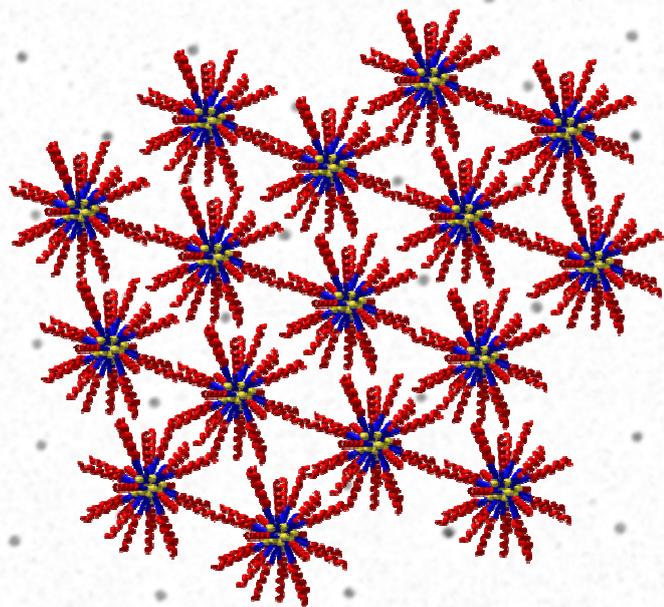


**Geordnete Nanoteilchen-Ensembles  
auf Oberflächen:**

**Herstellung, thermische Stabilität und  
Anwendung als Ätzmaste**

Frank Werner Weigl







# **Geordnete Nanoteilchen-Ensembles auf Oberflächen:**

## **Herstellung, thermische Stabilität und Anwendung als Ätzmaske**

### **Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.  
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

*vorgelegt von Frank Werner Weigl  
aus Dillingen/Donau  
2007*

## Dissertation der Universität Ulm

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Klaus-Dieter Spindler

Erster Gutachter: Prof. Dr. Paul Ziemann

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Rolf-Jürgen Behm

Tag der Promotion: 18.07.2007

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Präparation von geordneten Nanoteilchen-Ensembles auf Oberflächen</b>	<b>7</b>
2.1	Der mizellare Ansatz . . . . .	9
2.1.1	Grundlagen . . . . .	9
2.1.2	Mizellpräparation mit kommerziellen Polymeren . . . . .	10
2.1.3	Variation von Größe und Abstand der Nanoteilchen . . . . .	12
2.2	Aufbau eines mobilen Plasmaätzers . . . . .	14
2.2.1	Aufbau des Plasmaätzers . . . . .	15
2.2.2	Optimierung des Plasmaprozesses . . . . .	17
<b>3</b>	<b>Größenabhängige Stabilität von Nanoteilchen</b>	<b>21</b>
3.1	Der Dampfdruck kleiner Teilchen . . . . .	22
3.2	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) . . . . .	24
3.2.1	Grundlagen – Die Polanyi-Wigner-Gleichung . . . . .	24
3.2.2	Auswertung von TDS-Messungen . . . . .	24
3.2.3	Die Knudsen-Gleichung . . . . .	25
3.3	Experimentelle Grundlagen . . . . .	26
3.3.1	Probenpräparation . . . . .	26
3.3.2	Versuchsanordnung . . . . .	29
3.3.3	Eichung von Temperaturmessung und Massenspektrometer . . . . .	30
3.4	TDS an Gold-Nanoteilchen . . . . .	34
3.4.1	Messung des Untergrundsignals . . . . .	35
3.4.2	Untersuchung der Nanoteilchen auf Ostwald-Reifung . . . . .	36
3.4.3	Messung des Dampfdrucks kleiner Teilchen . . . . .	38
3.5	Auswertung der TDS-Messungen . . . . .	41
3.5.1	Auswertung mittels Leading-Edge-Analyse . . . . .	41
3.5.2	Auswertung durch komplette Analyse . . . . .	43
3.6	Diskussion der Ergebnisse . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Nanoteilchen als Strukturierungsmaske</b>	<b>55</b>
4.1	Präparation der Strukturierungsmaske . . . . .	57
4.1.1	Vorbehandlung der Diamantsubstrate . . . . .	57
4.1.2	Präparation von Gold-Nanoteilchen auf Diamant . . . . .	58
4.2	Nanostrukturierung von Diamant-Feldemittern . . . . .	59
4.2.1	Nanostrukturierung von Diamant in der Literatur . . . . .	60

---

4.2.2	Der reaktive Ionenätzer . . . . .	61
4.2.3	Reaktives Ionenätzen von Diamant . . . . .	62
4.3	Untersuchung der Feldemission aus Diamantspitzen . . . . .	65
4.3.1	Rastertunnelmikroskopische Messungen an Diamantspitzen . . . . .	65
4.3.2	Messung der Feldemission in Diodenanordnung . . . . .	67
4.4	Anwendungspotential der Diamantspitzen . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>73</b>
<b>6</b>	<b>Summary</b>	<b>77</b>
<b>A</b>	<b>Herstellung von Nanoteilchen aus verschiedenen Materialien</b>	<b>79</b>
A.1	Niob . . . . .	79
A.2	Palladium . . . . .	80
A.3	Eisen-Platin . . . . .	80
A.4	Gold-Platin . . . . .	83
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>
	<b>Liste der Veröffentlichungen</b>	<b>95</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>101</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>103</b>

# Liste der verwendeten Abkürzungen

<b>AES</b>	- Auger-Elektronen Spektroskopie
<b>AFM</b>	- Atomic Force Microscope
<b>CVD</b>	- Chemical Vapor Deposition
<b>CNT</b>	- Carbon Nanotubes
<b>DLC</b>	- Diamond-like Carbon
<b>ESCA</b>	- Elektronenspektroskopie zur Chemischen Analyse
<b>fcc</b>	- face-centered cubic
<b>ftc</b>	- face-centered tetragonal
<b>H<sub>sub</sub></b>	- Sublimationswärme [kJ/mol]
<b>ICP</b>	- Inductively coupled plasma
<b>LEED</b>	- Low Energy Electron Diffraction
<b>PS</b>	- Polystyrol
<b>P2VP</b>	- Poly(2-Vinylpyridin)
<b>REM</b>	- Raster-Elektronenmikroskop
<b>RF</b>	- Radiofrequenz
<b>RIE</b>	- Reactive Ion Etching
<b>sccm</b>	- standart cubiccentimeter per minute
<b>STM</b>	- Scanning Tunneling Microscope
<b>TEM</b>	- Transmissions-Elektronenmikroskop
<b>TDS</b>	- Thermische Desorptionsspektroskopie
<b>UPS</b>	- UV-Photoelektronenspektroskopie
<b>UHV</b>	- Ultrahochvakuum
<b>XMCD</b>	- X-ray magnetic circular dichroism
<b>XPS</b>	- X-ray Photoelectron Spectroscopy



# Kapitel 1

## Einleitung

*„... when we have some control of the arrangement of things on a small scale we will get an enormously greater range of possible properties that substances can have, and of different things that we can do.“*

Mit diesem Satz seiner berühmten Rede „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ [1] vom 29. Dezember 1959 formulierte Richard P. Feynman bereits die Grundidee der heutigen Nanotechnologie. Hierbei handelt es sich um ein Gebiet, das als so bahnbrechend angesehen wird, dass im Jahr 2006 einer Schätzung der Londoner Beratungsfirma Cientifica zufolge weltweit etwa 11 Mrd.\$ in seine Erforschung gesteckt wurde und dem für das Jahr 2014 ein Markt von 2600 Mrd.\$ prognostiziert wird [2].

Unter dem Sammelbegriff der Nanotechnologie bzw. Nanowissenschaften wird im allgemeinen Forschung an Materialien, deren Größenordnung im Bereich zwischen einem Atom und etwa 100nm liegt, zusammengefasst. Er umfasst somit die Clusterphysik, Oberflächenphysik, Halbleiterphysik, Teile der Materialwissenschaften, Biologie, Medizin sowie die Chemie.

In diesem Bereich ist auch die vorliegende Arbeit anzusiedeln. Die Grundlage der vorgestellten Experimente bildet eine Präparationsmethode, die es ermöglicht, durch Kombination chemischer und physikalischer Prozesse definierte Teilchen mit einer Größe von wenigen Atomen bis zu einem Durchmesser von etwa 15nm auf Oberflächen herzustellen. Die Optimierung und Erweiterung dieser Methode stellt einen Schwerpunkt dieser Arbeit dar.

Je nach Material können Nanoteilchen Eigenschaften besitzen, die teilweise signifikant von denen des entsprechenden Volumenmaterials abweichen. So besitzt Gold beispielsweise einen Schmelzpunkt von 1064°C [3], Gold-Nanoteilchen hingegen liegen schon bei deutlich niedrigeren Temperaturen in flüssiger Form vor [4]. Ähnlich verhält es sich mit dem Dampfdruck kleiner Teilchen. Mit zunehmendem Anteil der Oberfläche im Verhältnis zum Volumen von Nanopartikeln spielt der durch die Oberflächenspannung hervorgerufene Laplace-Druck eine immer entscheidendere Rolle bei der thermischen Stabilität dieser Strukturen. Dieser Einfluss soll in der vorliegenden Arbeit näher untersucht werden, da hierzu noch keine Messungen an Teilchen mit schmaler Größenverteilung und definierten Abständen in der Literatur vorhanden sind.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Strukturierung von Oberflächen auf der Nanometer-Skala unter der Ausnutzung von Nanoteilchen als Ätzmaske. Hinter diesem Ansatz steht die Idee, Oberflächen in einem parallelen Prozess großflächig

auf der Skala weniger Nanometer zu strukturieren, um so neue Funktionalitäten der Oberflächen zu erzeugen. Dies stellt einen entscheidenden Vorteil gegenüber der seriellen Manipulation beispielsweise mit Rastersondenmikroskopen oder der Elektronenstrahlolithographie dar. Ziel der vorgestellten Experimente ist die Erzeugung von Nanospitzen aus Diamant, die als Feldemitter für Elektronen und somit als Elektronenquelle fungieren können.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt:

In **Kapitel 2** wird die Grundlage der in dieser Arbeit untersuchten Nanostrukturen, die Präparation von Nanoteilchen mittels inverser Polymermizellen, beschrieben. Ursprünglich wurde dieser Herstellungsprozess mit Polymeren entwickelt, die an der Universität Ulm synthetisiert wurden. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Übertragung des Prozesses auf kommerziell erhältliche Polymere. Im Zuge dieser Arbeiten wurde zudem ein mobiler Plasmaaätzer entwickelt und optimiert, der eine Präparation und den *in situ* Transfer von Nanoteilchenproben in verschiedene Anlagen ermöglicht. Durch die im Laufe der Arbeiten mit diesen Nanoteilchen gestiegenen Anforderungen an deren Eigenschaften war die Optimierung der verschiedenen prozessrelevanten Parameter des Herstellungsprozesses unabdingbar.

**Kapitel 3** befasst sich mit der thermischen Stabilität von Gold-Nanoteilchen. Zunächst wird der Einfluss des Laplace-Drucks auf den Dampfdruck kleiner Teilchen und die daraus resultierende Größenabhängigkeit der Sublimationswärme vorgestellt. Im Anschluss wird die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) als die in dieser Arbeit verwendete Messmethode zur Bestimmung der Sublimationswärme vorgestellt. Nach der Beschreibung der Präparation geeigneter Substrate sowie der verwendeten Messapparatur werden die eigentlichen Messungen präsentiert und kritisch diskutiert.

Das **Kapitel 4** beschäftigt sich mit der Anwendung der mizellar hergestellten Nanoteilchen als Maske zur Strukturierung von Diamant-Substraten. Dabei wird als erstes auf die Vorbereitung der Diamant-Einkristalle sowie die Präparation der Nanoteilchen darauf eingegangen. Im Anschluss wird die angewandte Methode zum anisotropen Ätzen von Diamant sowie die Ergebnisse dieser Strukturierung vorgestellt. Die Eignung dieser Strukturen als Feldemitter für Elektronen wird mittels Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop und durch Emissionsmessungen in Diodenkonfiguration untersucht. Abschließend werden in diesem Kapitel verschiedene Möglichkeiten der Anwendung dieser Strukturen diskutiert.

Die Arbeit schließt mit einer zusammenfassenden Betrachtung der Ergebnisse in den

**Kapiteln 5 und 6.**

Im **Anhang** werden Ergebnisse zur Übertragung der mizellaren Präparationsmethode auf weitere Teilchenmaterialien kurz zusammengefasst.

