluster auf der Oberfläche. Direkt neben dem Elektrodenfeld ist mit einer AFM-Spitze ein Messfenster zur Höhenbestimmung erzeugt worden. Die Goldclusterlage ist hier 6 nm dick. Zwischen den Elektrodenfingern kann sich der Tropfen nicht so ausbreiten wie neben dem Elektrodenfeld. Die ca. 20 nm hohen Elektrodenstrukturen wirken hier als Sperren, so dass es zu einer verstärkten Materialansammlung kommt. In diesem Bereich ist eine Schichtdicke der Goldclusterlage von 20 nm realistisch.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie dieser dick belegten Elektrodenstruktur ist in Abb. 70 dargestellt.

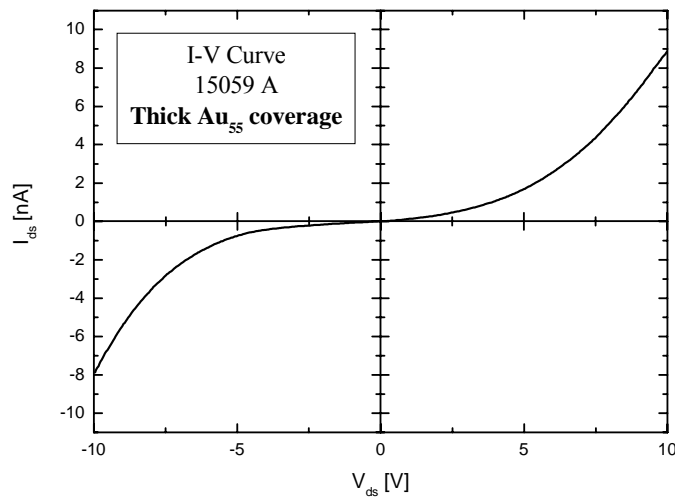


Abb. 70: Strom-Spannungs-Diagramm eines ca. 20 nm dicken Goldclusterfilms.

Die Kurve zeigt einen Wendepunkt im Ursprung des Koordinatensystems. Die Ströme beginnen bereits bei einer Spannung von $\pm 0,5$ V zu steigen. In der Referenzmessung der unbelegten Probe (Abb. 63, S. 73) ist diese Steigung erst bei Spannungen von ± 10 V abzulesen. Diese Strom-Spannungs-Kurve wird somit durch die Goldcluster-Belegung bestimmt und nicht durch Leckströme von einer Elektrode zur anderen.

Eine differentielle Ergebnisdarstellung (dl/dU) der Messkurve (Abb. 71) zeigt mehr Details.

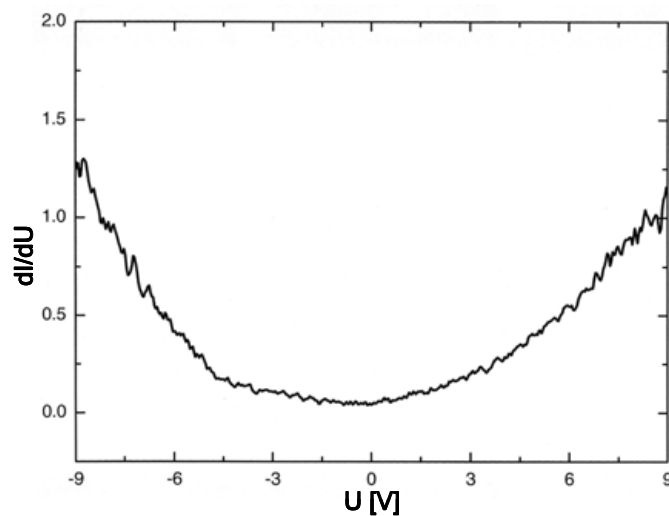


Abb. 71: Differentielles Strom-Spannungs-Diagramm der dick belegten Elektrodenstruktur.

Der Wendepunkt der ursprünglichen Strom-Spannungs-Kurve ist in dieser Darstellung als Minimum zu erkennen. Eine Coulomb-Blockade, welche im Bereich von $\pm 0,5$ V liegt, würde als Plateau in diesem Bereich erscheinen. Dieses Plateau ist in der Grafik nicht zu erkennen. Die Werte von dI/dU steigen direkt nach Durchlaufen des Minimums wieder an. Das Verschmieren der Coulomb-Blockade ist auf die Erhöhung der Anzahl der möglichen Leitungspfade zurückzuführen. Durch die Materialanhäufung zwischen den Elektroden liegt für die elektrische Messung eine dreidimensionale Anordnung der Goldcluster vor. Es ist bekannt, dass dreidimensionale Anordnungen von Goldclustern keine Coulomb-Blockade, wie z.B. ein einzelner Goldcluster zeigen und immer mehr das elektrische Verhalten eines Bulksystems zeigen.^[160]

Die Goldcluster-Monolagen konnten nachweislich homogen und geschlossen auf Substrate mit lithografisch dargestellten Elektrodenstrukturen übertragen werden. Als Elektroden fanden verschiedene Strukturen auf unterschiedlichen Substraten Verwendung. Die horizontalen, elektrischen Messungen der Monolagen über Distanzen von 20 - 275 nm waren jedoch nicht erfolgreich, da die Kontaktierung der Lagen mit den Elektroden ungenügend war. Die Elektrodenstrukturen sind mindestens 20 nm über der Substratoberfläche erhaben, so dass vermutlich ein Abriss bei der Trocknung der Schicht zu einer mangelhaften Kontaktierung führt. Eine weitere Ursache für die missglückten Messungen könnte darin liegen, dass die Monolagen zwar homogen und geschlossen, allerdings nicht geordnet in einer dichtesten Kugelpackung vorliegen. Bereits kleine Fehlstellen, die im AFM und REM nicht auflösbar sind, könnten den Tunnelwiderstand erheblich erhöhen und somit den Stromfluss innerhalb der Schicht behindern.

Elektrische Messungen mit Elektrodenabständen unterhalb von 20 nm waren nicht durchführbar, da die Elektrodenstrukturen mangelhaft waren. Es traten Kontakte zwischen den Paaren auf, welche folglich zu Kurzschlüssen führten.

3.5.2 Vertikale Messungen

Über die vertikal durchgeführten elektrischen Messungen sollen Wechselwirkungen der Goldclusterlagen untereinander untersucht werden, welche durch isolierende Schichten, in diesem Fall SiO_x , voneinander getrennt sind. Die Messungen wurden an zwei verschiedenen Systemen durchgeführt. Zum einen wurde direkt auf einem Siliziumwafer als Substrat ein Multischichtsystem aus Goldcluster-Monolagen und ca. 5 nm dicken SiO_x -Schichten aufgebaut. Zum anderen wurde ein mit ca. 400 nm Gold beschichtetes Glimmerstück als Substrat eingesetzt. Das darauf präparierte Multischichtsystem bestand ebenfalls aus Goldcluster/ SiO_x -Doppelschichten.

Die elektrische Charakterisierung erfolgte über die Aufnahme von Strom-Spannungs-Kennlinien.

3.5.2.1 Multischichtsysteme auf Silizium als Substrat

Der schematische Aufbau des Multischichtsystems und dessen Kontaktierung ist in Abb. 72 dargestellt.

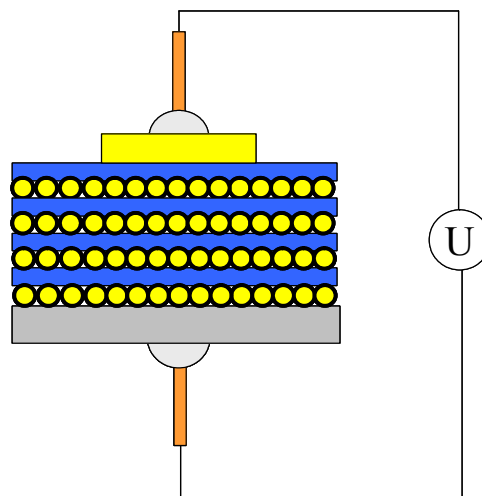


Abb. 72: Schematischer Aufbau des Multischichtsystems und die Kontaktierung für die elektrische Charakterisierung.

Als Substrat diente ein dotierter Siliziumwafer (grau) mit einem spezifischen elektrischen Widerstand von $0,003 \Omega\cdot\text{cm}$. Er kann als leitfähig betrachtet werden und dient somit gleichzeitig als Elektrode. Die Verbindung zur Messtechnik erfolgte über einen mit Leitsilber befestigten Kupferdraht (braun). Als Gegenelektrode (gelb, oben) wurde auf das Multischichtsystem eine Goldelektrode von 3 mm Durchmesser und ca. 400 nm Dicke mit Hilfe einer Lochmaske aufgedampft. Sie ermöglicht eine reproduzierbare Kontaktierungsfläche auf der

Oberseite und verhindert den direkten Kontakt des Leitsilbers mit den Schichten. Die Kontaktierung zur Messtechnik wurde ebenfalls über einen mit Leitsilber angebrachten Kupferdraht realisiert. Die Goldcluster-Monolagen (gelb) wurden mit Hilfe der LB-Technik, die ca. 5 nm dicken SiO_x -Schichten (blau) mit dem anodischen Lichtbogenverfahren hergestellt.

Das typische Strom-Spannungs-Verhalten dieser Systeme wird anhand ausgewählter Beispiele diskutiert. Für eine Interpretation wurden Messungen von Multischichten aus Goldcluster/ SiO_x -Doppelschichten mit variierender Anzahl von Doppelschichten sowie der direkte Vergleich zwischen Multischichtsystemen mit und ohne Goldcluster-Monolagen durchgeführt. In Abb. 73 sind die Strom-Spannungs-Diagramme der Systeme gegenübergestellt.

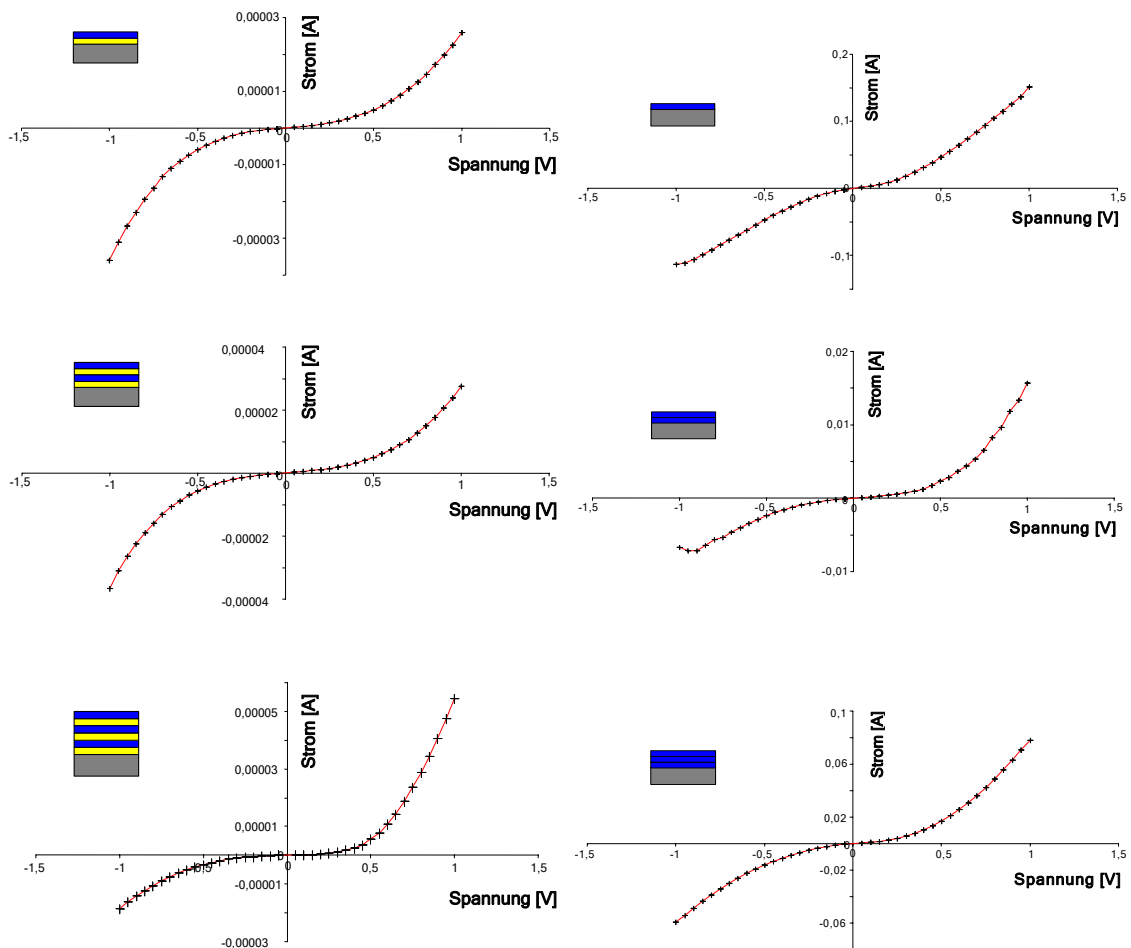


Abb. 73: Strom-Spannungs-Diagramme von Multischichtsystemen mit und ohne Goldcluster-Monolagen (links/rechts), bestehend aus 1-3 Schichten (von oben nach unten).

Auffällig ist die sehr ähnliche Kurvenform mit und ohne Goldcluster-Monolagen. Daher kann in diesem Fall nicht von einer Coulomb-Blockade aufgrund von Tunnelprozessen an der Ligandhülle der Goldcluster ausgegangen werden.

Alle untersuchten Systeme zeigten keinen nennenswerten Stromanstieg zwischen $\pm 0,2$ V. Zu höheren Spannungen hin nimmt die Stromstärke dagegen stark zu. Eine Aufstellung der Stromstärken bei 0,3 V in Abhängigkeit von der Schichtzahl bietet die Möglichkeit, einen direkten Vergleich der Systeme mit und ohne Goldcluster-Monolagen vorzunehmen (Abb. 74). Die Werte wurden den Messungen, welche in Abb. 73, S. 82 dargestellt sind, entnommen.