## Kapitel 2

# Präparation von geordneten Nanoteilchen-Ensembles auf Oberflächen

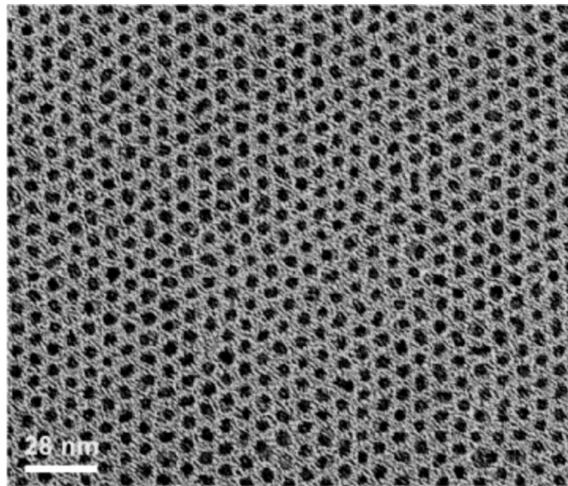
In der Literatur finden sich die verschiedensten Methoden, um Metallteilchen in der Größenordnung von wenigen Nanometern auf Oberflächen herzustellen [5–11].

Die wohl am meisten genutzte Methode stellt das Aufdampfen des gewünschten Materials dar. Bei geeigneter Substratwahl diffundieren die deponierten Atome auf der Substratoberfläche, bis sie entweder einen Defekt in der Oberflächenstruktur oder ein anderes Atom finden, und bleiben dann dort haften, wodurch sich einzelne Cluster bilden. Dabei lässt sich die Teilchengröße durch Variation von Aufdampftrate, Substrattemperatur und des Substratmaterials in einem gewissen Rahmen kontrollieren. Durch die Deposition auf vorstrukturierten Substraten oder die Wahl von Oberflächen mit unterschiedlichen Fehlschnitten und daraus resultierenden unterschiedlichen Terrassenbreiten lassen sich die Abstände der Teilchen ebenfalls bis zu einem gewissen Grad kontrollieren. Beispiele für so erzeugte Strukturen finden sich in [12, 13]. Diese Methode hat allerdings zum einen den Nachteil, dass nicht jede beliebige Nanoteilchen/Substrat-Konfiguration realisierbar ist. Zudem kann ein Kontakt der Teilchen untereinander sowie deren Größe nur bedingt kontrolliert werden.

Eine weitere häufig genutzte Möglichkeit, Cluster von wenigen Nanometern Größe auf Oberflächen zu deponieren, bieten Clusterquellen [14, 15]. Dabei werden entweder in einer Sputterquelle, mittels Laserablation oder durch Kondensation von Metaldampf an Edelgasatomen kleine Cluster bestehend aus wenigen Atomen erzeugt, die dann in einem Massenspektrometer massensepariert werden, was erlaubt, gezielt Cluster mit einer definierten Atomanzahl auf Oberflächen abzuscheiden. Die kinetische Energie der zu deponierenden Teilchen kann auf der Oberfläche zur Zerstörung der Cluster, zu Defekten im Substrat oder zur Oberflächendiffusion der Teilchen führen. Dies kann teilweise durch Anlegen einer Spannung an das Substrat vermieden werden. Eine wesentlich effizientere Methode ist die Abscheidung von Clustern auf einem Film von an der Substratoberfläche kondensiertem Edelgas [16, 17]. Als Nachteile dieser Methode sind die fehlende Kontrolle der Abstände zwischen den Teilchen und die relativ kleinen verfügbaren Clustergrößen zu nennen.

Die Methode, Nanoteilchen auf chemischem Wege herzustellen, wurde bereits 1857 von M. Faraday zum ersten Mal erwähnt [18] und findet in den letzten Jahren immer mehr Anwendung [19–22]. Dabei werden mittels verschiedener Reagenzien Nanoteilchen in Lösung hergestellt. Diese werden häufig mit Ligandenhüllen umgeben, um eine Agglomeration zu vermeiden. Dabei steht ein relativ breites Spektrum an Materialien und Synthesemethoden zur Verfügung, um mehr oder weniger monodisperse Kolloide herzustellen.

Bringt man diese Lösungen mittels Tropfen, Spin-Coating oder Eintauchen auf ein Substrat, so ordnen sie sich unter geeigneten Bedingungen zu einer geschlossenen Monolage auf der Oberfläche an. Dabei fungieren die Liganden als Abstandhalter, wodurch auch die Teilchenabstände recht gut definiert sind. Als Beispiel ist in Abbildung 2.1 eine TEM-Aufnahme von 4nm großen FePt-Nanopartikeln auf einem TEM-Netz wiedergegeben [22]. Auffallend ist die Homogenität der Beschichtung über einen relativ großen Bereich.



**Abbildung 2.1:** TEM-Aufnahme von FePt-Nanoteilchen mit einem Durchmesser von 4nm auf einem mit Kohlenstoff bedeckten TEM-Netzchen [22].

Diese Methode bietet somit die Möglichkeit, nahezu monodisperse Nanoteilchen mit definierten Abständen auf Oberflächen zu präparieren. Zudem konnte gezeigt werden, dass sich die Ligandenhülle vollständig mit Hilfe eines Plasmas entfernen lässt, wodurch reine Teilchen auf dem Substrat präpariert werden können [23, 24]. Allerdings sind die Möglichkeiten, die Abstände der Teilchen zu verändern, relativ gering, da man abhängig vom Teilchenmaterial auf bestimmte Liganden angewiesen ist.

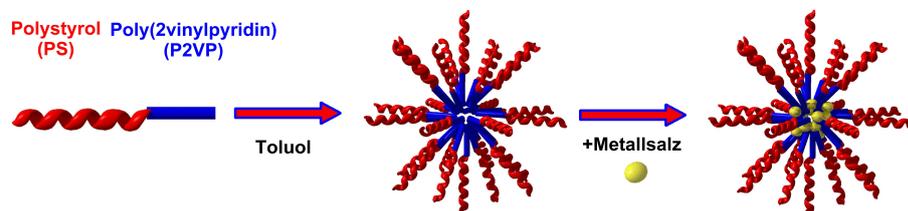
Im folgenden Abschnitt soll eine weitere Methode vorgestellt werden, die die Möglichkeit bietet, sowohl die Teilchenabstände als auch Teilchengröße und -material in einem weiteren Rahmen zu variieren.

## 2.1 Der mizellare Ansatz

### 2.1.1 Grundlagen

Die Herstellung der in dieser Arbeit untersuchten Nanostrukturen beruht auf einer Technik, die in Ulm in enger Kooperation der Institute für Festkörperphysik und Organische Chemie III entwickelt wurde. Hierbei werden mit Metallsalz beladene inverse Polymermizellen auf einem Substrat deponiert, in einem Plasmaschritt das Polymer entfernt und gleichzeitig metallische Nanoteilchen erzeugt.

Grundlage dieser Technologie bilden Diblock-Copolymere bestehend aus einem hydrophoben Block Polystyrol (PS) und einem hydrophilen Block Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) (Abb. 2.2).

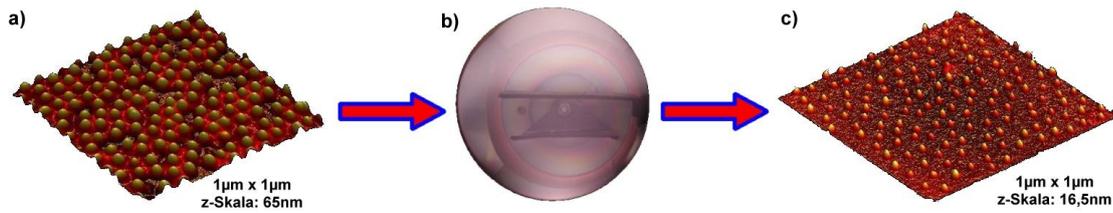


**Abbildung 2.2:** Das Diblock-Copolymer Polystyrol-*b*-Poly(2-Vinylpyridin) bildet in einem apolaren Lösungsmittel wie Toluol inverse Polymermizellen. Der Kern dieser Mizellen kann mit Metallsalzen beladen werden.

Gibt man Polymer geeigneter Blocklänge unter Rühren in ein apolares Lösungsmittel, bei der vorgestellten Methode kommt Toluol zur Anwendung, so ordnet sich dieses zu inversen Polymermizellen an, die aus einem Kern aus P2VP und einer Hülle aus PS bestehen. Durch die Länge des P2VP-Blocks wird der Durchmesser des hydrophilen Mizellkerns bestimmt, die Gesamtlänge des Polymers legt den Mizelldurchmesser und somit den späteren Teilchenabstand fest. Eine detaillierte Beschreibung zur Herstellung dieser Polymere sowie Überlegungen zur Mizellbildung finden sich in [25].

In einem zweiten Schritt können diese Mizellen mit Metallsalz beladen werden. Hierfür wird eine bestimmte Menge Salz zur Mizelllösung gegeben, wo es sich entweder durch Komplexbildung oder durch Protonierung an das P2VP bindet. Das Verhältnis von im Mizellkern gebundenen Metallatomen zur Gesamtzahl der dort vorhandenen 2VP Einheiten bezeichnet man hierbei als die Beladung  $L$  der Mizelle. Taucht man nun ein nahezu beliebiges Substrat in diese Lösung und zieht es mit konstanter Geschwindigkeit langsam heraus, so bildet sich auf dem Substrat ein Mizellfilm, wobei sich die Mizellen bei geeigneter Ziehgeschwindigkeit hexagonal auf der Oberfläche in einer Monolage anordnen.

Ein Beispiel eines solchen monomizellaren Films auf Saphir ist in der AFM-Aufnahme in Abbildung 2.3a) zu erkennen. Durch Behandlung dieses Mizellfilms in einem isotropen Sauerstoff- oder Wasserstoff-Plasma (Abbildung 2.3b) lässt sich die Polymerhülle entfernen und gleichzeitig das Metallsalz zu elementarem Metall reduzieren. Auf die Probleme bei diesem Plasmaschritt wird in Abschnitt 2.2 näher eingegangen.



**Abbildung 2.3:** In Teil a) ist eine AFM-Aufnahme einer Monolage Mizellen auf Saphir dargestellt. Diese werden in einem Sauerstoff- oder Wasserstoffplasma (b) behandelt, wodurch das Polymer abgebrannt wird und sich aus dem Metallsalz ein Nanoteilchen formt (c).

In Abbildung 2.3c) ist das Resultat des Plasmaschritts, hexagonal angeordnete, nahezu monodisperse Gold-Nanoteilchen auf dem selben Saphir-Substrat dargestellt. Hierbei ist besonders zu erwähnen, dass bei diesem Prozess nicht nur das Polymer entfernt und das Metallsalz reduziert wird, sondern sich pro Mizellkern ein Nanoteilchen bildet und zudem die hexagonale Anordnung erhalten bleibt.

### 2.1.2 Mizellpräparation mit kommerziellen Polymeren

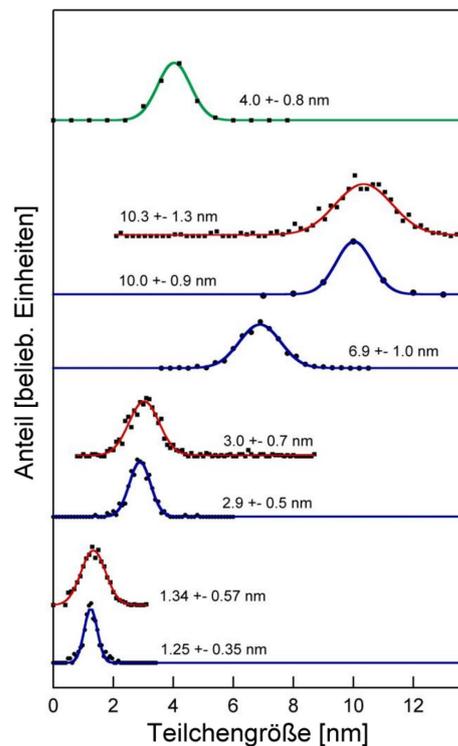
Für die ersten Experimente zur Herstellung von Nanoteilchen mittels inverser Polymermizellen wurden Polymere verwendet, die im Institut für Organische Chemie III der Universität Ulm synthetisiert wurden. Sowohl die Tatsache, dass die Institutsleitung und somit auch die Zielsetzung dieses Instituts gewechselt hat, als auch die Verfügbarkeit von kommerziell erhältlichen Polymeren in ausreichender Qualität [26], legte den Wechsel zu diesen industriell hergestellten Polymeren nahe. Zudem ermöglicht das breite Spektrum der verschiedenen erhältlichen Polymere eine noch größere Variation von Teilchengrößen und -abständen. In Tabelle 2.1 findet sich eine Aufstellung der bisher verwendeten kommerziellen Polymere.

Blockmasse PS	Anzahl PS	Blockmasse P2VP	Anzahl P2VP
380000	3654	156000	1486
185000	1779	90000	857
185000	1779	55000	524
103000	990	40500	386
54900	528	18600	177
53400	513	8800	84
32500	313	7800	74
27700	266	4300	41
23600	227	10400	99
16000	154	3500	33

**Tabelle 2.1:** Übersicht über die verwendeten Polymere der Firma Polymer Source[26].

Bei der Auswahl eines geeigneten Polymers ist darauf zu achten, dass der PS Block deutlich länger ist als der P2VP Block, da sich ansonsten entweder lamellare Filme oder „normale“ Mizellen bilden. Es zeigte sich, dass Polymere mit einem Verhältnis von PS:P2VP im Bereich von 2:1 bis 4:1 optimal für die Bildung von inversen Polymermizellen und damit für die Herstellung von Nanoteilchen auf Oberflächen geeignet ist. Zudem ist die Molekulargewichtsverteilung der Polymere entscheidend für die Größenverteilung der damit hergestellten Mizellen [27].