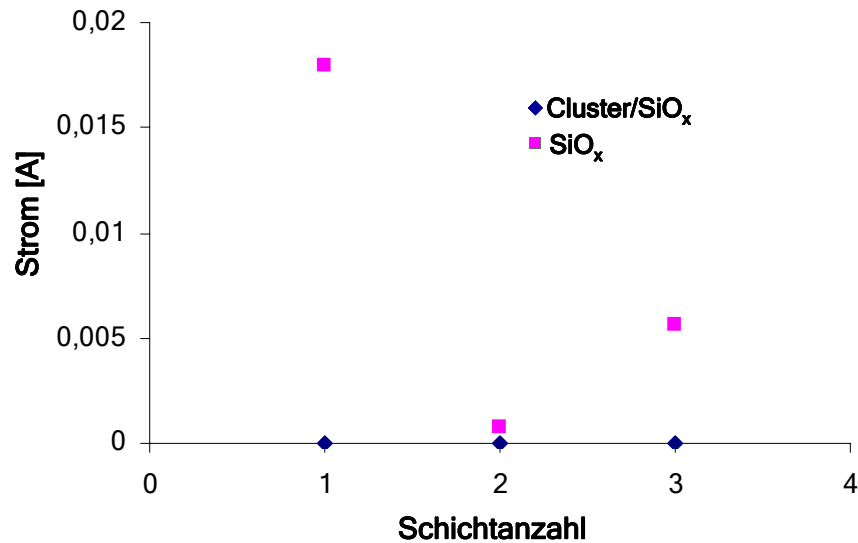


Abb. 74: Vergleich der Stromstärken von Multischichtsystemen mit und ohne Goldcluster-Monolagen bei 0,3 V in Abhängigkeit von der Schichtanzahl.

Innerhalb des Multischichtsystems sind zwischen den Goldcluster-Monolagen Tunnelprozesse zu erwarten, die zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit gegenüber den Systemen aus reinen SiO_x-Schichten führen sollten. Bei den Messungen mit Goldcluster-Monolagen wurden jedoch deutlich niedrigere Stromstärken gemessen als bei denen ohne Monolagen. Des Weiteren liegen die Werte zwischen $1,1 \cdot 10^{-7}$ und $1,9 \cdot 10^{-7}$ A und weisen keinen signifikanten Trend auf.

Die Stromstärken der Multischichtsysteme ohne Goldcluster-Monolagen nehmen erwartungsgemäß mit wachsender Schichtanzahl tendenziell ab, d.h. der Widerstand der SiO_x-Schichten steigt mit zunehmender Gesamtschichtdicke. Die Werte weisen jedoch starke Sprünge auf. Es ist anzunehmen, dass die Unregelmäßigkeiten in den Stromstärken auf die mangelhafte Kontaktierung des Siliziumwafers zurückzuführen ist.

Abb. 75, S. 84 zeigt eine Referenzmessung an dem reinen Siliziumsubstrat. Die Kontaktierung erfolgte analog zu den Multischichtsystemen.

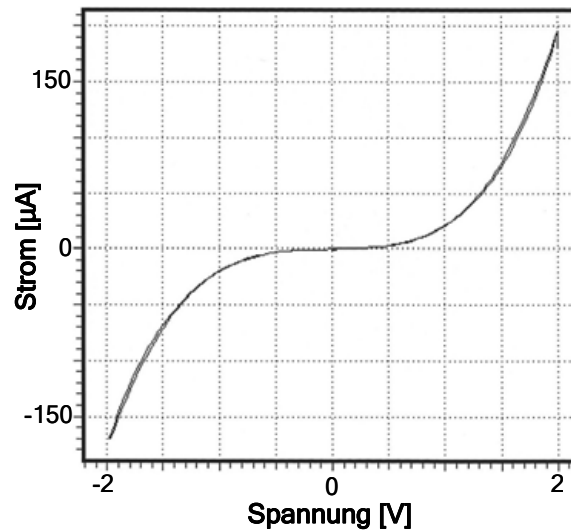


Abb. 75: Strom-Spannungs-Diagramm eines unbelegten Siliziumwafers.

Aus der Kurvenform wird deutlich, dass das elektrische Verhalten des Substrates alle weiteren Messungen dominieren muss. Der Wafer zeigt genau in dem Bereich eine Bandlücke, in dem auch die Coulomb-Blockade von Goldclustern zu erwarten ist. Sollten in diesem Bereich tatsächlich Coulomb-Blockaden auftreten, sind sie nicht einwandfrei von dem Strom-Spannungs-Verhalten des reinen Wafers zu unterscheiden. Die verwendeten Siliziumwafer sind demnach als Substrat für die elektrischen Messungen des Multischichtsystems nicht geeignet.

3.5.2.2 Multischichtsysteme auf Gold als Substrat

Aus den negativen Erkenntnissen des vorigen Kapitels wurde ein System auf Goldbasis entwickelt, um die ungünstigen Eigenschaften des Siliziumwafers zu umgehen. Dazu wurde in einem Vorversuch ein Glimmerplättchen zunächst frisch gespalten und anschließend mittels des anodischen Lichtbogenverfahrens mit einer etwa 400 nm dicken Goldschicht belegt, die eine lineare Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt (Abb. 78, S. 86) und zudem eine Rauheit aufweist, die unterhalb des Durchmessers des Goldclusters liegt und somit einen fehlerfreien Aufbau des Multischichtsystems ermöglicht (Kap. 3.2.2, S. 59). Die so dargestellte Oberfläche ist in Abb. 76, S. 85 zu sehen.

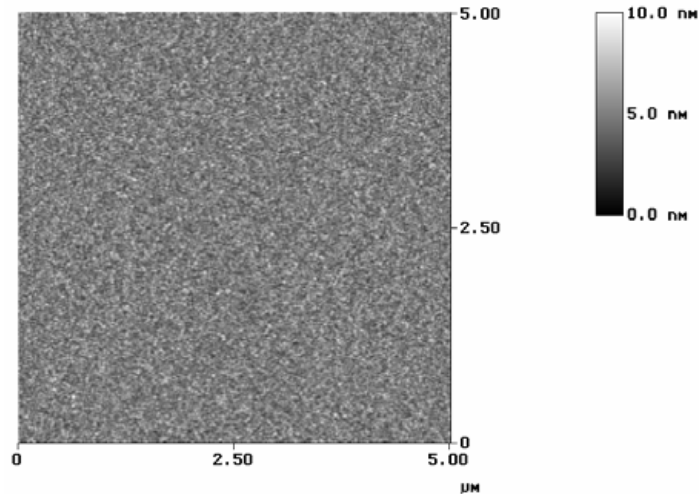


Abb. 76: AFM-Aufnahme einer mit Gold beschichteten Glimmer-Oberfläche.

Das leitfähige Substrat weist eine mittlere Rauheit von 0,65 nm auf. Damit liegt die Rauheit zwar deutlich über der des Siliziumwafers mit 0,1 nm, dennoch kann das Substrat, wie bereits nachgewiesen wurde, problemlos homogen und großflächig mit dem Goldcluster belegt werden.

Glimmer ist nicht leitfähig und kann daher nicht durch ein einfaches Anbringen eines Kupferdrahtes von der Rückseite mit der Messtechnik verbunden werden. In Abb. 77 wird schematisch eine praktikable Methode zur Kontaktierung und der Schichtaufbau verdeutlicht.^[161]

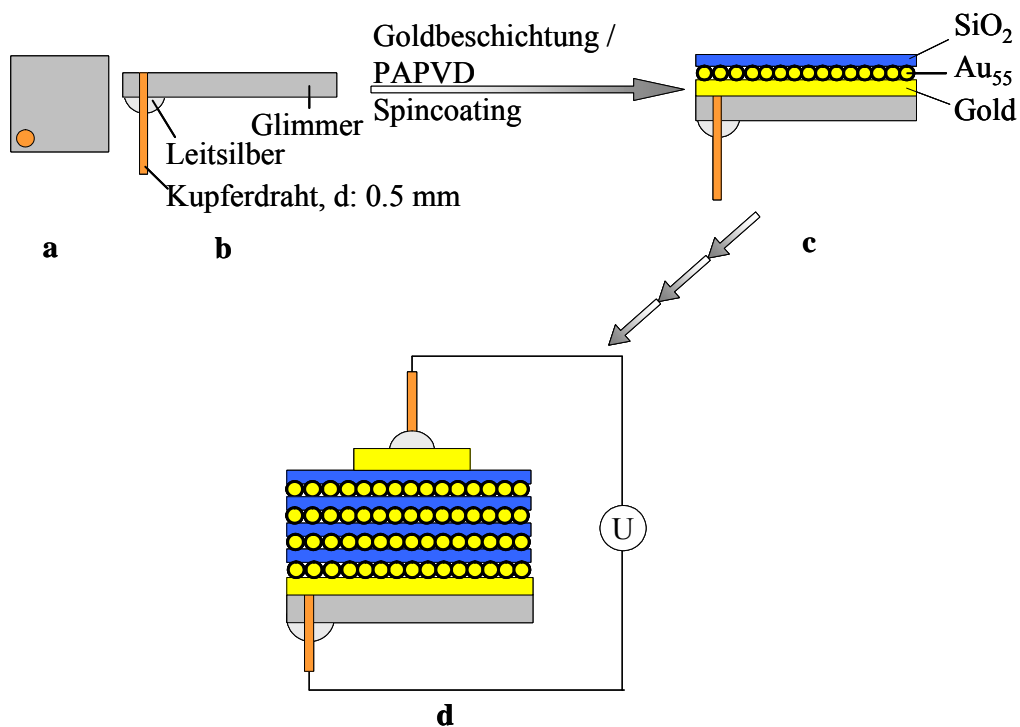


Abb. 77: Schematischer Aufbau und Kontaktierung eines Multischichtsystems auf einem goldbeschichteten Glimmerplättchen als Substrat.

Ein $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ großes Glimmerplättchen wurde am Rand mit einer Bohrung mit $0,5 \text{ mm}$ Durchmesser versehen (Abb. 77 (a)). Ein $0,5 \text{ mm}$ starker Kupferdraht wurde so in diese Bohrung gesteckt, so dass er plan mit der Oberfläche des Glimmerplättchens abschließt. Anschließend erfolgte die Befestigung mit Leitsilber (Abb. 77 (b)). Mit Hilfe des anodischen Lichtbogenverfahrens wurde eine ca. 400 nm dicke Goldschicht als Elektrode erzeugt. Mittels des Spincoating-Verfahrens entstand aus $50 \text{ }\mu\text{L}$ einer $2,8 \cdot 10^{-7}$ molaren Goldcluster-Lösung die erste Gold-cluster-Monolage, gefolgt wieder von einer ca. 5 nm dicken SiO_x -Schicht (Abb. 77 (c)). Mit der entsprechenden Wiederholung von Spincoating und Beschichtung mit SiO_x können Multischichtsysteme mit einer beliebigen Anzahl von Goldcluster/ SiO_x -Doppelschichten hergestellt werden. In Abb. 77 (d) ist beispielhaft ein Multischichtsystem, bestehend aus vier Doppelschichten, dargestellt. Als Gegenelektrode wurde erneut Gold durch eine entsprechende Lochmaske auf die abschließende SiO_x -Schicht aufgedampft. Die so entstandene Goldelektrode mit einem Durchmesser von 3 mm ermöglichte über eine Fixierung eines Kupferdrahtes mit Leitsilber die Kontaktierung mit der Messtechnik.

Die elektrische Charakterisierung erfolgte mit Hilfe von Strom-Spannungskennlinien in einem Spannungsbereich von $\pm 5 \text{ mV}$.

Abb. 78 zeigt als Referenzmessung die Kennlinie der reinen Goldoberfläche.

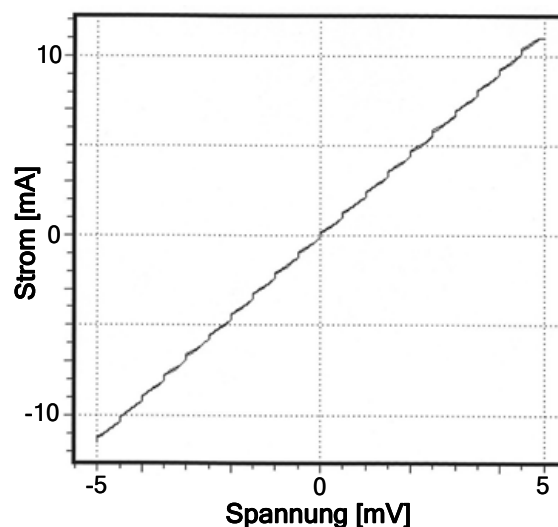


Abb. 78: Strom-Spannungs-Diagramm der reinen Goldoberfläche.

Die Kontrollmessung zeigt den zu erwartenden linearen Verlauf der Strom-Spannungskennlinie. Bei einer Spannung von 5 mV wird eine Stromstärke von 11 mA erreicht.

Auf dieser Grundlage wurde nun der Einfluss der Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten, im Vergleich zu reinen SiO_x-Schichten, auf das Strom-Spannungs-Verhalten untersucht. In Abb. 79 sind exemplarisch zwei typische Kennlinien für zwei Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten (links) und zwei ca. 5 nm dicke SiO_x-Schichten (rechts) in einem Spannungsbereich von +/- 5 mV dargestellt.

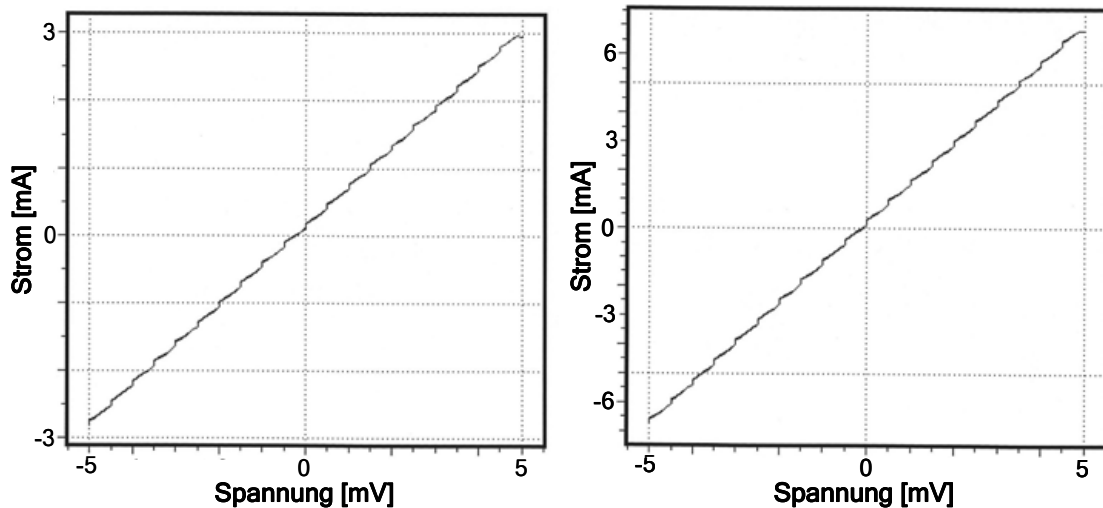


Abb. 79: Strom-Spannungs-Diagramme zweier Multischichtsysteme, bestehend aus zwei SiO_x-Schichten (links) ohne und (rechts) mit Goldcluster-Monolagen.

Für alle untersuchten Multischichtsysteme wurden lineare Strom-Spannungs-Kurven beobachtet. In dem Multischichtsystem existieren demnach keine Tunnelblockaden, da diese als „Coulomb Staircases“ in den Messkurven zu erkennen wären.

Die Kennlinien zeigen einen linearen Verlauf. Die kleinen Stufen in den Kurven sind keine Effekte des Multischichtsystems, sondern in der Messtechnik begründet. Das Multischichtsystem aus Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten zeigt bei 5 mV mit 6,8 mA einen stärkeren Stromfluss im Vergleich zu den reinen SiO_x-Schichten mit 3,0 mA. In Tabelle 1 sind neben der Referenzmessung des unbelegten Substrates die Messwerte für vier Multischichtsysteme, bestehend aus 1, 2, 4 und 8 Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten, enthalten. Zusätzlich sind Vergleichswerte für 2 und 8 SiO_x-Schichten mit einer Dicke von 5 nm pro Schicht aufgelistet.

Tabelle 1: Gegenüberstellung der Stromstärken bei 5 mV für Multischichtsysteme mit steigender Schichtzahl mit und ohne Goldcluster-Monolagen.

| Anzahl der Goldcluster/SiO _x -Doppelschichten | Strom [mA] Goldcluster/SiO _x | Strom [mA] SiO _x |
|--|---|-----------------------------|
| 0 (Goldsubstrat) | 11 | |
| 1 | 8,8 | |
| 2 | 6,8 | 3,0 |
| 4 | 4,6 | |
| 8 | 2,9 | 0,9 |

Das aus der Tabelle 1 resultierende Diagramm ist in Abb. 80 dargestellt.

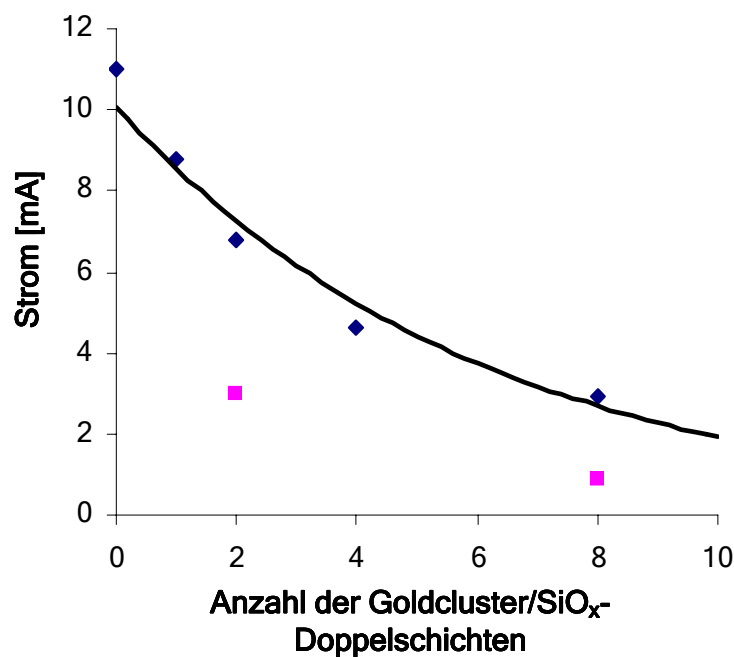


Abb. 80: Diagramm zur Abhängigkeit des Stromes von der Anzahl der Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten; zusätzlich eingefügt sind zwei Werte für reine SiO_x-Schichten.

Die Goldcluster-Monolagen üben somit in dem gemessenen Spannungsbereich von +/- 5 mV untereinander deutliche elektronische Wechselwirkungen durch isolierende, 5 nm dicke SiO_x-Schichten aus. Dies geht eindeutig aus dem Vergleich der Stromstärken der Goldcluster/SiO_x-Doppelschichten mit denen der reinen SiO_x-Schichten hervor. Die Stromstärken der Multischichtsysteme mit Goldcluster-Monolagen sind für die gemessenen Schichtanzahlen signifikant

höher als die Stromstärken ohne Cluster-Monolagen. Der Stromtransport durch das Multischichtsystem erfolgt offensichtlich über Tunnelprozesse der Elektronen von einer Goldclusterlage zur anderen, was den Widerstand des Systems herabsetzt.

Mit zunehmender Schichtanzahl sinken erwartungsgemäß die Stromstärken infolge steigender Tunneldistanzen. Der Tunnelabstand von Goldcluster zu Goldcluster beträgt ca. 5,7 nm. Er setzt sich aus der 5 nm dicken SiO_x -Schicht und der 0,7 nm dicken Ligandhülle des Clusters ($2 \cdot 0,35$ nm für PPh_3) zusammen. In Abb. 81 sind schematisch die angenommenen Prozesse durch das Multischichtsystem anhand einzelner Cluster verdeutlicht.

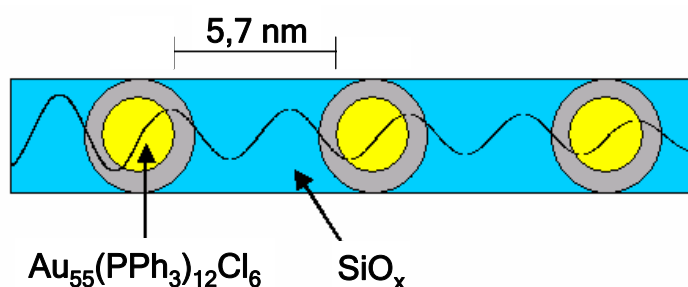


Abb. 81: Illustration des Tunnelprozesses durch ein Multischichtsystem.

Der Tunnelprozess wird durch die Wellenfunktion eines Elektrons durch das Multischichtsystem verdeutlicht. Das Elektron tunnelt von der linken Seite her kommend von Goldcluster zu Goldcluster durch die Ligandhülle des Clusters und die SiO_x -Schicht, wobei die Amplitude der Wellenfunktion exponentiell abnimmt. Dieser Effekt folgt aus dem asymptotischen Kurvenverlauf der Stromstärke (Abb. 80, S. 88). Oberhalb von etwa 10 Goldcluster/ SiO_x -Doppelschichten kommt es zum Zusammentreffen der Kurven der Stromstärken für Multischichtsysteme mit und ohne Goldcluster-Monolagen. Das bedeutet, dass bei einer Distanz von ca. 60 nm die Amplitude der Wellenfunktion des Elektrons gegen Null abgeklungen ist.

Mit den vertikalen, elektrischen Messungen durch ein Multischichtsystem aus Goldcluster-Monolagen und isolierenden 5 nm dicken SiO_x -Zwischenschichten ist es somit gelungen, die maximale Tunneldistanz zu bestimmen.

4 Zusammenfassung

Diese Arbeit beinhaltet die Darstellung und Charakterisierung von Multischichtsystemen aus Monolagen des Goldclusters $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ und SiO_x -Zwischenschichten. Die Charakterisierung der Multischichtsysteme beschränkt sich dabei nicht nur auf topografische, sondern beinhaltet auch elektronische Aspekte. Sie lieferte wertvolle Erkenntnisse bezüglich der elektronischen Wechselwirkungen von Goldcluster-Monolagen durch isolierende SiO_x -Barrieren.

Der Aufbau der Multischichtsysteme erfolgte durch eine Kombination aus den Techniken des anodischen Lichtbogenverfahrens zur Erzeugung dünner Schichten im unteren Nanometerbereich und der Langmuir-Blodgett-Technik bzw. des Spincoatings zur Herstellung dicht gepackter, ungeordneter Goldcluster-Monolagen.

Die Siliziumoxid-Schichten konnten im Bereich von 3 nm bis 1 μm stufenlos reproduziert werden. Das Siliziumoxid wird verfahrensbedingt nicht als stöchiometrisches SiO_2 , sondern als SiO_x mit einem Sauerstoffanteil von $1,5 < x < 2$ abgeschieden. Bereits bei einer Dicke von 3 nm sind die transparenten SiO_x -Schichten homogen und geschlossen. Mit einer Rauheit von unter 1 nm sind sie als Komponente zum Aufbau von Multischichtsystemen ideal geeignet.

Es wurde gezeigt, dass sich Goldcluster mit Hilfe der Langmuir-Blodgett(LB)-Technik großflächig als Monolagen auf einer Wasseroberfläche anordnen lassen. Auch nach dem Transfer auf Siliziumsubstrate sind die Monolagen homogen und großflächig geschlossen, ohne Defektstellen oder dreidimensionale Agglomerate auszubilden. Das Spincoating-Verfahren zur Erzeugung von Goldcluster-Monolagen wird in dieser Arbeit erstmalig beschrieben. Die mittels Spincoating erzeugten Monolagen sind mit den LB-Filmen qualitativ gleichwertig. Sie sind großflächig, geschlossen und homogen auf dem Substrat verteilt und können mit relativ geringem experimentellem Aufwand hergestellt werden. Beide Techniken wurden zur Erzeugung der Monolagen beim Aufbau eines Multischichtsystems eingesetzt.

Mit den hier beschriebenen Multischichtsystemen ist es gelungen, Goldcluster-Monolagen mit einem Abstand von 5 nm übereinander anzuordnen. TEM-Aufnahmen belegen den homogenen Aufbau der Schichten. Über den gesamten Bereich sind keine Brüche oder Fehlstellen zu erkennen, die eine elektrische Charakterisierung des Multischichtsystems negativ beeinflussen könnten.

Elektrische Messungen sind sowohl an Goldcluster-Monolagen in horizontaler Richtung, als auch vertikal durch das Multischichtsystem hindurch vorgenommen worden.

Für elektrische Messungen in horizontaler Ausdehnung konnte anhand von AFM- und REM-Untersuchungen an Elektroden nachgewiesen werden, dass sich Goldcluster-Monolagen zwar auf lithografisch hergestellte Elektrodenanordnungen mit einem Abstand von mehr als 60 nm übertragen lassen. Im Bereich von ± 2 V konnten jedoch keine Messkurven registriert werden, die für Tunnelprozesse zwischen den Cluster-Monolagen zu erwarten waren. Vielmehr lassen die Messungen in diesem Spannungsbereich auf einen Stromfluss durch das Substrat schließen. Für Elektrodenabstände unter 60 nm waren ebenfalls keine erfolgreichen elektrischen Messungen möglich, da vermutlich wegen des Abrisses der Monolage beim Trocknen die Schichten zerstört werden.

Wird ein Elektrodenfeld mit einem Elektrodenabstand von 160 nm durch Auftropfen einer hochkonzentrierten Goldcluster-Lösung vollständig bedeckt, liegen keine Kontaktierungsprobleme mehr vor. Auf diesem Weg konnte eine dichte, dreidimensionale Goldcluster-Anordnung elektrisch vermessen werden. Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigte einen geringeren Anstieg der Stromstärke in dem Bereich von ± 500 mV. Dieser Spannungsbereich entspricht dem einer Coulomb-Blockade des Goldclusters. Der Kurvenverlauf wird eindeutig durch die Goldcluster-Belegung hervorgerufen, wie Blindmessungen an unbelegten Elektroden zeigten.

Zur vertikalen Charakterisierung der Multischichtsysteme konnte durch die Beschichtung von Glimmer mit Gold ein elektrisch kontaktierbares Substrat entwickelt werden, das Rauheiten von unter 1 nm aufwies. Anhand der vertikalen Strom-Spannungs-Messungen an Multischichtsystemen aus Goldcluster-Monolagen, die durch 5 nm dicke SiO_x -Schichten voneinander getrennt vorlagen, konnten neue Aussagen über Tunneldistanzen getroffen werden. Aus elektronischer Sicht wurde mit einem System aus 8 Cluster/ SiO_x -Doppelschichten ein Tunnelsystem mit einer Tunneldistanz von insgesamt 60 nm realisiert. Die gemessene Stromstärke der Schichtsysteme nimmt mit zunehmender Schichtanzahl exponentiell ab, was eindeutig auf Tunnelprozesse zurückzuführen ist. Bisherige Messungen an Multischichtsystemen mit ca. 5 nm dicken Goldcluster-Filmen geben keine Informationen über Tunneldistanzen, da dipolare Wechselwirkungen innerhalb des Systems den Stromfluss dominieren und Tunneleffekte nicht erkennen lassen. In Goldcluster-Monolagen ist eine derartige Polarisierbarkeit der Clusterschichten jedoch nicht gegeben. Ein

Stromfluss durch das System ist nur durch das Tunneln von Elektronen möglich. Reine SiO_x -Schichten lassen nur einen signifikant geringeren Stromfluss zu. Die Messkurven beider Systeme treffen sich bei Schichtsystemen mit mehr als 10 Schichten. Entscheidend ist nur noch der Abstand der Elektroden, womit eine natürliche Grenze für Tunnelprozesse nachgewiesen werden konnte.

Die Ergebnisse der vertikalen elektrischen Messungen lassen sich als Erweiterung früherer Messungen an dreidimensionalen Anordnungen des Goldclusters heranziehen.^[47,59] Es liegen Tunnelprozesse von einer Elektrode zur anderen durch ein dreidimensionales System vor, in dem der Tunnelabstand von 0,7 nm - bestehend aus der Ligandhülle des Clusters - auf 5,7 nm erheblich erhöht wurde. Damit ist im Vergleich zu früheren Untersuchungen^[160,162] ein bislang maximaler Wert von 5,7 nm für die Tunneldistanz von Goldcluster zu Goldcluster erreicht worden.

5 Ausblick

In Bezug auf horizontale, elektrische Charakterisierungsmöglichkeiten der Goldcluster-Monolagen, die mittels der LB-Technik übertragen werden, ist eine Optimierung der Elektroden eine unabdingbare Notwendigkeit. Sollte es gelingen, Elektroden mit beliebigen Abständen herzustellen, die plan mit der Oberfläche des Substrates abschließen, um Abrisse zu verhindern, bieten die LB-Technik und das Spincoating-Verfahren sehr gute Möglichkeiten, die Ausdehnung des Tunneleffektes innerhalb geschlossener Monolagen zu untersuchen.

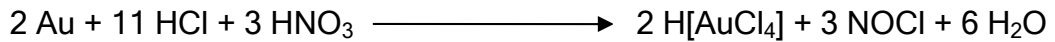
Die in dieser Arbeit vorgestellten Multischichtsysteme bieten die Basis zu weiterführenden Untersuchungen von Tunnelprozessen und vor allem Tunneldistanzen. Eine Optimierung der Parameter zur Herstellung der SiO_x -Schichten oder eine Verwendung anderer Materialien, z.B. TiO_2 könnte zu Zwischenschichten mit anderen Isolationsfähigkeiten führen und einen Aufbau von Multischichtsystemen mit 10 oder mehr Cluster/ SiO_x -Doppelschichten ermöglichen. Mit Hilfe von impedanzspektroskopischen Untersuchungen könnten über das vorliegende Multischichtsystem die Aktivierungsenergie des Tunnelprozesses in Abhängigkeit von der Tunneldistanz und der Schichtzahl näher bestimmt werden. Darüber hinaus würden auf diese Weise wichtige Wechselstromparameter, wie z.B. die Kapazität des Systems, zugänglich.