Aus Abbildung 2.4, in der die Größenverteilungen von Gold-Nanoteilchen verschiedener Herstellungsarten verglichen werden, wird deutlich, dass die mittels kommerzieller Polymere hergestellten Teilchen (rot) nur eine unwesentlich größere Standardabweichung besitzen als die unter Verwendung nicht-kommerzieller Polymere (blau) produzierten Cluster. Des Weiteren ist die Verteilung von Liganden-stabilisierten Nanoteilchen (grün) aus [28] abgebildet.

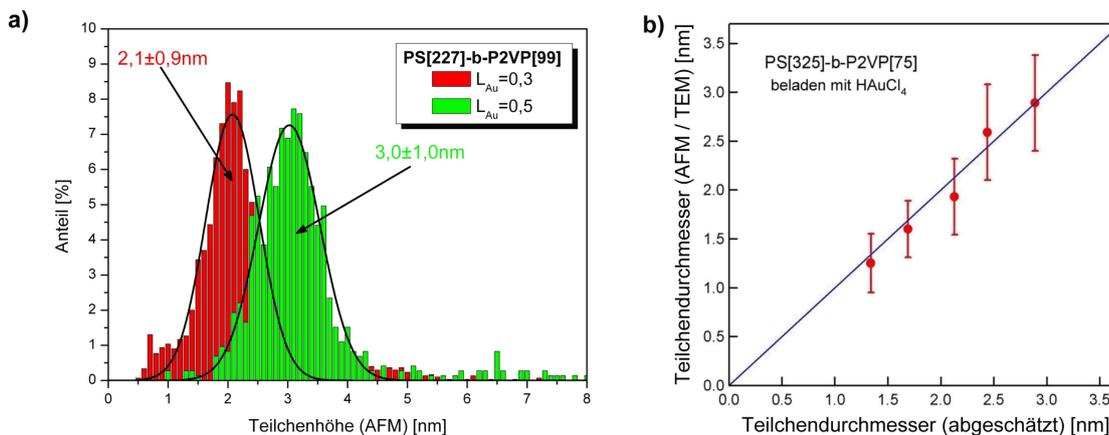


**Abbildung 2.4:** Vergleich der Größenverteilung von Gold-Nanoteilchen [29]  
 rot: mit kommerziell erhältlichen Polymeren erzeugte Nanoteilchen  
 blau: Teilchen, die mit nicht-kommerziell erhältlichen Polymeren hergestellt wurden [30]  
 grün: Liganden-stabilisierte Nanoteilchen [28]

### 2.1.3 Variation von Größe und Abstand der Nanoteilchen

Durch die Wahl des jeweiligen Polymers werden sowohl die Teilchengröße als auch der Abstand der Teilchen in einem gewissen Bereich festgelegt. Innerhalb dieses Bereichs jedoch kann sowohl der Abstand als auch die Größe noch variiert werden.

Durch Veränderung der Beladung lassen sich beispielsweise mit dem Polymer PS[227]-b-P2VP[99] Goldteilchen mit Größen zwischen etwa 1nm und 3,5nm herstellen, wobei durch die zugegebene Menge Goldsalz der Teilchendurchmesser relativ genau eingestellt werden kann. Dies ist in Abbildung 2.5 wiedergegeben. In Abbildung 2.5a) sind exemplarisch die Größenverteilungen von zwei verschiedenen beladenen Mizellösungen dieses Polymers dargestellt. Eine Beladung von  $L_{Au}=0,5$  führt zu Teilchen mit einer mittleren Größe von 3,0nm. Eine mit  $L_{Au}=0,3$  beladene Lösung ermöglicht die Herstellung von 2,1nm großen Partikeln. Wie gut die Anhand der Beladung vorhergesagte Teilchengröße mit der experimentell ermittelten Größe übereinstimmt, ist aus Abbildung 2.5b) am Beispiel von Teilchen, die mit dem Polymer PS[325]-b-P2VP[75] hergestellt wurden, ersichtlich. Aufgetragen ist der mittels AFM- und TEM-Messungen bestimmte Teilchendurchmesser gegen die aus der eingestellten Beladung errechnete Teilchengröße. Die Abweichungen der tatsächlich erzielten Teilchengröße von der errechneten sind hauptsächlich auf Ungenauigkeiten beim Abwiegen von Polymer und Salz zurückzuführen. Inwieweit Schwankungen in der Luftfeuchtigkeit und damit vom Metallsalz aufgenommenes Wasser eine Rolle spielt, konnte noch nicht stichhaltig geklärt werden.



**Abbildung 2.5:** a) Größenstatistik von Gold Nanoteilchen, die mit dem Polymer PS[227]-b-P2VP[99] mit unterschiedlicher Beladung hergestellt wurden.

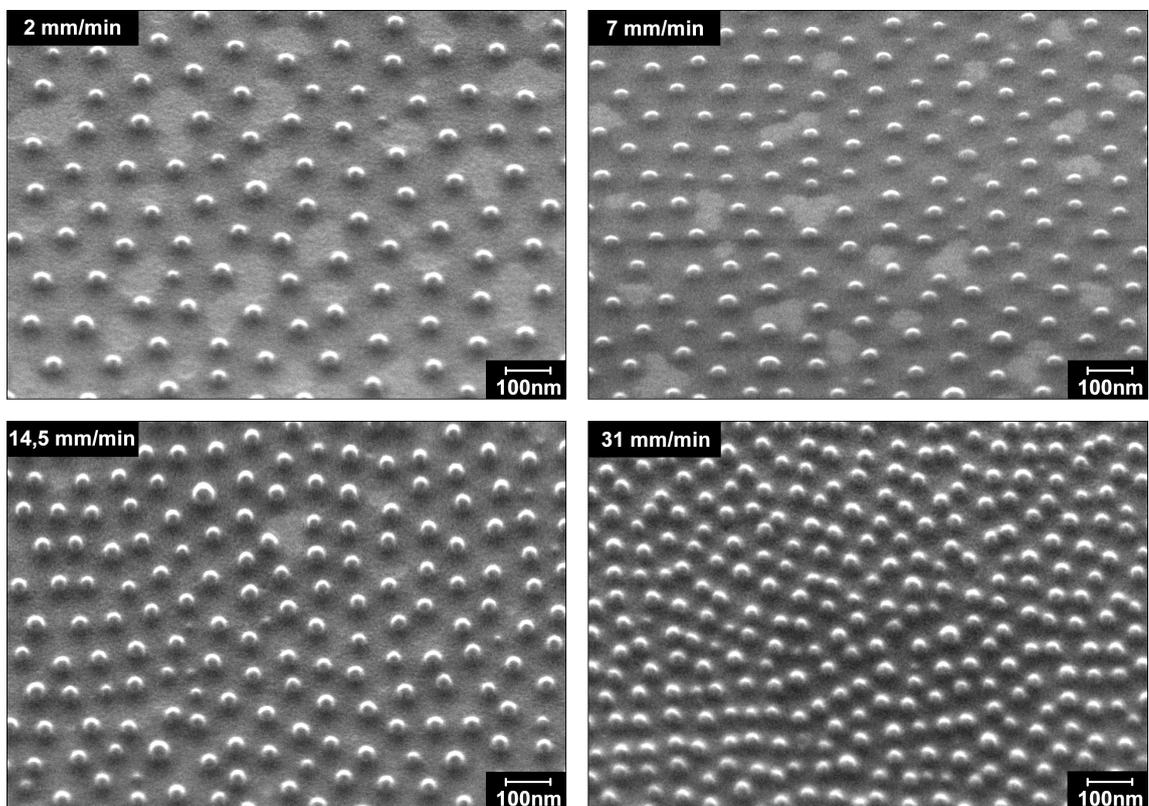
b) Vergleich der tatsächlichen und der aus der Beladung abgeschätzten Teilchengröße von Gold Nanoteilchen. Als Polymer wurde PS[325]-b-P2VP[75] verwendet. [30]

Ebenso wie die Teilchengröße wird auch der spätere Teilchenabstand bereits durch die Wahl eines bestimmten Polymers in einem gewissen Bereich begrenzt. Durch unterschiedliche Aufziehggeschwindigkeiten kann dieser Abstand jedoch in etwa um einen Faktor zwei verändert werden. In Abbildung 2.6 ist dies am Beispiel von unveraschten Mizellen des Polymers PS[1779]-b-P2VP[857] mit einer Goldsalz-Beladung von  $L_{Au}=0,3$  auf

Silizium gezeigt.

Deutlich zu erkennen ist, wie die nicht mit Polymer bedeckte Siliziumoberfläche (in den Bildern hellgrau zu erkennen) mit zunehmender Ziehgeschwindigkeit immer kleiner und somit der Abstand der Mizellkerne immer geringer wird. Ab einer Geschwindigkeit von 14,5mm/min ist bis auf einzelne Defekte die gesamte Oberfläche mit Polymer bedeckt. Aus diesen Aufnahmen wird auch deutlich, dass die in Lösung kugelförmigen Mizellen nach Verdampfen des Lösungsmittels ihre ursprüngliche Form aufgeben und sich flach auf die Substratoberfläche legen. Dabei bleibt die Form des aus P2VP und Metallsalz bestehenden Mizellkerns relativ gut erhalten.

Bei einer minimalen Ziehgeschwindigkeit von 2mm pro Minute ergibt sich ein mittlerer Teilchenabstand von 129nm. Dieser verringert sich auf 69nm bei einer Geschwindigkeit von 31mm/min. In Abbildung 2.7a) wurden die ermittelten Abstände gegen die dritte Wurzel der Ziehgeschwindigkeit aufgetragen. Dabei wird ein linearer Zusammenhang deutlich.



**Abbildung 2.6:** Mizellen des Polymer  $PS[1779]-b-P2VP[857]$   $L_{Au}=0,3$  auf Silizium, die mit verschiedenen Ziehgeschwindigkeiten präpariert wurden.

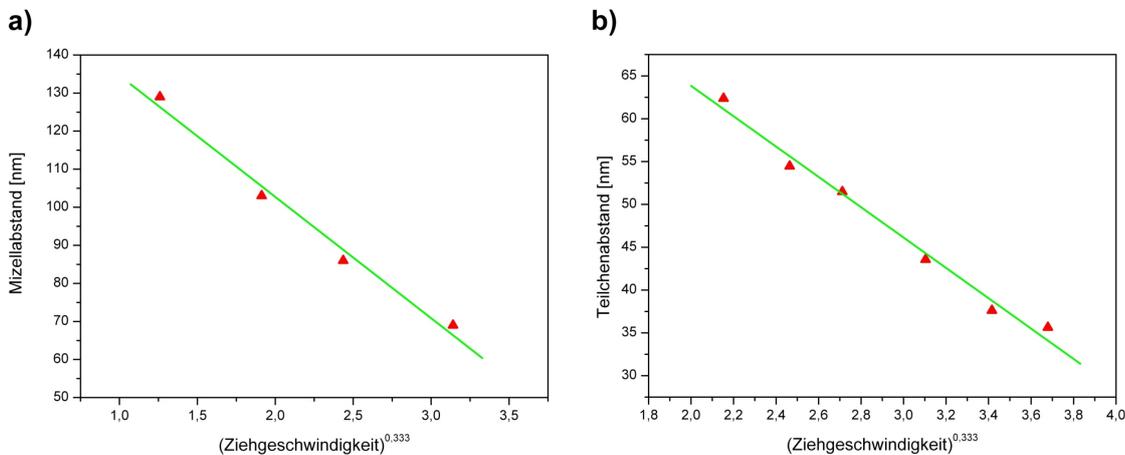
Ähnliche Ergebnisse wurden für mit dem Polymer  $PS[528]-b-P2VP[177]$  hergestellte Gold-Nanoteilchen auf Titandioxid erzielt. Die hierfür ermittelten Abstände, die um etwa einen Faktor zwei geringer sind, wurden in Abbildung 2.7b) ebenfalls gegen die dritte Wurzel der Aufziehgeschwindigkeit aufgetragen. Diese kürzeren Abstände lassen sich einerseits durch die geringere Kettenlänge des Polymer, andererseits durch das veränderte Benetzungsverhalten der Mizellen auf der Oberfläche eines anderen Materials erklären.

Die beobachtete Abhängigkeit des Abstands  $D$  von der Ziehgeschwindigkeit  $v$

$$D \propto v^{1/3} \quad (2.1)$$

lässt auf einen direkten Zusammenhang des Mizellabstandes von der Dicke des abgeschiedenen Flüssigkeitsfilms schließen [31]. Ist die abgeschiedene Filmdicke zu gering, so kann sich keine optimale Anordnung der Mizellen ausbilden, was in Abb. 2.6 deutlich erkennbar ist. Bei zu großer Dicke des Flüssigkeitsfilms wird die hexagonale Anordnung der flexiblen Mizellen ebenfalls gestört. Eine weitere Erhöhung der Filmdicke und somit der Anzahl der abgeschiedenen Mizellen kann zur Ausbildung von Multilagern führen [32].