Ein Einsatz von Goldcluster-Monolagen als solches und in einer Anordnung als Multischichtsystem zusammen mit isolierenden Zwischenschichten ist in der Halbleiterindustrie denkbar. Nach einer Optimierung des Verfahrens könnten langfristig derartige Systeme in Form eines Floating Gate-Elements als Bausteine im Prozessorbereich eingeführt werden.

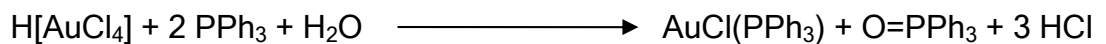
6 Experimenteller Teil

6.1 Synthese von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$

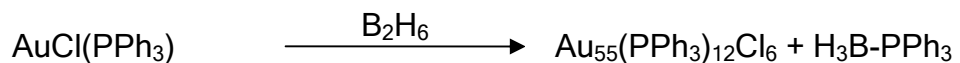
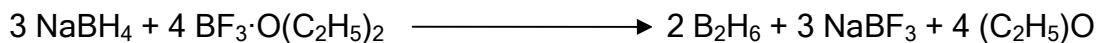
Die Darstellung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ erfolgt entsprechend Lit. 34 in mehreren Stufen. Zunächst wird elementares Gold in Tetrachlorogoldsäure überführt.



Im nächsten Schritt wird die Tetrachlorogoldsäure zum Triphenylphosphin-goldchlorid reduziert.



Der Goldcluster entsteht im nächsten Reaktionsschritt durch Reduktion des Gold-I-Komplexes mit Diboran. Das Diboran wird in einer vorgeschalteten Apparatur aus Natriumborhydrid und Bortrifluorid hergestellt und in situ umgesetzt.



Die Apparatur zur Darstellung des Goldclusters ist in Abb. 82 dargestellt.

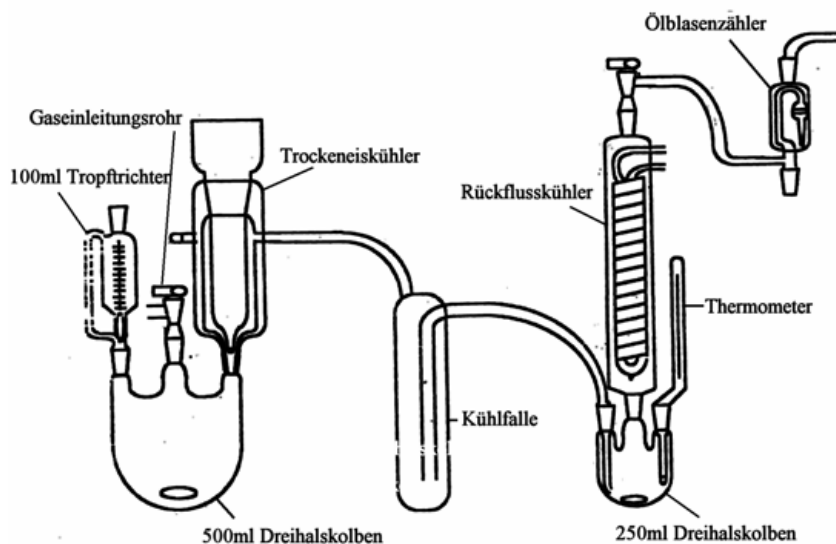


Abb. 82: Schematischer Aufbau der Reaktionsapparatur zur Herstellung von $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$.^[34]

6.2 Darstellung der Goldcluster-Monolagen

Die Goldcluster-Monolagen sind mit zwei verschiedenen Techniken hergestellt worden. Auf Siliziumwafer und verschiedene Elektrodenfelder wurden die Monolagen mit Hilfe der LB-Technik übertragen. Auf die mit Gold beschichteten Glimmer-Plättchen wurden mittels Spincoating Monolagen erzeugt.

Die dicke Belegung eines Vier-Finger-Elektrodenfeldes mit Goldclustern für elektrische Messungen wurde durch einfaches Auftropfen und Eintrocknen erreicht.

Für die Versuche wurde Dichlormethan als Lösungsmittel verwendet. Es verdampft sehr schnell und ist nur geringfügig in Wasser löslich (20 g/L bei 20°C).^[163] Mit diesen Eigenschaften ist es ideal für die Versuche mit der LB-Technik und dem Spincoating-Verfahren einsetzbar. Der Goldcluster ist in Dichlormethan für etwa 2 Stunden stabil. Daher sind die für die Versuche notwendigen Lösungen stets frisch anzusetzen und zur Abtrennung eventuell vorhandener größerer Agglomerate über Anotop zu filtrieren.

6.2.1 Goldcluster-Monolagen mittels LB-Technik

Ein kommerzieller Langmuir-Blodgett Trog wurde zur Erzeugung von Monolagen eingesetzt (Abb. 83).



Abb. 83: Fotografie des verwendeten Langmuir-Blodgett Trogs.

1·1 cm² große Siliziumwaferstücke wurden mit Ethanol (p.a.) gereinigt, in dem Probenhalter befestigt und in den mit bidestilliertem Wasser befüllten Trog getaucht. Der Probenhalter war eine spezielle Anfertigung, die einerseits die Befestigung von zwei Proben nebeneinander, andererseits durch ein Scharnier eine Einstellung jedes beliebigen Winkels des Substrates zur Wasseroberfläche

ermöglichte. In einem Winkel von 30° wurden die Goldcluster-Monolagen auf die Siliziumwafer übertragen.

$1 \cdot 10^{-5}$ M Goldcluster wurden in 1 mL Dichlormethan gelöst (dunkelbraun) und auf der Wasseroberfläche mit Hilfe einer Spritze in näherer Umgebung des Substrates gespreitet. Eine Spreitung über die gesamte Fläche des Troges führt vielfach zu Doppel- oder Multilagen. Anschließend wurde das gespreitete Material mit der langsamsten, einstellbaren Geschwindigkeit ($10 \text{ cm}^2/\text{min}$) komprimiert, bis der zuvor eingestellte Enddruck von 20 mN/m erreicht wurde. Die komprimierte Monolage wurde durch langsames Herausziehen des Probenhalters (1 mm/min) aus der Subphase auf das Substrat übertragen. Nach dem Transfer wurden die Proben im Exsikkator über Orangegel getrocknet und bis zur weiteren Verwendung verwahrt.

6.2.2 Goldcluster-Monolagen mittels Spincoating

Die Experimente zur Erzeugung von Goldcluster-Monolagen wurden an einem kommerziellen Spincoater durchgeführt, der in Abb. 84 zu sehen ist.



Abb. 84: Fotografie des verwendeten Spincoaters.

Glimmerstücke in einer Größe von $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ wurden, wie in Kap. 3.5.2.2, S. 84 beschrieben, für spätere elektrische Messungen vorbereitet und durch einen angelegten Unterdruck auf dem Probenteller fixiert. Der Prozess beginnt mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 100 U/min für eine Dauer von 5 Sekunden. Währenddessen wurden zügig $50 \mu\text{L}$ einer hellbraunen Goldclusterlösung ($2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol/L}$) mit einer Glasspritze auf das Substrat getropft. Durch die Rotation wird der Tropfen auf der gesamten Oberfläche gleichmäßig verteilt. Der Rotationsraum wird mit dem Deckel direkt nach dem Auftropfen geschlossen. Das Programm des Spincoaters beschleunigt die Rotation des Wafers innerhalb ei-

ner Sekunde auf 4000 U/min und hält diese für 25 Sekunden auf dieser Geschwindigkeit. Abschließend wird die Probe innerhalb einer Sekunde bis zum Stillstand abgebremst. Die Proben sind frei von Lösungsmittel und können nach einer Qualitätsprüfung direkt für weitere Versuche eingesetzt werden.

6.2.3 Elektrodenbelegung mit Goldclustern durch Auftropfen

Zur vollständigen Belegung eines Vier-Finger-Elektrodenfeldes mit Goldclustern wurde das Substrat vorsichtig mit Ethanol (p.a.) gereinigt und mit Druckluft getrocknet. Mit einer Glasspritze wurden 50 μL einer konzentrierten, dunkelbraunen Goldcluster-Lösung auf das Elektrodensystem aufgetropft und an Luft getrocknet. Licht- und rasterkraftmikroskopische Untersuchungen geben Aufschluss über die Dichte und Dicke der Belegung.

6.3 Erzeugung der Zwischenschichten

Das anodische Lichtbogenverfahren wurde zur Erzeugung der SiO_x -Zwischenschichten im Multischichtsystem, der Beschichtung der Glimmerplättchen mit Gold und der Realisierung einer Gegenelektrode zur Kontaktierung der Multischichtsysteme verwendet. Dabei waren der apparative Aufwand und das Prinzip des Beschichtungsablaufes im Wesentlichen identisch.

6.3.1 Aufbau der Anlage

Die Anlage für das anodische Lichtbogenverfahren ist bereits im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen etabliert, eingesetzt und detailliert beschrieben worden.^[40,164]

Das für den Beschichtungsvorgang wichtigste Element ist der in Abb. 85, S. 98 abgebildete Rezipient.



Abb. 85: Fotografie des Rezipienten.

- | | | | |
|-------------------|--------------|---------------------|---------------|
| a) Kathode | d) Shutter | g) Vorwiderstand | k) Handventil |
| b) Anode | e) Schauglas | h) Nadelventil | |
| c) Substrathalter | f) Netzgerät | i) Wasseranschlüsse | |

Die Apparatur enthält einen Kühlwasserkreislauf, an dem die Turbomolekularpumpe, die Elektroden und der Vorwiderstand angeschlossen sind. Sauerstoff wird dem Rezipienten aus der Druckflasche zugeführt.

Der Innenraum des Rezipienten ist in Abb. 86 fotografisch dargestellt.

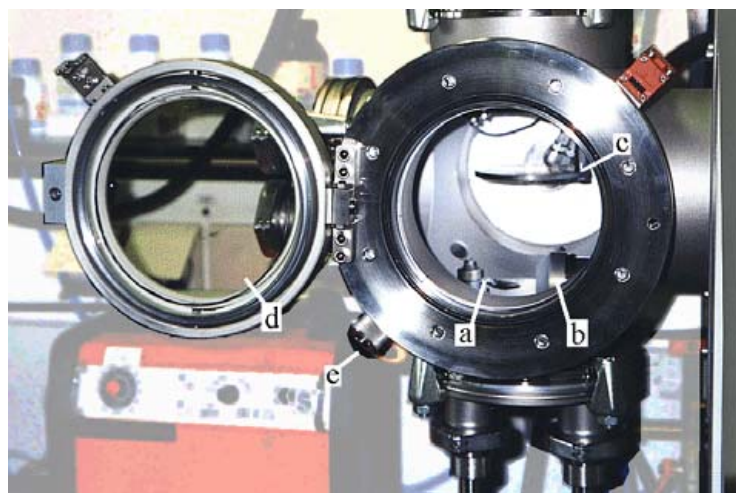


Abb. 86: Fotografie des Innenraumes des Rezipienten.

- | | |
|--|---------------|
| a) Anodenkopf mit Schiffchen für Verdampfungsgut | d) Schauglas |
| b) Kathodenkopf mit Hilfsanode | e) Handventil |
| c) Shutter | |

Im Innenraum des Rezipienten sind im unteren Bereich die Köpfe der beiden Elektroden zu erkennen. Sie sind wassergekühlt, um einer Überhitzung durch den Lichtbogen entgegenzuwirken. An der Anode befindet sich das Schiffchen für das Verdampfungsgut, an der Kathode ist für die Zündung des Lichtbogens die Hilfsanode montiert. Durch ihre trichterförmige Struktur werden von der Kathodenscheibe ausgehende Materialtropfen aufgehalten. In der Mitte des Reaktionsraumes ist der Shutter zu sehen. Er dient zur Abschirmung der Proben während der Zündungsphase und wird erst geöffnet, sobald sich ein stabiler Lichtbogen ausgebildet hat und das Verdampfungsgut geschmolzen ist.

Ein separates Netzteil sorgt für die Stromversorgung der Elektroden. Die Strom-, Spannungs- und Temperaturdaten des Beschichtungsprozesses werden über angeschlossene Multimeter an einen zugeschalteten Computer übermittelt und dort erfasst.

Die Evakuierung des Rezipienten erfolgt über den Pumpenstand. Dort befindet sich eine Drehschieberpumpe für das Vor- und eine Turbomolekularpumpe für das Hochvakuum. Darüber hinaus enthält der Pumpenstand die Steuereinheit und das Schwingquarzmessgerät. Mit Hilfe des Schwingquarzes lässt sich das Schichtwachstum während der Beschichtung verfolgen und kontrollieren. Das Messsystem arbeitet mit einem Quarz, welcher über einen Oszillator in eine Schwingung von ca. 6 MHz versetzt wird. Abb. 87 verdeutlicht den Aufbau des Schwingquarzmesskopfes.

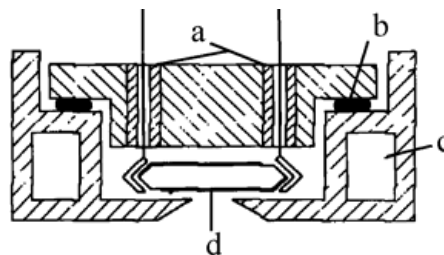


Abb. 87: Schematische Darstellung des Schwingquarzmesskopfes.

- | | |
|-------------------------------|------------------|
| a) Zuführung zum Schwingquarz | c) Wasserkühlung |
| b) Dichtung | d) Schwingquarz |

Bei einer Beschichtung wird der Schwingquarz ebenfalls mit Material überzogen. In Abhängigkeit von der abgeschiedenen Masse am Quarz ändert sich dessen Frequenz.

Der Zusammenhang lässt sich berechnen nach:

$$\frac{m}{m_0} = \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} = \frac{\tau_0 - \tau}{\tau_0} \quad (11)$$

m: abgeschiedene Masse ν: Resonanzfrequenz mit Störung τ: Periodendauer des unbeschichteten Quarzes
 m₀: Masse des Quarzes ν₀: Resonanzfrequenz ohne Störung τ₀: Periodendauer des beschichteten Quarzes

Über die spezifische Dichte des Schichtmaterials ist die Schichtdicke zu ermitteln.

$$d = \frac{m_0}{\rho \cdot A} \cdot \frac{\nu_0 - \nu}{\nu_0} \quad (12)$$

d: Schichtdicke ρ: spez. Dichte des Materials ν: Resonanzfrequenz mit Störung
 m₀: Masse des Quarzes A: Fläche der Schicht ν₀: Resonanzfrequenz ohne Störung

Die Berechnung der Schichtdicke und der momentanen Beschichtungsrate des Prozesses wird von der Elektronik simultan übernommen. Zur Kalibrierung dieser Berechnung ist für jedes Material ein „Tooling-Faktor“ zu bestimmen. Dazu werden Beschichtungen auf Siliziumwafern vorgenommen und die Schichtdicke absolut mit dem AFM bestimmt. Der Quotient aus der absoluten Messung und der berechneten Schichtdicke aus der Schwingquarzmessung ergibt den „Tooling-Faktor“.

$$t = \frac{d_{\text{AFM}}}{d_{\text{Schwingquarz}}} \quad (13)$$

t: Tooling-Faktor; d: Schichtdicke

Die Abweichung wird an dem Steuergerät eingegeben und von der Elektronik automatisch für Folgemessungen berücksichtigt.

6.3.2 Prinzip des Beschichtungsprozesse

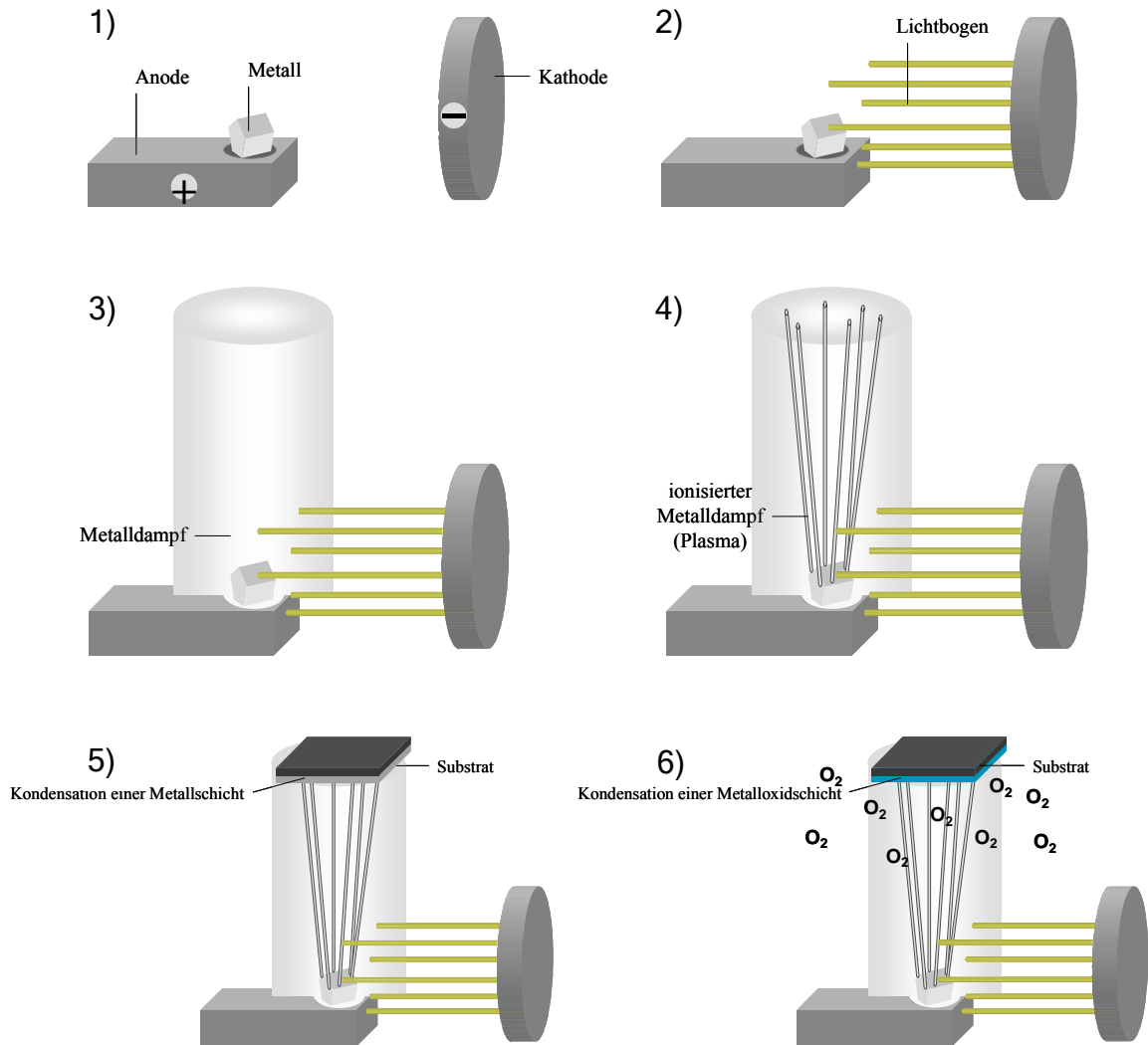


Abb. 88: Prinzipielle Darstellung des Beschichtungsprozesses im anodischen Lichtbogenverfahren.^[12]

Abb. 88 (1) verdeutlicht die Form der Elektroden und die räumliche Anordnung der Kathode zur Anode mit dem darauf befindlichen Verdampfungsgut. Bei der Zündung durch die hier nicht abgebildete Hilfsanode entsteht an der Kathode das kathodische Plasma (2). Das Beschichtungsmaterial wird erhitzt, schmilzt und geht schließlich in die Gasphase über (3). Die Jets der Kathode ionisieren den Materialdampf, und es entsteht ein anodisches Plasma, welches in das Vakuum des Rezipienten expandiert (4). Das anodische Plasma trifft auf das im oberen Bereich der Beschichtungskammer befindliche Substrat. Die Ionen kondensieren und bilden eine Schicht aus (5). Wird dieser Prozess in einer Sauerstoffatmosphäre durchgeführt, werden die Ionen in Oxide überführt und lagern sich als Oxidschicht auf dem Substrat ab (6).

Der Ionisierungsgrad des Plasmas ist von der Wärmeabfuhr am Materialschiffchen und der Einstrahlrichtung der Jets abhängig.

Durch einen guten Wärmetransport am Schiffchen an der Anode erreicht die Materialschmelze eine geringere Temperatur. Das zieht eine niedrigere Abdampfrate und somit einen höheren Ionisierungsgrad des Plasmas nach sich.

Die Einstrahlrichtung der Jets auf das Materialschiffchen ist von der Position der Kathode zur Anode abhängig. Trifft das kathodische Plasma mehr unterhalb des Verdampfungsgutes auf das Anodenschiffchen, so wird das Material zwar verdampft, die Jets erreichen allerdings nicht direkt den Dampf, wodurch eine sehr geringe Ionisierungsrate erzielt wird. Dieser Prozess entspricht einer Beschichtung durch thermisches Verdampfen. Gelangen die Jets hingegen auf den Dampf direkt oberhalb des Schiffchens, werden hohe Ionisierungsraten erreicht.^[165]

6.3.3 Beschichtungsablauf

Für jedes verwendete Beschichtungsmaterial ist das geeignete Schiffchen zu wählen, um einer Reaktion des zu verdampfenden Materials mit dem Schiffchen vorzubeugen.^[166] Für die Beschichtung mit Gold eignet sich ein kommerzielles Wolframschiffchen. Die Befestigung an der Elektrode erfolgt zwischen zwei Edelstahlzylindern. Für die Verwendung von Silizium als Beschichtungsgut wurden selbst entworfene Graphitschiffchen verwendet. Die Vorratsmulde des verwendeten Schiffchens wird mit granuliertem Material gefüllt. Ein befülltes Schiffchen kann mehrfach verwendet werden. Erst wenn die Beschichtungsrate deutlich abfällt, muss es erneut befüllt und je nach Zustand ausgetauscht werden.

Abb. 89 zeigt Fotografien der verwendeten Schiffchen mit Granulat.

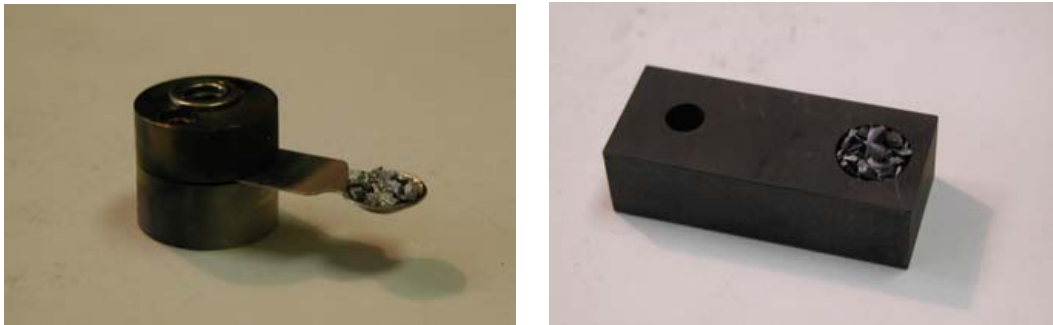


Abb. 89: Fotografien des Wolfram- (links) und des Kohleschiffchens (rechts).

Die Schiffchen werden in den unteren Bereich des Rezipienten geschraubt (s. Abb. 86 (a), S. 98). Als Substrate dienen $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ große Siliziumwaferstücke oder $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ Glimmerplättchen. Zur Reinigung wurden die Siliziumwafer mit einigen Tropfen Ethanol (p.a.) benetzt und mit einem fusselfreien Tuch unter leichtem Druck abgewischt. Eventuell vorhandene Fusselreste wurden mittels Druckluft (Dust-Off) von der Waferoberfläche entfernt. Die Glimmerplättchen wurden gereinigt, indem mit einem Klebestreifen die obere Schicht abgezogen wurde. Der frisch gespaltene Glimmer benötigt keine weitere Behandlung mit Lösungsmittel und kann direkt verwendet werden.

Die Proben wurden auf einen Probenhalter geklebt und in dem Rezipienten positioniert.

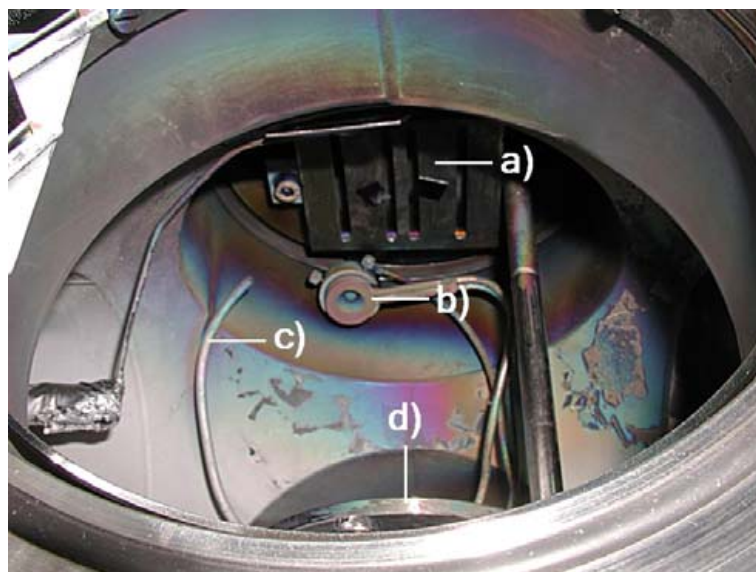


Abb. 90: Fotografie des oberen Teils des Rezipienten.

- | | |
|-------------------------|--------------------|
| a) Probenhalter | c) Sauerstofflanze |
| b) Schwingquarzmesskopf | d) Shutter |

Der Probenhalter (Abb. 90, S. 103 (a)) befindet sich 20 cm oberhalb des Verdampfungsgutes, der Shutter (d) in der Mitte zwischen Anodenschiffchen und Probenhalter. Er wird vor Versuchsbeginn zwischen das Beschichtungsmaterial und die Substrate eingedreht.

Der Rezipient wird auf einen Druck von ca. $5 \cdot 10^{-5}$ mbar evakuiert. Für die oxidischen Zwischenschichten wird die Sauerstoffzufuhr in den Rezipienten mit einem Nadelventil auf einen Druck von ca. 10^{-2} mbar geregelt. Über die Sauerstofflanze (c) gelangt das Gas in die unmittelbare Nähe der Substrate. Sobald sich ein konstanter Druck in der Beschichtungskammer eingestellt hat, kann der Zündvorgang gestartet werden. Eine schematische Darstellung des Stromkreises ist in Abb. 22, S. 28 gezeigt.

Der Stromkreis verläuft während des Beschichtungsprozesses zwischen Anode und Kathode. Zur Zündung des kathodischen Plasmas wird die Hilfsanode dem Stromkreis zugeschaltet. Sobald sich ein stabiler Lichtbogen ausgebildet hat, wird die Hilfsanode wieder vom Stromkreis getrennt. Sobald das Beschichtungsgut geschmolzen ist und sich das Plasma ausgebildet hat, wird der Shutter geöffnet. Das Material verdampft, breitet sich in dem Rezipienten aus und beschichtet die Substrate. Über eine Computeranzeige werden während des Prozesses die Stromstärke und die Temperatur verfolgt. Die Beschichtungsrate wird am Schwingquarzmessgerät angezeigt. Typische Beschichtungsraten liegen bei 1-3 nm/s. Gegebenenfalls kann die Rate durch Nachregelung der Stromstärke und des Rezipienteninnendruckes über die Gaszufuhr eingestellt werden.

Für diese Arbeit wurden Zwischenschichten von ca. 5 nm eingesetzt. Eine Kontrolle der Schichtdicke unter 10 nm ist wegen der Trägheit der Anzeige am Schwingquarzmessgerät nicht möglich. In diesem Fall werden die Schichtdicken über die Zeit geregelt. Eine ca. 5 nm dicke SiO_x -Schicht wird bei einem Anfangsdruck von 10^{-5} mbar und einem Innendruck von $2 \cdot 10^{-2}$ mbar nach der Reaktivgaszufuhr in einer Beschichtungszeit von 3 s erreicht. Die notwendige Stromstärke zum Zünden des Lichtbogens ist auf 75 A einzustellen. Die Temperatur im Rezipienten beträgt während des Prozesses 25 - 35°C.

Bei einer Beschichtung mit Gold stellte sich bei einem Anfangsdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar und einer Stromstärke von 25 A eine Beschichtungsrate von 5 - 10 nm/s ein. Die Temperatur stieg während des Prozesses nur geringfügig auf 25°C an.

Um kreisförmige Goldelektroden auf die Multischichtsysteme aufzubringen, wurde eine Lochmaske verwendet, wie in Abb. 91 gezeigt ist.