Eine genauere Abhandlung über die Abhängigkeit der Teilchenabstände von der Ziehgeschwindigkeit findet sich in [33].



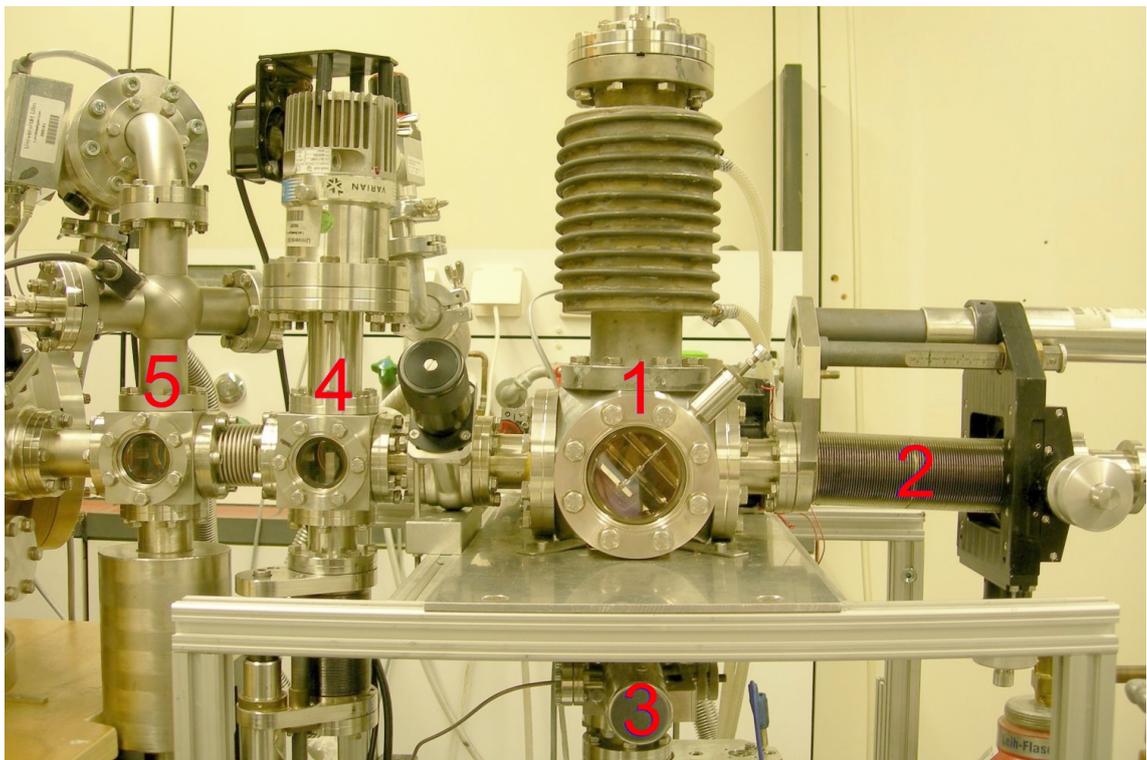
**Abbildung 2.7:** a) Mizell-Abstände des Polymers PS[1779]-b-P2VP[857]  $L_{Au} = 0,3$  auf Silizium gegen die dritte Wurzel der Ziehgeschwindigkeit aufgetragen.  
b) Abhängigkeit des Teilchenabstands von der dritten Wurzel der Ziehgeschwindigkeit für Gold-Nanoteilchen (PS[528]-b-P2VP[177],  $L_{Au} = 0,3$ ) auf  $TiO_2$ .

## 2.2 Aufbau eines mobilen Plasmaätzers

Für unterschiedliche Projekte kann es notwendig sein, Nanoteilchen *in situ* präparieren zu können. Deshalb wurde ein spezieller Plasmaätzter entwickelt, der mit bestehenden UHV-Anlagen (z.B. am BESSY II) verbunden werden kann und somit die Möglichkeit bietet, Nanoteilchen in nahezu jede Anlage ohne Kontamination durch Luft zu transferieren. Dies erwies sich insbesondere für die Untersuchung von magnetischen Teilchen als essentiell. Im Folgenden soll deshalb sowohl der Aufbau als auch die Funktionsweise des eigens entworfenen Plasmaätzers näher erläutert werden und auf die Probleme bei der Herstellung von Nanoteilchen im Plasma näher eingegangen werden.

### 2.2.1 Aufbau des Plasmaätzers

Ziel der Entwicklung eines eigenen Plasmaätzers war es, diesen möglichst schnell an neue Anforderungen, sei es durch unterschiedliche Anlagen, mit denen er verbunden werden soll, oder neue Experimente, anpassen zu können. Dies ist mit den kommerziell erhältlichen Geräten, die im Institut für Festkörperphysik und im Reinraum der naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Ulm vorhanden sind, nicht im erforderlichen Umfang möglich. Deshalb wurde ein modular aufgebauter Ätzer entwickelt, der neben der ursprünglichen Funktion des Entferns der Polymerhülle und Herstellung von Nanoteilchen die Möglichkeit bietet, die sauber präparierten Proben mit einer Schutzschicht abzudecken. Dadurch kann beispielsweise die Oxidation von Kobalt- oder FePt-Teilchen beim Transfer vom Ätzer zum Magnetometer unterbunden werden.

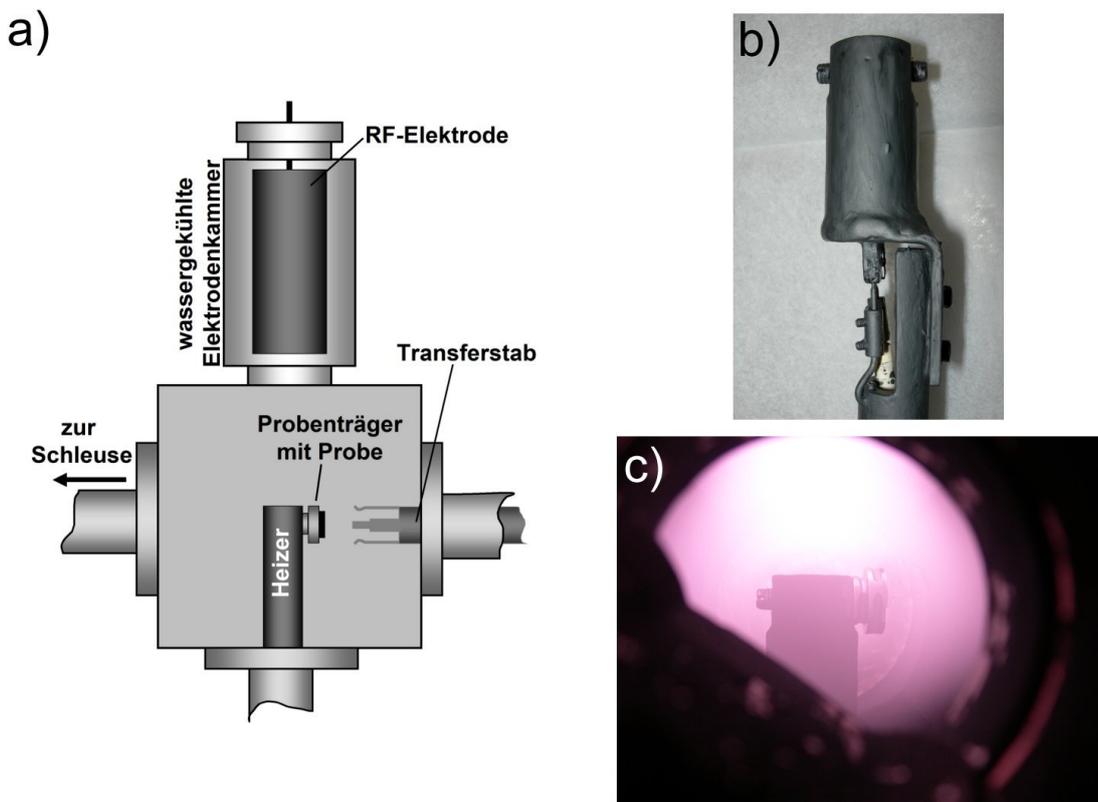


**Abbildung 2.8:** Übersichtsdarstellung des im Institut für Festkörperphysik entwickelten Plasmaätzers. Zu sehen sind die Plasmakammer mit angeflanschter Elektrodenkammer (1), das Transfersystem (2), das Gaseinlasssystem (3), die Schleuse (4) und die Aufdampfkammer (5).

In Abbildung 2.8 ist der gesamte Ätzer ohne die zum Betrieb nötigen Steuergeräte dargestellt. Zu sehen ist die zentrale Kammer des Ätzers (1) auf die eine spezielle Elektrodenkammer mit wassergekühlter Wandung aufgesetzt ist. Rechts ist das Transfersystem zum Transport der Probe in verschiedene Kammern zu erkennen (2). Unterhalb des Ätzwürfels ist das Gaseinlasssystem (3) mit Nadelventil und Druckmessgeräten sichtbar. Dabei besteht die Möglichkeit, sowohl Wasserstoff als auch Sauerstoff als Prozessgas auszuwählen. Durch ein Plattenventil von der Hauptkammer getrennt folgt links die Schleuse (4) mit Linearverschiebung für den Einbau mehrerer Proben sowie eine kleine Kammer

mit angebautem thermischen Verdampfer (5). Zur Vakuumerzeugung werden in allen Teilen des Ätzers Turbomolekularpumpen verwendet. Um eine Kontamination der Kammer zu vermeiden, kommt in der Ätzkammer zur Vorvakuumerzeugung eine Scrollpumpe zum Einsatz. Bei den übrigen Pumpsystemen sind Drehschieberpumpen verbaut.

In Abbildung 2.9a) ist ein Skizze der Ätzkammer abgebildet, um den inneren Aufbau dieser zentralen Kammer zu verdeutlichen. Zum Probentransfer wird ein System verwendet, das an der Universität Würzburg entwickelt wurde und die einfache und sichere Übergabe des Probenträgers ermöglicht. Die Elektrode, an die das RF-Signal der Frequenz 13,56MHz angelegt wird, ist in einer separaten Kammer untergebracht. So kann gewährleistet werden, dass die im Plasma erzeugten Ionen nicht auf die Probenoberfläche treffen und diese durch Sputtern verändern. Zudem wird dadurch die Ätzrate im Polymer verringert, was zu einer besseren Nukleation des Metalls zu einem Teilchen führt.



**Abbildung 2.9:** a) Skizze der zentralen Kammer des Ätzers  
 b) Der neu entwickelte Heizer bestehend aus einer in einem Molybdän-Zylinder gekapselten Halogenlampe. Der Heizer ist wie die gesamte Kammer mit Graphit überzogen.  
 c) Blick in den Probenraum bei brennendem Wasserstoffplasma.

Um einen Plasmaprozess bei erhöhter Temperatur durchführen zu können, wird der Probenhalter während des Plasmas auf einem Heizer montiert. Eine Aufnahme dieses neu entwickelten Heizers findet sich in Teil (b) von Abbildung 2.9. Der Heizer besteht aus einer Halogenlampe, die komplett von einem Molybdän-Zylinder umschlossen wird. So wird sichergestellt, dass die gesamte Wärmeleistung genutzt werden kann und zudem der

Glaskolben der Lampe nicht dem Plasma ausgesetzt wird. Durch die Verwendung einer Halogenlampe ist es zudem möglich, die in Schutzatmosphäre befindliche Heizwendel auch in stark oxidierender Umgebung wie dem Sauerstoffplasma zu betreiben. Um eine Kontamination der Probe zu vermeiden, sind alle dem Plasma ausgesetzten Oberflächen mit Graphit bedeckt, was am Heizer zu erkennen ist. Dies gewährleistet, dass alles Material, das von den Oberflächen durch Sputtern abgetragen wird, in Form von CO und CO<sub>2</sub> im Gas abgeführt wird.

In Abbildung 2.9c) schließlich ist ein brennendes Wasserstoffplasma in der Ätzkammer zu sehen. Auf dem Heizer ist ein Probenhalter mit Substrat in optimaler Ätzposition erkennbar.

Auf die Probleme beim Betrieb des Ätzers und die optimalen Plasmabedingungen wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

### 2.2.2 Optimierung des Plasmaprozesses

Durch die Neuentwicklung des Plasmaätzers war es unabdingbar, die Plasmabedingungen für die Präparation von Nanoteilchen neu zu bestimmen. Zunächst galt es, die optimale eingekoppelte RF-Leistung zu bestimmen. Bei Vorexperimenten in anderen Kammer zeigte sich, dass sich bei zu hoch gewählter Leistung die Elektrode so stark erhitzt, dass es zu einer Beschädigung dieser kommen kann. Für ein Wasserstoff-Plasma bei einem Druck von 1mbar und einer Leistung von 50W konnte beispielsweise in noch nicht optimierter Elektrodenposition ein Temperaturanstieg bis auf 400°C beobachtet werden. Dies macht deutlich, wie wichtig eine Optimierung der Elektrodenkonfiguration und der Leistung ist. Es stellte sich heraus, dass in der in Abbildung 2.9 skizzierten Anordnung eine Plasmaleistung von 50W einen guten Kompromiss zwischen maximaler Leistung und minimaler Erwärmung darstellt.