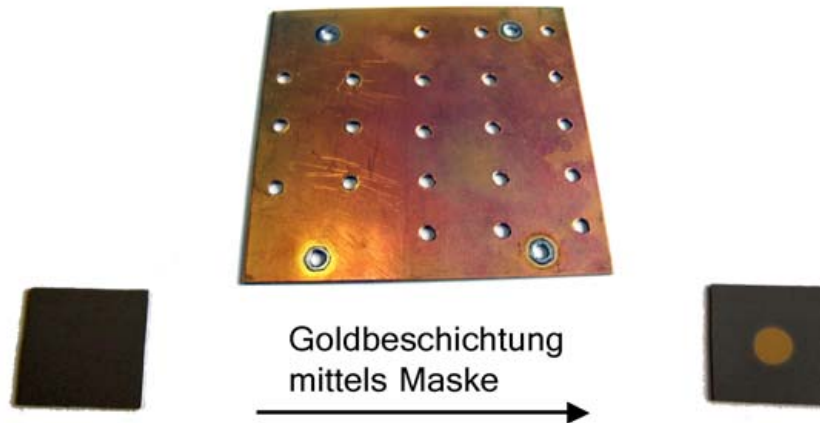


Abb. 91: Fotografischer Verlauf zur Elektrodendarstellung.

Dazu wurde eine Metallplatte auf die Größe des Probenhalters zugeschnitten und mit Bohrungen von 3 mm Durchmesser versehen. Die Substrate wurden auf dem Probenhalter so positioniert, dass sich die Löcher nach der Verschraubung der Maske mit dem Probenhalter direkt über der Substratmitte befanden. Nach einer Goldbeschichtung sind Goldkreise auf den Proben zu erkennen, die ideal als Elektrode für elektrische Messungen verwendet werden können.

6.4 Darstellung der Multischichtsysteme

Durch die Kombination der oben beschriebenen Verfahren wurden die Multischichtsysteme aufgebaut. In Abb. 92 wird die Darstellung des Schichtsystems verdeutlicht.

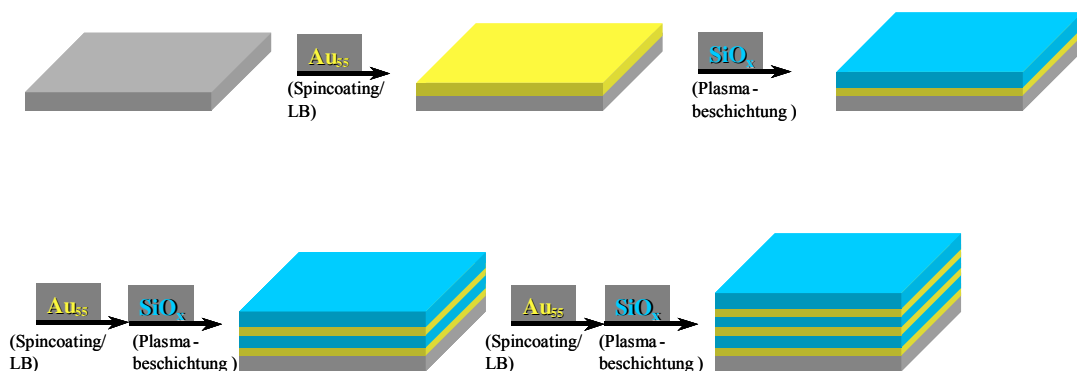


Abb. 92: Schematischer Aufbau der Multischichtsysteme aus Goldcluster-Monolagen und SiO_x -Zwischenschichten.

Auf eine gereinigte Oberfläche wurde mittels Spincoating-Verfahren bzw. LB-Technik eine Goldcluster-Monolage abgelegt. Nach vierstündiger Trocknung im Vakuum wurde die Probe auf den Probenhalter geklebt und in dem Rezipienten positioniert. Über den anodischen Lichtbogenprozess wurde die Probe anschließend mit SiO_x beschichtet. Diese Sequenz wird so oft wiederholt, bis die gewünschte Schichtzahl erreicht ist. Abschließend wird die Goldelektrode auf das Multischichtsystem aufgebracht.

6.5 Topographische Charakterisierung

Eine lichtmikroskopische Kontrolle der Proben vermittelt einen ersten Eindruck über die Fehlerfreiheit. Anschließende AFM-Untersuchungen zeigen detaillierte Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit und Schichtdicke der Proben.

TEM-Untersuchungen am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen boten eine Analyse des synthetisierten Goldclusters und der transferierten Goldclusterlagen mittels der LB-Technik. Die TEM-Untersuchungen an einem Multischichtsystem wurden mit einer speziellen Präparationstechnik an der Zentralen Einrichtung Elektronenmikroskopie der Universität Ulm ermöglicht.

Schematisch ist die Probenpräparation in Abb. 93 zu sehen.

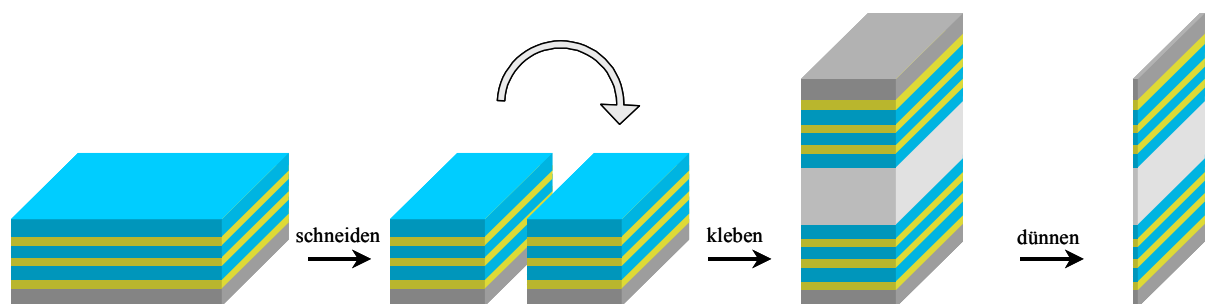


Abb. 93: Schematischer Aufbau des Multischichtsystems aus Goldcluster-Monolagen und SiO_x -Zwischenschichten.

Das Multischichtsystem wird zerschnitten und zur besseren Stabilisierung mit den Oberseiten aufeinander geklebt. Anschließend wird die Probe bis zur ausreichenden Transparenz für das TEM geschliffen.

Die REM-Aufnahmen wurden von der Firma AlcoveSurfaces GmbH in Gladbeck durchgeführt.

6.6 Elektrische Charakterisierung

Die elektrische Charakterisierung wurde sowohl in horizontaler Richtung an Goldcluster-Monolagen als auch in vertikaler Richtung am Multischichtsystem aus Goldcluster-Monolagen und SiO_x -Zwischenschichten vorgenommen.

6.6.1 Horizontale Messungen

Die verwendeten Elektroden wurden vom Institut für Angewandte Physik der TU Delft sowie vom Institut für Experimentalphysik am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart zur Verfügung gestellt.

Die Elektroden aus Delft bestanden aus Leiterbahnen auf isolierendem AlO_x . In einem Elektrodenfeld waren die Elektrodenpaare in einem Abstand von 60 nm, in einem anderen in einem variierenden Abstand von 10 - 275 nm angeordnet. Die Höhe der Elektroden beträgt 30 nm.

Die Elektrodenstruktur aus Stuttgart besteht aus 4 parallel angeordneten, ca. 20 nm hohen Fingern aus Au/Pd (60/40) und wurde vom Siliziumsubstrat durch eine 200 nm dicke SiO_2 -Schicht isoliert. Der Abstand zwischen den Elektrodenfingern betrug 160 nm.

Die Elektroden wurden sowohl mittels der LB-Technik mit Goldcluster-Monolagen als auch mit einem Tropfen einer konzentrierten Goldcluster-Lösung belegt und elektrisch vermessen. Abb. 94 verdeutlicht den Aufbau für horizontale Messungen.

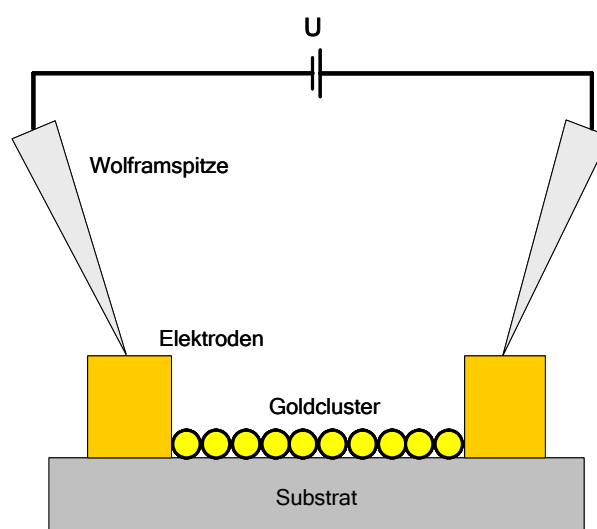


Abb. 94: Schematische Darstellung der horizontalen Messanordnung.

Die Kontaktflächen eines Elektrodenpaares wurden mit zwei Messspitzen aus Wolfram kontaktiert. Je nach Art der Elektroden wurden cyclovoltametrisch Spannungsbereiche von -2 bis +2 V, -5 bis +5 V und -10 bis +10 V durchlaufen. Die resultierende Stromstärke wurde aufgezeichnet und als Strom-Spannungskennlinien dargestellt.

Die Messungen sind am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart durchgeführt worden.

6.6.2 Vertikale Charakterisierung

Zur Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien erfolgte die Kontaktierung des Multischichtsystems einerseits über das Substrat, andererseits über die kreisförmige Elektrode auf der Oberseite des Schichtsystems (Abb. 72, S. 81).

Wurden leitfähige Siliziumwafer als Substrat verwendet, konnten diese durch einfaches Ankleben eines Kupferdrahtes mit Leitsilber von der Unterseite her kontaktiert werden.

Mit Glimmer als Substrat musste zuvor eine kontaktierbare Elektrode präpariert werden. Abb. 95 verdeutlicht die notwendigen Veränderungen an dem Glimmerplättchen.

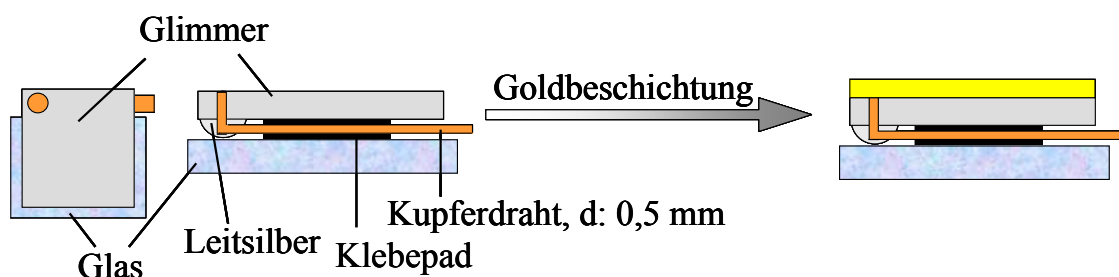


Abb. 95: Schema zur Präparation der Glimmerplättchen.

Ein $1 \cdot 1 \text{ cm}^2$ großes Glimmerstück wurde mit einer Bohrung von 0,5 mm im Durchmesser versehen. Um mehrere Prozesse zum Aufbau des Multischichtsystems an dem Substrat, welches sehr dünn, leicht und instabil ist, durchführen zu können, wurde es zur Stabilisierung auf ein Objektträgerstück aus Glas geklebt. Ein Kupferdraht mit dem Durchmesser der Bohrung wurde an einem Ende im rechten Winkel umgebogen und so in die Bohrung gesteckt, dass das Drahtende mit der Glimmeroberfläche plan abschließt. Dies konnte erreicht werden, indem die frisch gespaltene Glimmeroberfläche auf einen gereinigten Objektträger gelegt wurde. Der Draht wurde mit Leitsilber fixiert. Zur zusätzlichen Stabilisierung wurde der Draht längs der Glimmerunterseite mit Natrium-

wasserglas befestigt. Eine zusätzliche Fixierung des Drahtes empfiehlt sich aufgrund der Fliehkräfte beim Spincoating-Verfahren und als Zugentlastung für die elektrischen Messungen. Abschließend wurde das Substrat mit einer ca. 400 nm dicken Goldschicht belegt. Dazu wurden 0,8 g Gold mit den üblichen Beschichtungsparametern im anodischen Lichtbogenverfahren verdampft. Die Messanordnung der Multischichtsysteme auf den beiden Substraten ist in Abb. 96 gegenübergestellt.

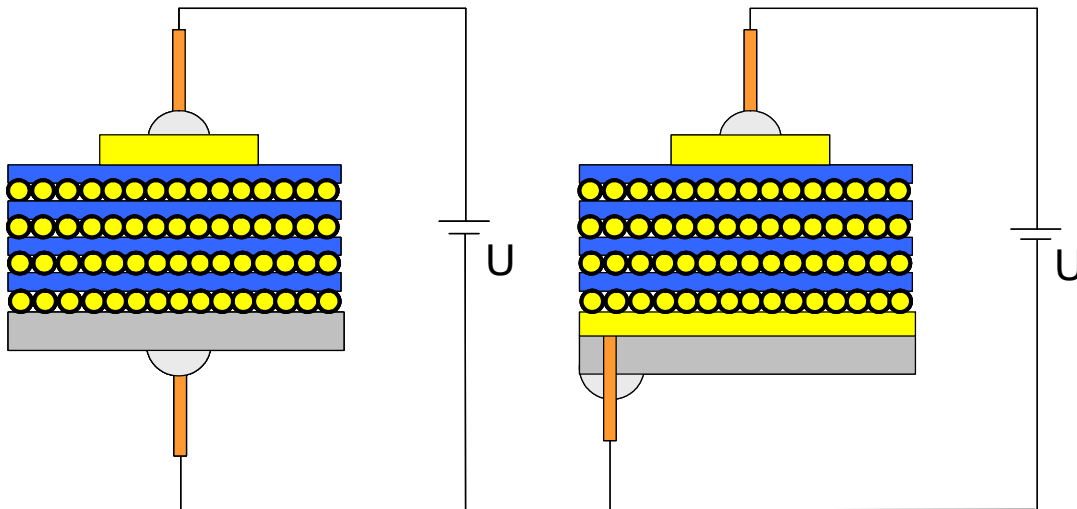


Abb. 96: Kontaktierungsschema für vertikale elektrische Messungen mit Siliziumwafer (links) und mit Gold beschichtetem Glimmerplättchen als Substrat (rechts).