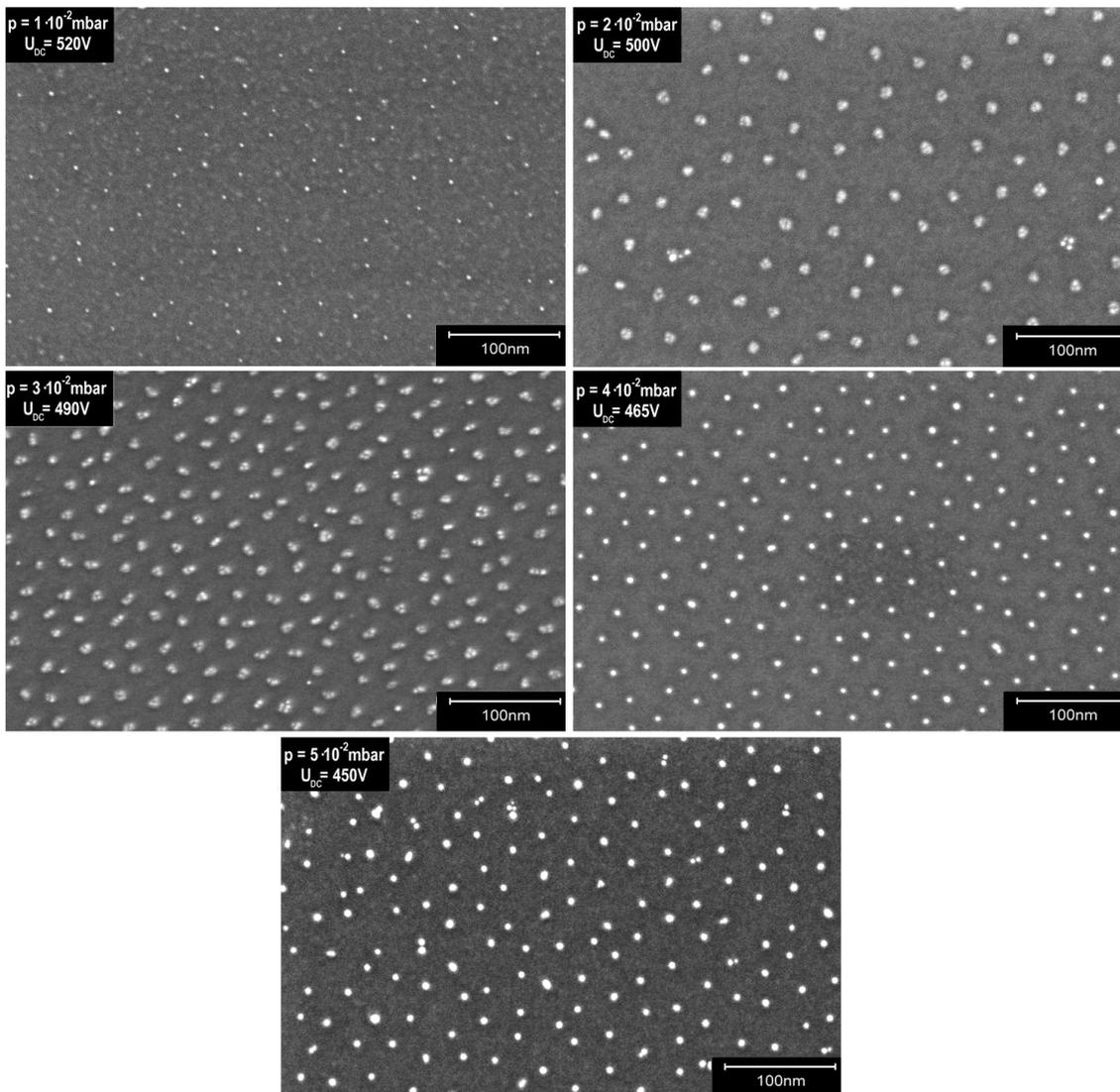
Als weiterer Parameter war der Arbeitsdruck zu bestimmen, bei dem eine definierte Präparation von Nanoteilchen möglich ist.

Hierfür wurden Mizellen des Polymers PS[227]-b-P2VP[99] mit einer Beladung von  $L_{Au}=0,5$  auf Siliziumsubstraten deponiert, bei verschiedenen Drücken für 30 Minuten bei einer Leistung von 50W im Sauerstoffplasma geätzt und anschließend das Ergebnis im Elektronenmikroskop beurteilt. Eine Zusammenfassung findet sich in der folgenden Tabelle 2.2.

Druck	Selbstspannung	Ergebnis
$1 \cdot 10^{-2}$ mbar	520V	Absputtern des Materials
$2 \cdot 10^{-2}$ mbar	500V	keine homogenen Teilchen
$3 \cdot 10^{-2}$ mbar	490V	keine homogenen Teilchen
$4 \cdot 10^{-2}$ mbar	465V	definierte Nanoteilchen
$5 \cdot 10^{-2}$ mbar	450V	keine homogenen Teilchen

**Tabelle 2.2:** *Bewertung der Ergebnisse des Plasmaätzens bei verschiedenen Drücken (O<sub>2</sub>-Plasma, 30 Minuten, 50W).*

Zur Verdeutlichung, wie stark sich die relativ geringe Druckänderung auf das Ergebnis der Teilchenpräparation auswirkt, sind in Abbildung 2.10 exemplarische Bilder der Ergebnisse des jeweiligen Plasmaprozesses wiedergegeben.

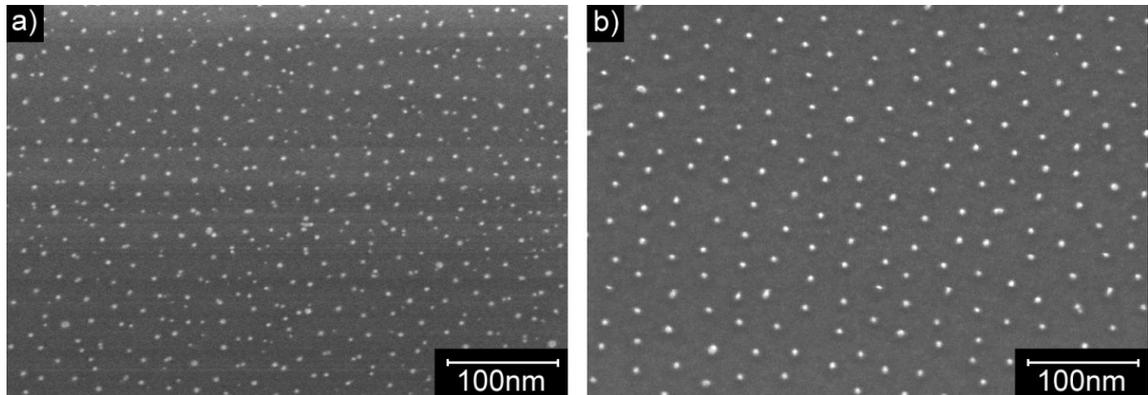


**Abbildung 2.10:** Mizellen des Polymers PS[227]-b-P2VP[99],  $L_{Au}=0,5$  auf Silizium bei verschiedenen Prozessdrücken im Sauerstoff-Plasma geätzt. Die RF-Leistung betrug 50W, die Ätzeit war 30 Minuten bei Raumtemperatur. Ebenfalls angegeben ist die sich einstellende Selbstspannung an der RF-Elektrode.

Bei einem Druck von  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar ist eine ungünstige Feldverteilung in der Plasmakammer zu beobachten, was in einem Absputtern des Goldes resultiert. Dies ändert sich bei einer Erhöhung des Druckes auf  $2 \cdot 10^{-2}$  mbar, wo das im Mizellkern enthaltene Gold erhalten bleibt, aber nicht zu einem Teilchen nukleiert. Eine ähnliche Situation findet sich bei  $3 \cdot 10^{-2}$  mbar und  $5 \cdot 10^{-2}$  mbar, wobei eine kontinuierliche Abnahme der sich an der RF-Elektrode einstellenden Selbstspannung beobachtet werden kann. Als optimal für die Präparation der Nanoteilchen erwies sich ein Arbeitsdruck von  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar, wobei sich eine Spannung von  $U_{DC}=465$  V einstellt.

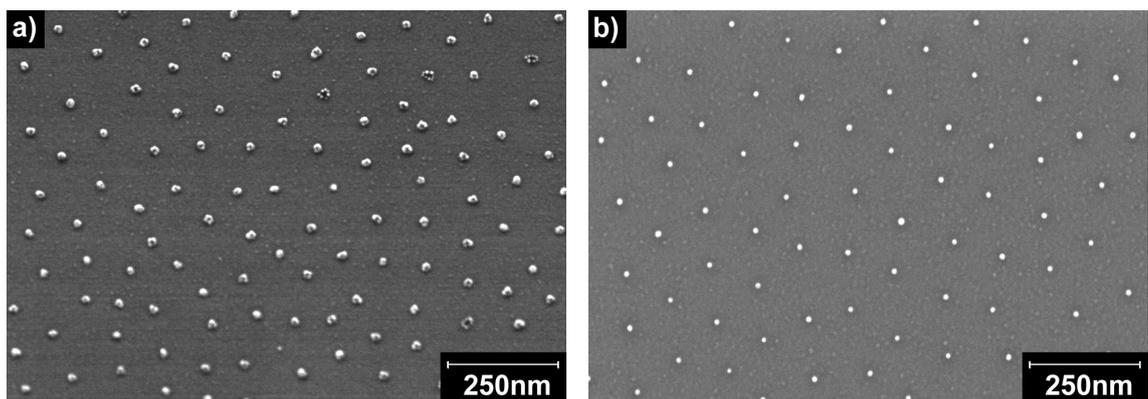
Je nach Vorgeschichte des Ätzers (Wasserstoffplasma, Kammer belüftet, neue Graphit-Schicht) stellten sich trotz Ätzen bei optimalem Druck Probleme in der Ausbildung eines

Teilchens pro Mizellkern ein. Es konnte gezeigt werden, dass dies auf ein Ausgasen von Wasser und Wasserstoff aus der Graphitbeschichtung von Elektrode und Elektrodenkammer zurückzuführen ist. Durch Anbringung einer Wasserkühlung an die Elektrodenkammer konnte dieses Problem behoben werden, was in Abbildung 2.11 deutlich wird.



**Abbildung 2.11:** Einfluss der Kammerkühlung auf das Nukleationsverhalten von Nanoteilchen (PS[227]-b-P2VP[99],  $L_{Au}=0,5$  auf Silizium)  
 a) ohne Kühlung  
 b) mit gekühlter Elektrodenkammer.

Die bisherigen Optimierungsschritte wurden mit kleinen Nanoteilchen (Teilchendurchmesser 3nm) durchgeführt. Es stellt sich die Frage, ob diese Parameter ebenfalls geeignet sind, um mittels längerer Polymere größere Teilchen herzustellen. Hierfür wurden mit Goldsalz beladene Mizellen ( $L_{Au}=0,5$ ) des Polymers PS[1779]-b-P2VP[524] auf Silizium abgeschieden und im Sauerstoffplasma bei einem Druck von  $4 \cdot 10^{-2}$  mbar und einer Leistung von 50W für 30 Minuten geätzt. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche dieser Probe findet sich in Abbildung 2.12a). Zur besseren Verdeutlichung der Teilchenstruktur wurde das Substrat um  $30^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen verkippt.



**Abbildung 2.12:** Gold-Nanoteilchen, die mit dem Polymer PS[1779]-b-P2VP[524] ( $L_{Au}=0,5$ ) auf Silizium hergestellt wurden  
 a) Plasmabehandlung bei Raumtemperatur (Probe um  $30^\circ$  gekippt)  
 b) Die Substrattemperatur wurde auf  $250^\circ\text{C}$  erhöht.

Es zeigt sich, dass keine einheitlichen Teilchen ausgeformt wurden, vielmehr haben sich pro Mizellkern mehrere kleine Goldteilchen gebildet, die vermutlich noch durch restliches Polymer, das nicht mehr dem Plasma ausgesetzt ist, separiert sind. Offensichtlich reicht die durch das Plasma gelieferte Energie nicht aus, um dem Gold-Polymer-Gemisch die nötige Dynamik zu ermöglichen, damit das Polymer vollständig entfernt werden kann.

Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der Substrattemperatur während der Plasmabehandlung auf 250°C ausreicht, um eine vollständige Entfernung des Polymers und die Bildung eines Nanoteilchens pro Mizellkern zu ermöglichen. In Abbildung 2.12b) ist eine Aufnahme von etwa 10nm großen Nanoteilchen, die bei 250°C Substrattemperatur geätzt wurden, wiedergegeben.

Dabei ist es wichtig, dass die Temperaturerhöhung erst während dem Ätzen durchgeführt wird, da eine Erhöhung der Proben temperatur über den Schmelzpunkt der Polymere [34, 35] zur Zerstörung der Mizellen und damit zum Verlust der hexagonalen Ordnung führt. Um dies zu vermeiden wird die Heizung erst nach dem Start des Plasmas eingeschaltet. Bis das Substrat den kritischen Temperaturbereich erreicht, wird durch das Plasma bereits genügend Polymer entfernt, was zu einer Fixierung der Strukturen führt, wodurch die Ordnung erhalten bleibt.

## Kapitel 3

# Größenabhängige Stabilität von Nanoteilchen

Reduziert man die Größe von Strukturen bis in einen Größenbereich von nur noch wenigen Nanometern, so können sich deren Eigenschaften teilweise dramatisch ändern. Dies wussten bereits die Künstler des Mittelalters auszunutzen, indem sie Farben mittels unterschiedlich großer Metallpartikel herstellten [36]. Auch die katalytischen Eigenschaften von Nanostrukturen können sich signifikant von denen des entsprechenden bulk-Materials unterscheiden. So sind beispielsweise Goldteilchen in der Größe von 3nm auf Titandioxid Katalysatoren für die CO-Oxidation, wohingegen massives Gold katalytisch inaktiv ist [37]. Für den Einsatz als Katalysatoren und viele andere technische Anwendungen bei erhöhten Temperaturen ist die thermische Stabilität der verwendeten Strukturen entscheidend. Einen wichtigen Punkt stellt die Größenabhängigkeit des Schmelzpunktes kleiner Strukturen dar. Diese wurde in der Literatur bereits mehrfach mittels unterschiedlichster Methoden nachgewiesen [4, 38–40]. Der Frage des Einflusses der Strukturgröße auf den Dampfdruck kleiner Goldteilchen wurde bisher lediglich an durch Aufdampfen erzeugten Nanostrukturen [12, 13, 41, 42] nachgegangen. Dabei wurde die Desorptionsrate von wenigen Monolagen Gold als Funktion der Substrattemperatur mittels thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) bestimmt. Des Weiteren untersuchten Beszeda et. al [6] das Abdampfverhalten von dünnen, entnetzten Gold-Filmen auf Saphir mittels Auger-Elektronenspektroskopie.

Allen in der Literatur berichteten Experimenten ist gemeinsam, dass die Untersuchungen an Clustern mit einer relativ breiten Größenverteilung durchgeführt wurden, weshalb die erhaltenen Ergebnisse immer eine Mittelung über verschiedene Teilchengrößen darstellen. Zudem wiesen die dort verwendeten Teilchen eine relativ breite Verteilung der Abstände untereinander auf, weshalb beim thermischen Anlassen der entsprechenden Proben weder Agglomeration noch Ostwald-Reifung ausgeschlossen werden kann. Durch die statistische Anordnung der Teilchen und die relativ breite Größenverteilung kann somit keine klare Aussage über eventuell vorhandene kleine Veränderungen der Teilchenanordnung während der Messung getroffen werden. Häufig wird deshalb die Sublimationswärme als Funktion der Bedeckung und nicht der Teilchengröße angegeben.

Um genauere Aussagen über die Größenabhängigkeit der Sublimationswärme kleiner Goldteilchen treffen zu können, sollen in der vorliegenden Arbeit Nanoteilchen, die mittels der mizellaren Methode hergestellt wurden, hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität

untersucht werden. Durch diesen Herstellungsprozess (siehe Kap. 2) ist es möglich, nahezu monodisperse Teilchen mit einstellbarer Teilchengröße und wohldefinierten Abständen zu präparieren. Somit kann eine Veränderung des Teilchenensembles durch Agglomeration vermieden werden. Als Messmethode kommt ebenfalls die Thermische Desorptionsspektroskopie zur Anwendung.

### 3.1 Der Dampfdruck kleiner Teilchen

Die thermodynamischen Eigenschaften von kleinen Teilchen können sich signifikant von den Eigenschaften von flächigen Proben unterscheiden, was sich unter anderem in deren Schmelzpunkt äußert [4]. Hierbei spielt der zunehmende Anteil der Oberfläche im Verhältnis zum Volumen eine entscheidende Rolle. Zur vereinfachten Abschätzung des Einflusses der Größe eines Teilchens auf seinen Dampfdruck, was in der vorliegenden Arbeit untersucht werden soll, wird die Oberflächenenergie eines sphärischen Teilchens mit Radius  $r$  betrachtet. Diese ergibt sich zu

$$E(r) = 4\pi r^2 \gamma \quad (3.1)$$

mit der Oberflächenenergie pro Einheitsfläche  $\gamma$ . Daraus ergibt sich eine Änderung der Oberflächenenergie mit dem Radius von

$$\frac{dE}{dr} = 8\pi r \gamma. \quad (3.2)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass die Verkleinerung des Radius eines Teilchens zu einer Absenkung der Energie führt. Allerdings geht mit der Verkleinerung des Teilchens eine Druckerhöhung  $\Delta p$  im Inneren und somit eine Erhöhung der Arbeit gegen den inneren Druck einher. Als Gleichgewichtsbedingung erhält man

$$4\pi r^2 dr \Delta p = 8\pi r \gamma dr, \quad (3.3)$$

woraus man schließlich eine Druckerhöhung von

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (3.4)$$

errechnet. Dies stellt die vereinfachte Form der Laplace-Gleichung  $\Delta p = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$  einer gekrümmten Oberfläche mit den Hauptkrümmungsradien  $r_1$  und  $r_2$  dar. Für ein Goldteilchen mit einem Radius von 2,5nm erhält man mit  $\gamma = 1,131 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}$  [43] eine Druckerhöhung im Inneren von etwa 9000bar.

Zur Bestimmung des Dampfdrucks eines kugelförmigen Teilchens betrachtet man die freie Enthalpie in differentieller Form  $dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$ , die sich mit  $dU + pdV = TdS$  zu

$$dG = Vdp - SdT \quad (3.5)$$

vereinfachen lässt. Betrachtet man nun die Änderung der freien Enthalpie  $\Delta G$  eines Mols, die durch eine Druckerhöhung von  $p_{\text{bulk}}$  auf  $p_{\text{Teilchen}}$  hervorgerufen wird, so erhält man

mit  $V_{mol} = \frac{RT}{p}$

$$\Delta G = \int_{p_{bulk}}^{p_{Teilchen}} V_{mol} dp' = RT \int_{p_{bulk}}^{p_{Teilchen}} \frac{dp'}{p'} = RT \ln \frac{p_T}{p_{bulk}} \quad (3.6)$$

Andererseits ergibt sich aus Gleichung 3.4 eine Erhöhung der molaren freien Enthalpie eines Teilchens von

$$\Delta G = \int V_{mol} dp = V_{mol} \Delta p = \frac{2\gamma V_{mol}}{r}, \quad (3.7)$$

wobei angenommen wurde, dass das Molvolumen unabhängig vom Druck ist, was für Flüssigkeiten und Festkörper in den betrachteten Druckbereichen gültig ist.

Somit erhält man die bekannte Kelvin-Gleichung für die Erhöhung des Dampfdrucks  $p_T$  eines Teilchens

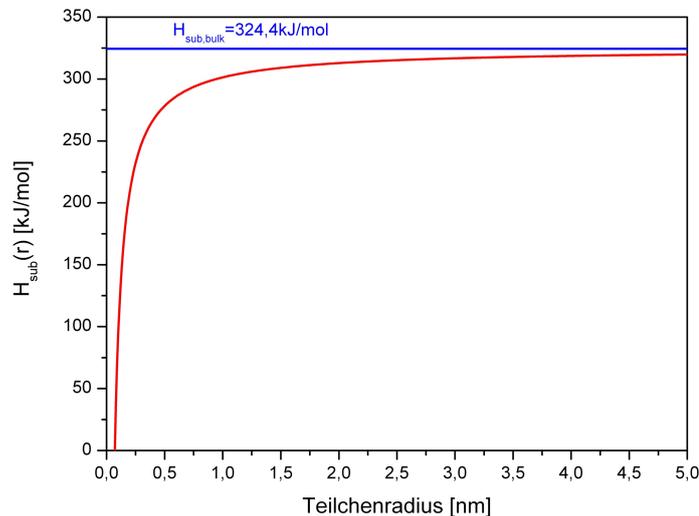
$$\ln \left( \frac{p_T}{p_{bulk}} \right) = \frac{2\gamma V_{mol}}{RT} \cdot \frac{1}{r}. \quad (3.8)$$

Daraus errechnet man eine Änderung der molaren Sublimationswärme eines Teilchens mit Radius  $r$  von

$$\Delta H_{sub} = H_{sub,T} - H_{sub,bulk} = -RT \ln \frac{p_T}{p_{bulk}} = -2\gamma V_{mol} \frac{1}{r}. \quad (3.9)$$

In Abbildung 3.1 ist die Größenabhängigkeit der Sublimationswärme von Gold bei Raumtemperatur dargestellt. Zur Berechnung wurden die folgenden Werte verwendet:

$$H_{bulk} = 324,4 \frac{kJ}{mol} [3], \quad \gamma = 1,131 \frac{J}{m^2} [43], \quad V_{mol} = 10,2 \cdot 10^{-6} \frac{m^3}{mol} [44]$$



**Abbildung 3.1:** Erwartete Größenabhängigkeit der Sublimationswärme von Gold-Nanoteilchen bei Raumtemperatur (rot). Zusätzlich (blau) eingezeichnet wurde die molare Verdampfungsenthalpie bei Raumtemperatur von  $H=324,4\text{kJ/mol}$  [3].

## 3.2 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

### 3.2.1 Grundlagen – Die Polanyi-Wigner-Gleichung

Bei der Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) handelt es sich um eine in der Oberflächenphysik häufig verwendete Messmethode zur Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens von Atomen und Molekülen auf Oberflächen. Zum ersten Mal hat Apker 1948 [45] über die Untersuchung der Adsorption von Restgas auf Wolfram-Oberflächen durch Aufheizen und gleichzeitiges Messen des Druckes in der Vakuumanlage berichtet. Seither wurde diese Messmethode weiterentwickelt und immer bessere Analysemethoden für die dabei gemessenen Dampfdruckkurven entwickelt [46–52].

Durch Messung des zeitabhängigen Dampfdrucks und damit der Desorptionsrate der zu untersuchenden Spezies kann die Desorptionsenergie bestimmt werden. Somit bietet diese Messmethode eine einfache Möglichkeit, die Adsorptionsenergie der untersuchten Spezies auf dem gewählten Substrat zu bestimmen. Zudem kann durch gleichzeitiges Aufzeichnen mehrerer verschiedener Atome oder Moleküle die Stöchiometrie der an der Oberfläche adsorbierten Stoffe untersucht werden. Prinzipiell muss dabei zwischen zwei Messmethoden unterschieden werden. Eine wenig verwendete Methode ist die isotherme Desorption, bei der die Probe bei konstanter Temperatur gehalten wird und die Desorptionsrate als Funktion der Temperatur gemessen wird. Dies lässt sich experimentell schwer realisieren, da sich die Probe während des Aufheizens auf die gewünschte Temperatur bereits verändern kann.

Die am häufigsten verwendete Methode stellt die temperaturgesteuerte Desorption dar. Hierbei wird die Temperatur der Probe in einer linearen Heizrampe erhöht und somit die Desorptionsrate als Funktion der Probentemperatur bestimmt. Da diese Messmethode in der vorliegenden Arbeit zur Anwendung kommt, wird im Folgenden nur hierauf näher eingegangen.

Grundlage der Analyse von TDS-Spektren bildet die Polanyi-Wigner-Gleichung [46]:

$$r(t) = -\frac{d\theta}{dt} = \nu_n \theta^n e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (3.10)$$

Die zeitabhängige Desorptionsrate  $r(t)$  ergibt sich aus der Änderung der Bedeckung  $\theta$  mit der Zeit  $t$ . Die Größe  $\nu$  stellt den präexponentiellen Faktor, oft auch Versuchsfrequenz genannt, dar. Des Weiteren ist  $n$  die Desorptionsordnung,  $E$  die Desorptionsenergie,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante und  $T$  die Probentemperatur. Für den Fall der hier verwendeten temperaturgesteuerten Desorption mit linearer Heizrampe  $\beta = \frac{dT}{dt}$  ergibt sich somit [52]:

$$r(T) = -\frac{d\theta}{dT} = \frac{1}{\beta} \nu_n \theta^n e^{-\frac{E}{k_B T}} \quad (3.11)$$

### 3.2.2 Auswertung von TDS-Messungen

Zur Auswertung von TDS-Spektren finden sich in der Literatur verschiedene Möglichkeiten [46–51]. Dabei werden je nach Methode verschiedene Annahmen getroffen beziehungsweise es müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein, damit die jeweilige Methode angewendet werden kann.

Die in der Literatur neben der Maximum-Methode von Redhead [46] am häufigsten verwendete Methode zur Analyse von TDS-Spektren ist die so genannte Leading-Edge-Analyse [49]. Ausgehend von Gleichung 3.11 erhält man nach Logarithmieren:

$$\ln r(T) = -\frac{E}{k_B} \cdot \frac{1}{T} + \ln \frac{\nu_n}{\beta} + n \ln \theta \quad (3.12)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass sich bei einer Auftragung von  $\ln r(T)$  gegen  $1/T$  in dem Bereich, in dem die Bedeckung und der Vorfaktor unabhängig von der Temperatur sind, eine Gerade mit der Steigung  $\frac{E}{k_B}$  ergibt.