Die Strom-Spannungs-Kennlinien wurden mit Hilfe von cyclovoltametrischen Messungen mit einem Impedanzmessgerät EM 6e der Firma Zahner Elektrik, Kronach aufgezeichnet und computerunterstützt gespeichert. Die Messungen der auf Siliziumwafern aufgebauten Multischichtsysteme fanden in einem Spannungsbereich von -1 bis +1 V statt. Die Multischichtsysteme mit Gold beschichteten Glimmersubstraten wurden im Spannungsbereich von -5 bis 5 mV elektrisch charakterisiert.

7 Verwendete Chemikalien und Geräte

Chemikalien:

| | |
|-----------------------------|--|
| Anotop-Filter | Anotop10, 0,02 μm , Whatman, Brentford |
| Benzol | p.a., 2,5 L, Fluka, Buchs |
| Bortrifluoriddiethyletherat | 1 L, Fluka, Buchs |
| Dichlormethan | p.a., 2,5 L, Fisher Chemicals, Pittsburgh |
| Druckluft | Dust-Off, Plano, Wetzlar |
| Elektroden | - TU Delft, 80 nm Elektrodenabstand auf AlO_x , 10 - 275 nm Elektrodenabstand auf AlO_x - MPI für Festkörperforschung Stuttgart, 160 nm Elektrodenabstand auf SiO_x |
| Ethanol | 99,8 % p.a., 2,5 L, Roth, Karlsruhe |
| Ethylenglykoldimethylether | 99+ %, 1 L, Acros, Geel |
| Glasplättchen | Menzel-Gläser, Braunschweig |
| Glimmer | Plano, Wetzlar |
| Gold | Reingold, Barren, Sparkasse Essen |
| Goldcluster | Anorganische Chemie der Universität Duisburg- Essen |
| Kupfergrids | Plano, Wetzlar |
| Molekularsieb | 0,4 nm, AppliChem, Darmstadt |
| Natriumborhydrid | Merck, Darmstadt |
| Pentan | p.a., 1 L, AppliChem, Darmstadt |
| Sauerstoff | 4.5, Messer Griesheim, Krefeld |
| Silizium | 99,999 %, 1,5 mm, Balzers Materials, Liechtenstein |
| Siliziumwafer | n(As)-dotiertes Silizium (111), 0,003 Ωcm , 375 μm , SilChem, Freiberg |
| Triphenylphosphin | p.a., 250 g, Merck, Darmstadt |
| Wolframschiffchen | BD 482 042-T, Balzers Materials, Liechtenstein |

Geräte:

| | |
|--------------------------|---|
| AFM | Nanoscope IIIa, Digital Instruments, Woodbury |
| Digitalkamera | C 3030 Zoom, Olympus, Hamburg |
| Druckmesseinheit | CompactFullRange™ Gauge, PfeifferVacuum, Asslar |
| Hochlastwiderstand | 0,3 Ω, wassergekühlt, APVV, Essen |
| Hochstromnetzgerät | ISI 5 CL, Lorch, Auenwald |
| Impedanzmessgerät | EM 6e, Zahner Meßtechnik, Kronach |
| Langmuir-Blodgett-Anlage | Nima™ Technology, Type 611, Coventry |
| Lichtmikroskop | BX 41 mit Interferenzeinheit, Olympus, Hamburg |
| Multimeter | - Voltcraft ME-22T, Conrad Electronics, Essen - Voltcraft M-4660A, Conrad Electronics, Essen |
| REM | XL 30, SFEG, Philips, Eindhoven |
| Schwingquarzmessgerät | IL150, Intellemetrics, Glasgow |
| Spincoater | Model 6700, Speciality Coating Systems, Indianapolis |
| TEM | CM 200 FEG, Philips, Eindhoven |
| Turbomolekularpumpe | TMH 260, Pfeiffer Vacuum, Asslar |
| Vakuumpumpenstand | PLS160, Pfeiffer Vacuum, Asslar |

8 Symbole und Abkürzungen

| | |
|------------------|---|
| ϵ_0 | Dielektrizitätskonstante des Vakuums |
| ϵ_r | relative Dielektrizitätskonstante |
| λ | Wellenlänge |
| ν | Resonanzfrequenz |
| σ | Leitfähigkeit |
| τ | Periodendauer |
| ρ | spezifische Dichte |
| a | Anzahl von Atomen |
| A | - präexponentieller Faktor - Fläche |
| AFM | Atomic Force Microscope |
| C | Kapazität |
| C_0 | Leerkapazität |
| CPE | Constant Phase Element |
| CS | Coulomb Staircase |
| CVD | Chemical Vapor Deposition |
| d | - Schichtdicke - Durchmesser |
| D | - Drain - Objektdicke |
| d_{Obj} | Auflösung |
| E | Energie |
| e | Elementarladung |
| E_A | Aktivierungsenergie |
| E_C | Coulomb-Energie |
| E_F | Fermi-Energie |
| E_T | Thermische Energie |
| EUVL | Extrem Ultra Violett Lithografie |
| EXAFS | Extended X-ray Absorption Fine Structures |
| f | Frequenz |
| h | Plancksches Wirkungsquantum |
| I | Stromstärke |
| I_{DS} | Stromfluss von Drain nach Source |
| k_B | Boltzmann-Konstante |

| | |
|-------|---|
| konz. | konzentriert |
| LB | Langmuir-Blodgett |
| m | Masse |
| M | Magische Zahl |
| n | Anzahl |
| p.a. | pro analysi (zur Analyse) |
| PAPVD | Plasma Assisted Physical Vapor Deposition |
| PE | Primärelektronen |
| PVD | Physical Vapor Deposition |
| R | - Allgemeine Gaskonstante - Widerstand |
| r | Radius |
| RE | Rückgestreute Elektronen |
| REM | Raster-Elektronen-Mikroskop |
| R_Q | Quantenwiderstand |
| R_T | Tunnelwiderstand |
| S | Source |
| SE | Sekundärelektronen |
| SET | Single Electron Tunneling |
| SIMIT | Size Induced Metal Insulator Transition |
| STM | Scanning Tunneling Microscope |
| T | Temperatur |
| t | Tooling-Faktor |
| TEM | Transmissions-Elektronen-Mikroskop |
| U | Spannung |
| U_b | Beschleunigungsspannung |
| U_G | Gate-Spannung |
| USB | Universal Serial Bus |
| Upm | Umdrehungen pro Minute |
| V_D | Drain-Spannung |
| V_S | Source-Spannung |
| VE | Vollständig Entionisiert |
| x | Stöchiometrischer Faktor |
| Z | Impedanz |

9 Literaturverzeichnis

- [1] H. Paschen, C. Coenen, T. Fleischer, R. Grünwald, D. Oertel, C. Revermann, *Nanotechnologie*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, **2004**
- [2] R.P. Feynman, *Eng. Sci.*, **1960**, *23*, 22
- [3] K.H. Meiwes-Broer, *Physikalische Blätter*, **1999**, *55*, (1), 21
- [4] G.A. Ozin, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, (10), 612
- [5] A. Qin, Y.N. Xia, J.A. Rogers, R.J. Jackman, X.M. Zhao, G.M. Whitesides, *Top. Curr. Chem.*, **1998**, *194*, 1
- [6] S. Okazaki, J. Moers, in: *Nanoelectronics and Information Technology*, Ed.: R. Waser, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, 225
- [7] F.-Ch. Lo, *Intel EUV Mask Technology*, Intel Developer Forum, **19.02.2003**, San Jose
- [8] G.E. Moore, *Electronics*, **1965**, *38*, 114
- [9] B.E. Deal, *Interface*, **1997**, *6*, 18
- [10] H. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, *Science*, **2001**, *293*, 76
- [11] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H.B. Weber, M. Mayor, H. v. Löhneysen, *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, *88*, (17), 176804
- [12] G. Schmid, B. Corain, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 3081
- [13] J.R. Blackborow, D. Young, *Metal Vapour Synthesis*, **1979**, Springer Verlag, New York
- [14] J.S. Bradley, in *Clusters and Colloids, From Theory to Applications* Ed.: G. Schmid, **1994**, Wiley-VCH, Weinheim
- [15] A. Fojtik, A. Henglein, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 252
- [16] M.S. Sibbald, G. Chumanov, T.M. Cotton, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 4672
- [17] M.S. Yeh, Y.S. Yang, Y.P. Lee, H.F. Lee, Y.H. Yeh, C.S. Yeh, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 6851
- [18] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, H.J. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 8333
- [19] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, H.J. Sawabe, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, *104*, 9111
- [20] F. Mafuné, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 7575
- [21] K.J. Klabunde, P.L. Timms, P.S. Skell, S. Ittel, *Inorg. Synth.*, **1979**, *19*, 59
- [22] S. Stoeva, K.J. Klabunde, Ch.M. Sorensen, I. Dragieva, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2305
- [23] J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier, *Discuss. Faraday Soc.*, **1951**, *11*, 55

- [24] G. Schmid, A. Lehnert, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 780
- [25] G. Schmid, R. Pugin, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1998**, 813
- [26] L.O. Brown, J.E. Hutchinson, *J. Am. Soc. Chem.*, **1997**, *119*, 12384
- [27] M.G. Warner, S.M. Reed, J.E. Hutchinson, *Chem. Mater.*, **2000**, *12*, 3316
- [28] G. Schmid, R. Pugin, W. Meyer-Zaika, U. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **1999**, 2051
- [29] M. Brust, A. Walker, D. Bethell, D.J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 801
- [30] M.J. Hostetler, J.E. Wingate, C.J. Zhong, J.E. Harris, R.W. Vachet, M.R. Clark, J.D. Londono, S.J. Green, J.J. Stokes, G.D. Wignale, G.L. Glish, M.D. Porter, N.D. Evans, R.W. Murray, *Langmuir*, **1998**, *14*, 17
- [31] J.W. Slot, H.J. Geuze, *Eur. J. Cell. Biol.*, **1985**, *38*, 87
- [32] H. Mühlport, *Experimenta*, **1982**, *38*, 1127
- [33] P. Mukherjee, A. Ahmad, D. Mandal, S. Senapati, S.R. Sainkar, M.I. Khan, R. Ramans, R. Parisaka, P.V. Ajayakumar, M. Alam, M. Sastry, R. Kumar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 3585
- [34] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Meyer, G.H.M. Calis, J.W.A. van der Velden, *Chem. Ber.*, **1981**, *114*, 3634
- [35] G. Schmid, *Inorg. Synth.*, **1990**, *7*, 214
- [36] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibig, D. Schönauer, *Polyhedron*, **1988**, *7*, 605
- [37] G. Schmid, V. Maihack, F. Lantermann, S. Peschel, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1996**, 5
- [38] G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, **1987**, *3*, (35), 249
- [39] G. Schmid, *Endeavour, New Series*, **1990**, *14*, 172
- [40] T. Reuter, *Dissertation*, **2004**, Universität Duisburg-Essen
- [41] G. Schmid, *Clusters and Colloids: From Theory to Applications*, **1994**, Wiley-VCH, Weinheim, New York
- [42] M.C. Fairbanks, R.E. Bensfield, R.J. Newport, G. Schmid, *Solid State Chem.*, **1990**, *6*, (73), 431
- [43] R.E. Bensfield, J.A. Creighton, D.G. Eadon, G. Schmid, *Z. Phys. D - Atoms, Molecules and Clusters*, **1989**, *12*, 533
- [44] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigle, P. Ziemann, J. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M.G. Garnier, P. Oelhafen, *Science*, **2002**, *297*, 1533
- [45] H.-G. Boyen, A. Ethirajan, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M.G. Garnier, M. Büttner, P. Oelhafen, *Phys. Rev. Lett.*, **2005**, *94*, (1), 16804
- [46] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.*, **1993**, *105*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1993**, *32*, 250

- [47] G. Schön, U. Simon, *Colloid Polym. Sci.*, **1995**, *273*, 101; *Colloid Polym. Sci.*, **1995**, *273*, 202
- [48] G.L. Hornyak, G. Schmid, *Current opinion in solid state & material science*, **1997**, *2*, 204
- [49] A.P. Alivisatos, *Endeavour*, **1997**, *21*, 56
- [50] T. Ando, A.B. Fowler, F. Stern, *Rev. Mod. Phys.*, **1982**, *54*, 437
- [51] W.J. Parak, L. Manna, F.Ch. Simmel, D. Gerion, P. Alivisatos, in: *Nanoparticles*, Ed.: G. Schmid, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim
- [52] G. Nimitz, P. Marquardt, H. Gleiter, *J. Cryst. Gr.*, **1988**, *86*, 66
- [53] G. Schmid, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 1709
- [54] O.D. Häberlen, S.-C. Chung, N. Rösch, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 882
- [55] R. Houbertz, T. Feigenspan, F. Mielke, U. Memmert, U. Hartmann, U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Europhys. Lett.*, **1994**, *28*, 641
- [56] L.F. Chi, M. Hartig, T. Drechsler, Th. Schwaak, C. Seidel, H. Fuchs, G. Schmid, *Appl. Phys. A*, **1998**, *66*, 187
- [57] L. Clarke, M.N. Wybourne, L.O. Brown, J.E. Hutchinson, M. Yan, S. X. Cai, J.F.W. Keana, *Semicond. Sci. and Tech.*, **1998**, *13*, 111
- [58] L. Clarke, M.N. Wybourne, M. Yan, S. X. Cai, J.F.W. Keana, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*, 617
- [59] U. Simon, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, (17), 1487
- [60] H. Zhang, G. Schmid, U. Hartmann, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 305
- [61] H. Zhang, D. Mautes, U. Hartmann, *New Journ. Phys.*, **2003**, *5*, 301
- [62] U. Simon in: *Metal Clusters in Chemistry, Vol. 3*, Eds.: P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby, **1999**, Wiley-VCH, Weinheim
- [63] A. Bezryadin, C. Dekker, G. Schmid, *Appl. Phys. Lett.*, **1997**, *71*, 1273
- [64] P.W. Atkins, *Physikalische Chemie*, **1987**, VCH, Weinheim
- [65] U. Kreibitz, K. Fauth, C.G. Granqvist, G. Schmid, *Z. Phys. Chem.*, **1990**, *169*, 11
- [66] K.K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.*, **1979**, *51*, 101
- [67] C. Romeike, *Diplomarbeit*, **2002**, Institut für theoretische Physik A, RWTH Aachen
- [68] G. Schmid, L.F. Chi, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 515
- [69] M.A. Kastner, *Physics Today*, **1993**, *46*, (1), 24
- [70] H. Grabert, *Single Charge Tunneling*, Plenum Press, **1992**, New York
- [71] S. Luryi, J. Xu, A. Zaslavsky, *Future trends in microelectronics - The road ahead*, **1999**, Wiley Interscience, New York
- [72] K.K. Likharev, *Proc. IEEE* **87**, **1999**, 606
- [73] J.R. Heath, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, *72*, 11