Durch Anpassung einer Fitgerade an die Messwerte im Anfangsbereich des Desorptionsspeaks ergibt sich somit eine relativ einfache Möglichkeit, die Desorptionsenergie zu bestimmen. Zudem kann bei bekannter Desorptionsordnung und Anfangsbedeckung  $\theta$  aus dem Achsenabschnitt die Versuchsfrequenz  $\nu_n$  errechnet werden.

Diese Auswertemethode hängt stark von der Qualität der Messung ab, da im betrachteten Bereich die gemessenen Dampfdrücke meist so gering sind, dass sich kleine Änderungen im Untergrund drastisch auf das Ergebnis auswirken können.

Die ermittelten Werte für Versuchsfrequenz und Desorptionsenergie können verwendet werden, um den gesamten Desorptionsspeak mit Hilfe der Polanyi-Wigner-Gleichung 3.11 zu berechnen. Durch Anpassung der berechneten Kurve an die Messkurve besteht somit die Möglichkeit, eventuelle Fehler der anhand der Leading-Edge-Analyse ermittelten Werte zu korrigieren. Dies ist allerdings nur möglich, wenn sowohl Desorptionsenergie als auch Versuchsfrequenz während des gesamten Desorptionsspeaks konstant sind oder deren Abhängigkeit von der Bedeckung bekannt ist.

### 3.2.3 Die Knudsen-Gleichung

Wie in Abschnitt 3.2.1 bereits erläutert, beschreibt Gleichung 3.11 das Desorptionsverhalten eines Materials in Abhängigkeit von der Temperatur. Allerdings wird im Experiment häufig nicht die Desorptionsrate, sondern der Dampfdruck der zu untersuchenden Materialien als Funktion der Substrattemperatur gemessen. Einen Zusammenhang zwischen Teilchenstrom  $\frac{dN}{dt}$  und Druck  $p$  eines idealen Gases liefert die Knudsen-Gleichung [53]

$$\frac{dN}{dt}(T) = \frac{1}{4} \cdot \frac{1}{k_B T} \cdot \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi M_{Au}}} \cdot A \cdot p(T), \quad (3.13)$$

wobei  $N$  die Anzahl der in der Zeit  $t$  durch die Öffnung des Massenspektrometers  $A$  fliegenden Atome darstellt. Die Größe  $M_{Au}$  ist die Masse eines Goldatoms.

Daraus ergibt sich nach kurzer Umformung:

$$\frac{dN}{dt}(T) = \sqrt{\frac{1}{2\pi k_B M_{Au} T}} \cdot A \cdot p(T) \quad (3.14)$$

Einen solchen Zusammenhang verwendet laut Herstellerangaben das Massenspektrometer, um intern die im Elektronenvervielfacher gemessenen Einzelereignisse in Druck umzurechnen, wobei von einem Gas bei Raumtemperatur ausgegangen wird. Hierbei wird ein Problem bei der Auswertung des gemessenen Drucks deutlich, da die von der Probenoberfläche verdampfenden Atome die Temperatur des Substrats besitzen.

Um somit den korrekten Druck bei gegebener Substrattemperatur  $T$  zu erhalten, muss der gemessene Wert um den Faktor

$$\frac{p(T)}{p(300K)} = \sqrt{\frac{T}{300K}} \quad (3.15)$$

korrigiert werden, wobei die Temperatur  $T$  in Kelvin einzusetzen ist [54].

## 3.3 Experimentelle Grundlagen

### 3.3.1 Probenpräparation

Die Wahl des geeigneten Substrats zur Messung der größenabhängigen Stabilität von Gold-Nanoteilchen mittels TDS erwies sich als sehr schwierig, da das Substratmaterial viele verschiedene Eigenschaften aufweisen muss.

Zunächst darf es keine chemische Verbindung mit Gold eingehen. Des Weiteren muss es thermisch stabil bis zu Temperaturen von über  $1200^{\circ}\text{C}$  sein und zudem darf es im spektralen Messbereich ( $\lambda=2,0 \dots 2,8\mu\text{m}$ ) des verwendeten Pyrometers nicht transparent sein.

Für erste Experimente zur TDS an Gold-Nanoteilchen wurde Diamant als Substratmaterial gewählt [32]. Dabei erwies sich zum einen die Temperaturmessung als nicht zuverlässig. Zudem war das Messsignal bei einer Probengröße von  $3 \times 3 \text{ mm}$  zu gering, um eine sinnvolle Auswertung durchführen zu können.

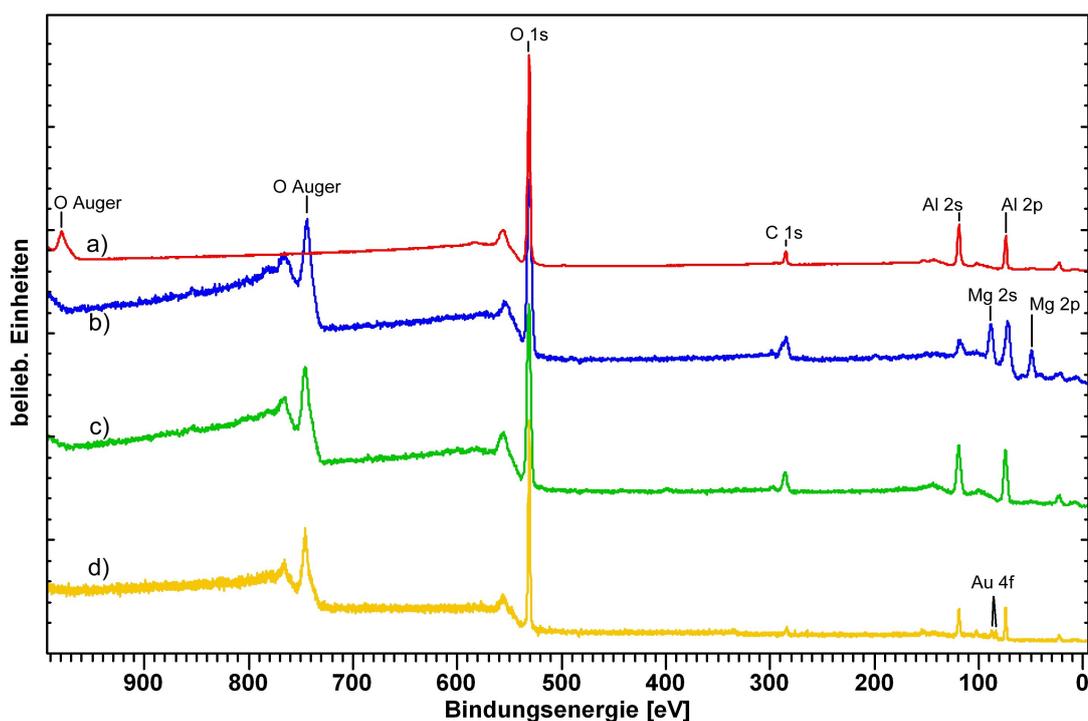
Als am besten geeignet erwiesen sich Saphir-Substrate, auf deren Präparation im Folgenden näher eingegangen wird.

Zur Verwendung kamen Saphir - Einkristalle der Orientierung (1120) der Firma *CrysTec Kristalltechnologie GmbH* in einer Größe von  $10 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ . Diese werden bereits vom Hersteller beidseitig chemomechanisch poliert. Die Kontrolle aller Präparationsschritte der Substrate erfolgt mittels Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (XPS).

Eine Untersuchung der unbehandelten Substrate zeigte, dass die Substratoberfläche mit geringen Mengen Kalzium verunreinigt ist, was auf den Polierprozess zurückzuführen ist. Zur Entfernung dieser Kontamination werden die Substrate für 30 Sekunden in Flußsäure (10%) getaucht. Danach zeigt die Oberfläche eine Kontamination mit Fluor. Um zum einen das unerwünschte Fluor zu entfernen und zum anderen atomar glatte Oberflächen zu erhalten, wurde anschließend ein Temperschnitt von drei Stunden bei  $1100^{\circ}\text{C}$  an Luft durchgeführt [55]. Um eine Kontamination durch das Quarzglas-Rohr des Ofens zu vermeiden, wurde der Heizschritt in einem zusätzlichen Saphir-Liner innerhalb des Quarzrohres durchgeführt. Ein XPS-Spektrum eines so vorbereiteten Substrats ist in Abb. 3.2a) wiedergegeben. Diese Messung wurde durch Anregung mit monochromatisierter Aluminium  $K\alpha$  Röntgenstrahlung am PHI 5800 ESCA System (*Physical Electronics Inc.*) des Instituts für Oberflächenchemie und Katalyse der Universität Ulm durchgeführt. Alle weiteren Messungen fanden am UHV-Cluster des Instituts für Festkörperphysik durch Anregung mit Magnesium  $K\alpha$  Strahlung statt. Da das Substrat bei den verschiedenen Messungen unterschiedlich stark aufgeladen war, wurden alle Spektren so korrigiert, dass das Signal des Sauerstoff 1s-Signals bei einer Bindungsenergie von  $531 \text{ eV}$  liegt. Um die

verschiedenen Spektren besser vergleichen zu können, wurde eine Normierung auf die Intensität bei dieser Bindungsenergie durchgeführt.

Für eine spätere definierte Temperaturmessung wird im nächsten Schritt eine  $3\mu\text{m}$  dicke Niob-Schicht auf die Rückseite aufgedampft. Diese sollte aufgrund der Eigenschaften des Niobs (Schmelzpunkt  $2468^\circ\text{C}$ , Siedepunkt  $4742^\circ\text{C}$  [44]) genügend stabil sein, um sich während der Messung nicht signifikant zu verändern. Das Aufdampfen des Niobs wurde mittels Elektronenstrahlverdampfen bei einer Substrattemperatur von  $400^\circ\text{C}$  durchgeführt. Der Basisdruck der verwendeten Aufdampfanlage beträgt typischerweise  $4 \cdot 10^{-6}$  mbar. Um die Oxidation des aufgedampften Niobs so gering wie möglich zu halten, wurde mit einer mit dieser Anlage maximalen Aufdampftrate von etwa  $25 \text{ \AA/s}$  gearbeitet. Anschließende XPS-Messungen (Abb. 3.2b) zeigten, dass während diesem Schritt Magnesium vom Probenhalter, der aus technischem Aluminium mit einem Magnesium-Gehalt von bis zu 3,4 at% gefertigt wurde, auf die Substratoberfläche diffundiert ist. Durch einen Reinigungsschritt von 2 Minuten in 10%-iger Salzsäure im Ultraschallbad und anschließendem Spülen in demineralisiertem Wasser konnte dieses aber wieder vollständig entfernt werden. Ein entsprechendes XPS-Spektrum ist in Abbildung 3.2c) abgebildet.



**Abbildung 3.2:** XPS-Übersichtsspektren der einzelnen Präparationsschritte von Proben für die TDS-Messung

a) Saphirsubstrat nach HF-Dip und Tempern für 3 Stunden bei  $1100^\circ\text{C}$  an Luft (Al  $K\alpha$ )

b) Substrat nach dem Aufdampfen von Niob (Mg  $K\alpha$ )

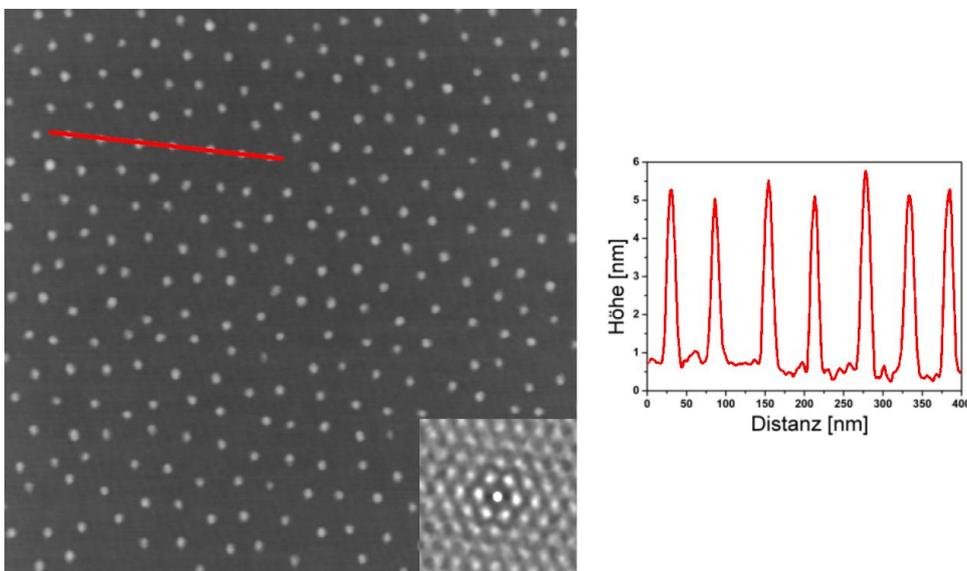
c) Nach Entfernung des Magnesiums in Salzsäure (Mg  $K\alpha$ )

d) Saphirsubstrat nach Nanoteilchenpräparation und Ausgasen für 5 Minuten bei  $500^\circ\text{C}$  im UHV. (Mg  $K\alpha$ )

Auf die so vorbereiteten Substrate wurde eine Monolage von Goldsalz-beladenen Mizellen, wie in Abschnitt 2.1 beschrieben, aufgebracht. Da sich beim Herausziehen aus der Mizellösung aufgrund von Kapillarkräften immer eine größere Menge Mizellen an den Seitenrändern und am unteren Ende des Substrats ablagern, war es nötig, diese mit Hilfe eines in Toluol getränkten Wattestäbchens zu entfernen. Dadurch konnte gewährleistet werden, dass sich auf dem Substrat ein monomizellarer Film befindet, der im anschließenden Plasmaprozess sicher entfernt werden kann, um wohl definierte Teilchen zu erhalten. Um zudem ein Desorbieren von Goldsalz von der Rückseite des Substrats und dadurch eine Verfälschung der Messung zu verhindern, wurde die Rückseite der Substrate ebenfalls mit Toluol gereinigt.