- [74] M. Schumann, Y. Liu, T. Raschke, C. Radehaus, G. Schmid, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 405
- [75] M. Kastner, *Nature*, **1997**, *389*, 699
- [76] G. Schmid, (Ed.), *Nanoparticles*, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim
- [77] K.J. Klabunde, (Ed.), *Nanoscale Materials in Chemistry*, **2001**, Wiley-Interscience, New York
- [78] C.N.R. Rao, A. Müller, A.K. Cheetham, (Eds.), *The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications, Vol. 1*, **2004**, Wiley-VCH, Weinheim
- [79] P. Braunstein, L.A. Oro, P.R. Raithby, *Metal Clusters in Chemistry, Vol. 3*, **1999**, Wiley-VCH, Weinheim
- [80] G. Schmid, *J. Mater. Chem.*, **2002**, *12*, (5), 1231
- [81] C.M. Niemeyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 4128
- [82] Y. Liu, W. Meyer-Zaika, S. Franzka, G. Schmid, M. Tsoli, H. Kuhn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 2853
- [83] H. Nakao, H. Shiigi, Y. Yamamoto, S. Tokonami, T. Nagaoka, S. Sugiyama, T. Ohtani, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 1391
- [84] D. Wyrwa, N. Beyer, G. Schmid, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 419
- [85] T. Scheibel, R. Parthasarathy, G. Sawicki, X.M. Lin, H. Jaeger, S.L. Lindquist, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **2003**, *100*, (8), 4527
- [86] T. Reuter, O. Vidoni, V. Torma, G. Schmid, L. Nan, M. Gleiche, L.F. Chi, H. Fuchs, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 709
- [87] S. Liou, R. Maoz, G. Schmid, J. Sagiv, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 1055
- [88] M. Gleiche, L.F. Chi, H. Fuchs, *Nature*, **2000**, *403*, 173
- [89] O. Vidoni, T. Reuter, V. Torma, W. Meyer-Zaika, G. Schmid, *J. Mater. Chem.*, **2001**, *11*, 3188
- [90] O. Vidoni, S. Neumeier, N. Bardou, J.-L. Pelouard, G. Schmid, *J. Cluster Sci.*, **2003**, *14*, (3), 325
- [91] E. Pavlovic, A.P. Quist, U. Gelius, S. Oscarsson, *J. Coll. Interf. Sci*, **2002**, *254*, 200
- [92] D.E. Bornside, C.W. Macosko, L.E. Scriven, *J. of Imaging Technology*, **1987**, *13*, 123
- [93] V. Kristic, J. Muster, G.S. Duesberg, G. Philipp, M. Burghard, S. Roth, *Synth. Met.*, **2000**, *110*, 245
- [94] S. Chen, *Langmuir*, **2001**, *17*, 2878
- [95] L.F. Chi, S. Rakers, M. Hartig, M. Gleiche, H. Fuchs, G. Schmid, *Colloids and Surfaces A*, **2000**, *171*, 241
- [96] K. Spratte, L.F. Chi, H. Rieger, *Europhys. Lett.*, **1994**, *25*, 211
- [97] V.V. Yaminsky, T. Nylander, B.W. Ninham, *Langmuir*, **1997**, *13*, 1746
- [98] D.K. Schwartz, *Surf. Sci. Reports*, **1997**, *27*, 245
- [99] M. Gleiche, L.F. Chi, E. Gedig, H. Fuchs, *ChemPhysChem*, **2001**, *3*, 187

- [100] E. Emmrich, *Dissertation*, **2004**, Universitäten Duisburg-Essen und Paul Sabatier Toulouse
- [101] G. Schmid, M. Bäuml, N. Beyer, *Angew. Chem.*, **2000**, *112*, 187; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, *39*, 181
- [102] G. Schmid, N. Beyer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2000**, 835
- [103] U. Simon, R. Flesch, H. Wiggers, G. Schön, G. Schmid, *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, (5), 517
- [104] G. Schmid, R. Pugin, Th. Sawitowski, U. Simon, B. Marler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1999**, 1303
- [105] G. Decher (Ed.), *Multilayer Thin Films*, **2003**, Wiley-VCH, Weinheim
- [106] D. Pointu, *Dissertation*, **2002**, Universität Strasbourg Louis Pasteur
- [107] M. Köhler, *Nanotechnologie*, **2001**, Wiley-VCH, Weinheim
- [108] L. Xia, P.W. Lee, M. Chang, I. Latchford, P.K. Narwankar and R. Urdahl in *Chemical Vapor Deposition, Handbook of Semiconductor Manufacturing Technology*, Y. Nishi, R. Doering, eds., Marcel Dekker, **2000**, New York, Chapter 11
- [109] J.S. Logan, J. Fletcher, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1989**, *7*, (3), 1240
- [110] J.M. Lafferty, *Vacuum Arcs - Theory and Application*, **1980**, Wiley-Interscience, New York
- [111] K. Kopfmüller, *Theoretische Elektrotechnik*, **1973**, Springer, Berlin
- [112] T. Reuter, S. Neumeier, G. Schmid, E. Hesse, U. Simon, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, im Druck
- [113] M. Mausbach, *Dissertation*, **1994**, Universität-GH Essen
- [114] D.M. Sanders, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1989**, *7*, (3), 2339
- [115] H. Erich, B. Hasse, K.G. Müller, R. Schmidt, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, *6*, (4), 2500
- [116] H. Erich, B. Hasse, M. Mausbach, K.G. Müller, *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **1990**, *18*, 895
- [117] H. Erich, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1988**, *6*, (1), 134
- [118] H. Erich, Patent EP0015897281, **1993**
- [119] H. Erich, Patent EP0062086881, **1995**
- [120] H. Erich, B. Hasse, H.P. Hinz, M. Mausbach, Patent EP0056660681, **1995**
- [121] B. Hasse, Dissertation, **1992**, Universität-GH Essen
- [122] H.M. Katsch, M. Mausbach, K.G. Müller, *J. Appl. Phys.*, **1990**, *67*, 3625
- [123] H. Erich, *Trends in Vacuum Sci. & Tech.*, **1993**, *1*, 359
- [124] J. Falbe, M. Regitz, *Römpf-Chemie-Lexikon*, **1992**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [125] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, **1985**, Walter de Gruyter Verlag, Berlin
- [126] B. Friede, M. Jansen, *J. Non-Cryst. Solids*, **1996**, *204*, 202

- [127] F. Stetter, M. Fritz, *Chem.-Ztg.*, **1973**, *97*, 138
- [128] D. Gerlach, *Das Lichtmikroskop*, **1979**, Georg Thieme Verlag, Stuttgart
- [129] H. Föll, *Funkschau*, **1981**, 20
- [130] L. Reimer, G. Pfefferkorn, *Raster-Elektronenmikroskopie*, **1973**, Springer Verlag, Heidelberg
- [131] W. Göpel, C. Ziegler, *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie*, **1994**, B.G. Teubner, Stuttgart
- [132] M. Wilson, K. Kannangara, G. Smith, M. Simmons, B. Raguse, *Nanotechnology, basic science and emerging technologies*, **2000**, CRC Press LLC, Boca Raton, Florida
- [133] M. Nonnenmacher, *Dissertation*, **1990**, Universität-GH Kassel
- [134] V. Torma, T. Reuter, O. Vidoni, M. Schumann, C. Radehaus, G. Schmid, *ChemPhysChem*, **2001**, *8*, 546
- [135] V. Torma, *Dissertation*, **2002**, Universität-GH Essen
- [136] E. Thomae, *Dissertation*, **1990**, Universität-GH Essen
- [137] J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy. Emphasizing Solid Materials and Systems*, **1987**, John Wiley&Sons, New York
- [138] C. Toumazou, B. Gilbert, G.S. Moschytz, Eds., *Trade-Offs in Analog Circuit Design - The Designer's Companion*, **2002**, Kuwer Academic Publishers, Boston
- [139] B.G. Streetman, S. Banerjee, *Solid State Electronic Devices*, **2000**, Prentice Hall, New Jersey
- [140] T. Futatsugi, A. Nakajima, H. Nakao, *Fujitsu Sci. Tech. J.*, **1998**, *34*, (2), 142
- [141] D.M. Schaadt, E.T. Yu, S. Sankar, A.E. Berkowitz, *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, *74*, 472
- [142] B. Dieny, S. Sankar, M.R. McCartney, D.J. Smith, P. Bayle-Guillemaud, A.E. Berkowitz, *J. Magn. Magn. Mater.*, **1998**, *185*, 283
- [143] S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, H.L. Zhang, N. Cant, S.D. Evans, S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M.C. Petty, D. Tsoukalas, *J. Appl. Phys.*, **2003**, *94*, 5234
- [144] S. Paul, C. Pearson, A. Molloy, M.A.Cousins, M. Green, S. Kolliopoulou, P. Dimitrakis, P. Normand, D. Tsoukalas, M.C. Petty, *Nano Lett.*, **2003**, *3*, 533
- [145] A. Vasiliev, *Dissertation*, **2004**, Universität Duisburg-Essen
- [146] A. Vasiliev, H. Rehage, G. Schmid, S. Neumeier, W. Meyer-Zaika, *J. Cluster Sci.*, **2005**, im Druck
- [147] Y.-K. Hong, H. Kim, G. Lee, W. Kim, J.-I. Park, J. Cheona, J.-Y. Koob, *Appl. Phys. Lett.*, **2002**, *80*, 844
- [148] S.W. Lukas, *Dissertation*, **1999**, Universität des Saarlandes
- [149] Persönliche Mitteilung von M. Osawa, Zentrale Einrichtung Transmissions-Elektronenmikroskopie, Universität Ulm

-
- [150] P.Y. Su, J.C. Hu, S.L. Cheng, J.M. Liang, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, *84*, 3480
- [151] V.V. Yaminky, K. Thuresson, B.W. Ninham, *Langmuir*, **1999**, *15*, 3683
- [152] A. Oron, S.H. Davis, S.G. Bankoff, *Rev. Mod. Phys.*, **1997**, *69*, 931
- [153] P.C. Ohara, W.M. Gelbart, *Langmuir*, **1998**, *14*, 3418
- [154] C. Stowell, B. Korgel, *Nano Lett.*, **2001**, *1*, 595
- [155] M. Maillard, L. Motte, A.T. Ngo, M.P. Pileni, *J. Phys. Chem.*, **2000**, *104*, 11871; M. Maillard, L. Motte, M.P. Pileni, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 200
- [156] J. Jang, *PolySE 2002*, **10.-13.09.2002**, Nara, Japan
- [157] J.H. Kim, J.Y. Lee, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1996**, *35*, 2052
- [158] S. Liu, R. Maoz, G. Schmid and J. Sagiv, *Nano Lett.*, **2002**, *2*, 1055
- [159] T. Sawitowski, *Dissertation*, **1999**, Universität Essen
- [160] G. Schmid, U. Simon, *Chem. Comm.*, **2005**, 697
- [161] S. Neumeier, T. Reuter, G. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, im Druck
- [162] V. Torma, O. Vidoni, U. Simon, G. Schmid, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2003**, 1121
- [163] Sicherheitsdatenblatt gemäß 91/155/EWG
- [164] T. Reuter, *Diplomarbeit*, **2000**, Universität Essen
- [165] H. Erich, B. Hasse, M. Mausbach, K.G. Müller, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1990**, *8*, (3), 2160
- [166] Thin Film Datablock, *Lebow Corporation*, **1990**

Publikationen

- 1.) O. Vidoni, S. Neumeier, N. Bardou, J.L. Pelouard, G. Schmid,
Self-assembly of Gold Nanoclusters on Molecularly modified GaAs,
J. Cluster Sci., 14, 2003, 325-326

- 2.) A. Vasiliev, H. Rehage, G. Schmid, S. Neumeier, W. Meyer-Zaika
Formation of Ultra-Thin Gold Cluster Films using Langmuir-Blodgett Techniques,
J. Cluster Sci., im Druck

- 3.) T. Reuter, S. Neumeier, G. Schmid, E. Hesse and U. Simon
Generation and Characterization of Multilayered Systems Consisting of Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ Double Layers and SiO₂ Barrier Films,
Eur. J. Inorg. Chem., im Druck

- 4.) S. Neumeier, T. Reuter, G. Schmid
The Electronic Interaction Between Au₅₅(PPh₃)₁₂Cl₆ Monolayers Through SiO₂ Films,
Eur. J. Inorg. Chem., im Druck

Lebenslauf

Persönliche Angaben

| | |
|-----------------------|--|
| Name und Anschrift | Stefan Neumeier Freiligrathring 6 40878 Ratingen |
| Geburtsdatum und -ort | 22. Januar 1965 in Eutin |
| Familienstand | ledig |

Promotion

| | |
|-------------------|--|
| 01.2002 - 09.2005 | Promotion am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen bei Prof. Dr. G. Schmid; Thema: Elektronische Wechselwirkungen von Gold-cluster-Monolagen durch dünne Siliziumoxid-Schichten |
|-------------------|--|

Hochschulbildung

| | |
|-------------------|---|
| 04.2001 - 12.2001 | Diplomarbeit am Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen; Thema: Entwicklung einer Photovoltaikzelle; Note: sehr gut |
| 03.2001 | Diplomprüfung Viertes Prüfungsfach: Technische Chemie |
| 10.1988 - 03.2001 | Diplom-Studium Chemie an der Universität Duisburg-Essen; Schwerpunkt : Physikalische Chemie |

Schulbildung

| | |
|-------------------|---|
| 08.1975 - 05.1984 | Johann-Heinrich Voß Gymnasium in Eutin Abschluss: Abitur |
| 08.1971 - 07.1975 | Grundschule in Eutin |

Berufserfahrung

- 04.2001 - 12.2001 Projektbegleitende Diplomarbeit bei AlcoveSurfaces GmbH, Gladbeck unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schmid, Institut für Anorganische Chemie, Universität Duisburg-Essen
- 01.2002 - 04.2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Institut für Anorganische Chemie der Universität Duisburg-Essen
- Wissenschaftlicher Assistent in mehreren Praktika
- 05.2005 - 07.2005 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der RWTH-Aachen
- 04.2002 - 07.2005 Rasterkraftmikroskopische Charakterisierung nanostrukturierter Oberflächen an der Universität Duisburg-Essen und der RWTH-Aachen

Nebentätigkeiten

- seit 03.1996 Mitarbeiter im Außendienst beim DRK Blutspendedienst West GmbH, Institut für Transfusionsmedizin in Ratingen/Breitscheid
- 1990 - 01.2001 Studienbegleitende Tätigkeiten als studentische Hilfskraft an der Universität Duisburg-Essen

Wehrdienst

- 07.1984 - 06.1988 Zeitsoldat in der Fernmeldeaufklärungskompanie Russisch in Rotenburg/Wümme;
Dienstgrad: Stabsunteroffizier
- 10.1984 - 03.1986 Sprachlehrgänge: Russisch