Zur Kontrolle, ob im darauf folgenden Plasmaschritt das gesamte Polymer entfernt wurde, wurde das Substrat nach Transfer ins UHV zunächst für fünf Minuten bei  $500^{\circ}\text{C}$  getempert, um möglichst viel der beim *ex situ* Transport auf der Oberfläche adsorbierten Stoffe zu entfernen. Im Spektrum in Abbildung 3.2d) ist tatsächlich nur noch ein vernachlässigbar kleines Kohlenstoffsignal zu sehen, was durch stärker gebundene Kohlenwasserstoffe hervorgerufen wird, da bei einer Temperatur von  $500^{\circ}\text{C}$  nur die leichter gebundenen Verunreinigungen (z. B. Wasser) desorbieren. Deutlich ist auch das Gold 4f Signal der Nanoteilchen zu erkennen.

Die Bestimmung von Größe und Abstand der Nanoteilchen wurde anhand von AFM-Aufnahmen durchgeführt. Zur Verwendung kam ein Mikroskop vom Typ Nanoscope III der Firma *Digital Instruments*. Alle Messungen wurden im Tapping Mode an Luft durchgeführt. Eine AFM-Aufnahme von  $4,7\text{nm}$  großen Goldteilchen auf Saphir ist in Abbildung 3.3 wiedergegeben. Diese Teilchen besitzen einen mittleren Abstand von  $60\text{nm}$ , was auch aus dem Bild der Autokorrelationsfunktion im Inset ersichtlich ist. Diese veranschaulicht zudem die sehr gute hexagonale Anordnung der Teilchen.



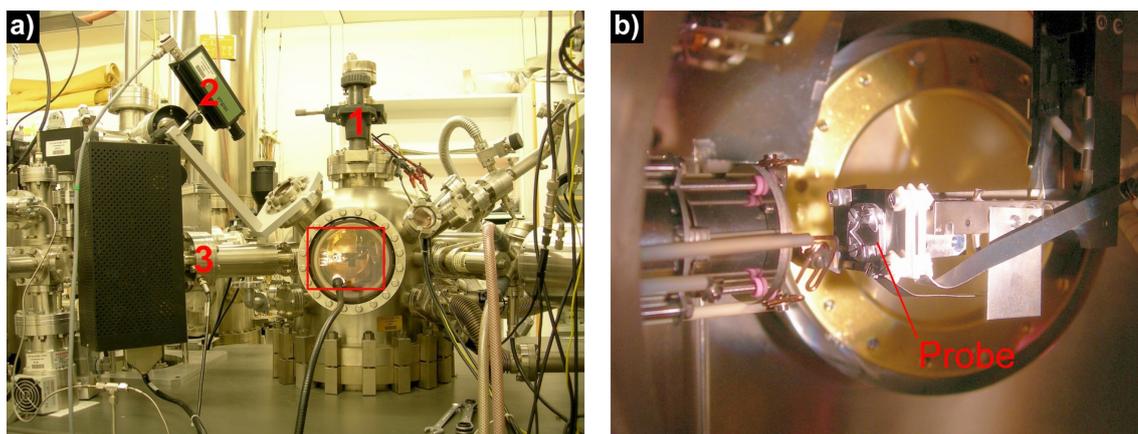
**Abbildung 3.3:** AFM-Aufnahme von  $4,7\text{nm}$  großen Gold-Nanoteilchen auf Saphir ( $\text{PS}[528]\text{-b-P2VP}[177]$ ,  $L_{\text{Au}}=0,3$ ). Scanbereich  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ ; z-Skala  $16\text{nm}$ . Im rechten Bild ist ein Höhenprofil entlang der roten Linie wiedergegeben. Die Autokorrelationsfunktion ist im Inset abgebildet.

### 3.3.2 Versuchsanordnung

Die Untersuchungen zur Thermischen Stabilität von Gold-Nanoteilchen sowie die meisten in dieser Arbeit präsentierten XPS-Messungen wurden am UHV-Cluster des Instituts für Festkörperphysik durchgeführt. Auf die einzelnen Kammern dieser Anlage wird im Folgenden nicht näher eingegangen, eine Beschreibung findet sich in [56, 57].

Einzig die Analysekammer, in der die TDS-Messungen durchgeführt wurden, soll näher erläutert werden. Diese Kammer wurde für die spektroskopische Analyse von Oberflächen und dünnen Filmen ausgelegt. Einen bedeutenden Teil nimmt dabei die elektronenspektroskopische Analyse (ESCA) ein. Zentrales Element hierbei ist der Halbkugel-Energieanalysator PHOIBOS 100MCD der Firma *Specs*. Zur UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) steht eine Helium-Gasentladungslampe zur Verfügung. Als Quelle für Röntgenstrahlung ist eine Doppelanoden-Röntgenröhre mit Aluminium- und Magnesiumanode verbaut. Diese ermöglicht die Anregung von Elektronen mittels Photonen der Energie 1253,6eV (Mg  $K\alpha$ ) oder 1486,6eV (Al  $K\alpha$ ). Für die Untersuchung der kristallinen Struktur von Oberflächen wurde eine LEED-Optik installiert.

Die für die Thermische Desorptionsspektroskopie benötigten Elemente sind in Abbildung 3.4 dargestellt.



**Abbildung 3.4:** Die Versuchsanordnung zur Durchführung von TDS-Messungen.  
a) Übersicht der Analysekammer des UHV-Clusters. Die für die Durchführung von TDS-Messungen wichtigen Komponenten sind der Manipulator mit Elektronenstoßheizung (1), das Pyrometer (2) und das Quadrupol-Massenspektrometer (3).  
b) Vergrößerte Darstellung des in Teil a) rot markierten Bereichs. Zu erkennen ist der L-förmige Manipulator mit Elektronenstoßheizung, darauf der verwendete Molybdän-Probenhalter mit montiertem Saphir-Substrat und links das Massenspektrometer.

Die auf einem Molybdän-Probenträger gehaltene Probe wird über ein Transfersystem auf den drehbaren x-y-z-Manipulator (1) übergeben. In diesen ist ein Elektronenstoßheizung integriert, der es ermöglicht, die Probe definiert auf Temperaturen über 1200°C zu erhitzen. Hierbei werden thermisch aus einer Glühwendel emittierte Elektronen durch eine Spannung von 600V auf den Probenträger beschleunigt, wo sie ihre Energie in Form von

Wärme abgeben. Die verwendeten Netzgeräte ermöglichen einen maximalen Emissionsstrom von 150mA und somit eine Heizleistung von 90W, die durch Bündelung des Elektronenstrahls mit Hilfe eines Wehnelt-Zylinders auf den Probenträger übertragen wird. Die Regelung des Emissionsstroms erfolgt mittels eines Temperaturkontrollers der Firma *SMI* über den Heizstrom des Filaments. Die Messung der Substrattemperatur erfolgt mittels eines Pyrometers (IP 120) der Firma *IMPAC*. Dieses ermöglicht eine Temperaturmessung zwischen 160°C und 1200°C. Mit diesem System sind somit Temperaturrampen mit Heizraten von bis zu 10K/s innerhalb dieses Temperaturbereichs möglich. Um eine Verfälschung der Messung aufgrund der Absorption des Kammerfensters zu vermeiden, erfolgt die Temperaturmessung durch ein CaF-Fenster, dessen Transmission im Wellenlängenbereich der Temperaturmessung (2,0 $\mu$ m bis 2,8 $\mu$ m) nahezu 100% beträgt. Der Nachweis der desorbierenden Teilchen erfolgt in einem Quadrupol-Massenspektrometer(QMS) vom Typ HAL2 302 der Firma *Hiden Analytical*. Hierbei werden durch die Eingangsöffnung tretende Atome oder Moleküle mit Hilfe von aus einem glühenden Filament emittierten Elektronen ionisiert, um in der anschließenden Anordnung von vier stabförmigen Elektroden (Quadrupol) anhand ihrer spezifischen Masse  $\frac{m}{Q}$  separiert zu werden. Zur Detektion stehen entweder ein Faraday-Cup, der die Aufladung durch auftreffende Ionen innerhalb einer bestimmten Integrationszeit bestimmt, oder ein Elektronenvervielfacher zur Verfügung. Letzterer misst die durch die Ionen an einer Elektrode erzeugten Sekundärelektronen, wodurch eine höhere Sensitivität und kürzere Messzeiten als mit dem Faraday-Cup möglich sind. Bei den TDS-Messungen kam der Sekundärelektronenvervielfacher zur Anwendung, da dieser Messungen von Partialdrücken  $\geq 10^{-13}$ mbar ermöglicht. Prinzipiell ist die gleichzeitige Aufzeichnung von bis zu 16 verschiedenen spezifischen Massen im Bereich zwischen 1 $\frac{u}{e}$  und 300 $\frac{u}{e}$  möglich. Für die vorliegenden Messungen wurde die Möglichkeit, in einem Messkanal ein externes Signal einzulesen, genutzt, um die Substrattemperatur mit aufzuzeichnen. Als zweites Messsignal wurden einfach ionisierte Goldatome mit einer spezifischen Masse von 197 $\frac{u}{e}$  gewählt.

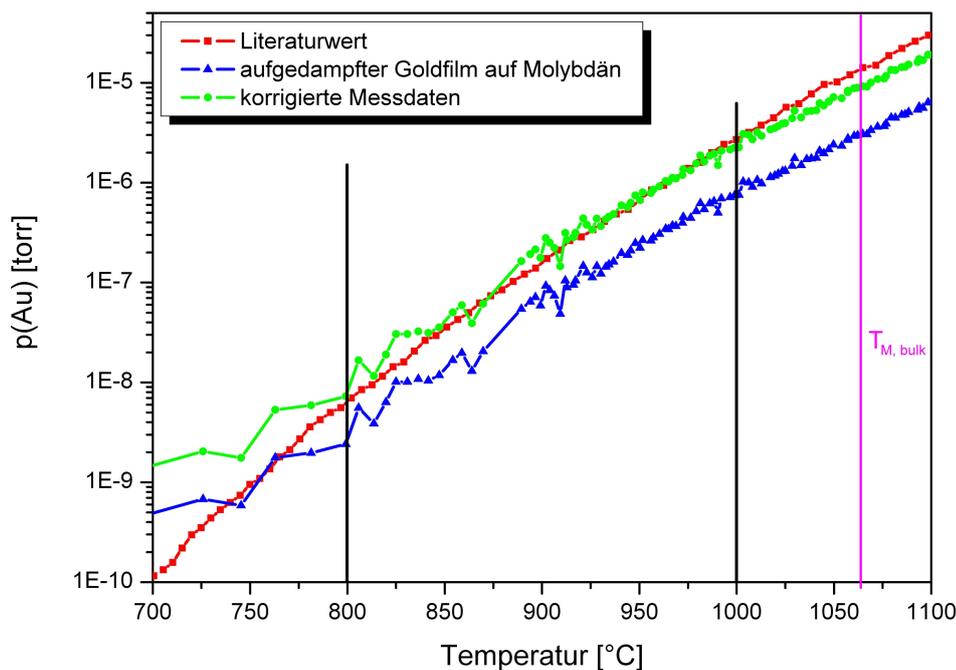
### 3.3.3 Eichung von Temperaturmessung und Massenspektrometer

Für die Temperaturmessung mittels eines Pyrometers ist es wichtig, den Emissionskoeffizienten der zu untersuchenden Proben zu kennen. Für viele Materialien ist dieser in der Literatur tabelliert und wird häufig in der Bedienungsanleitung des jeweiligen Gerätes für den verwendeten Spektralbereich angegeben. Für das hier verwendete Substrat (Saphir mit Niob auf der Rückseite) muss dieser jedoch experimentell bestimmt werden. Zudem ist für die definierte Messung des Dampfdrucks kleiner Teilchen eine Kalibrierung des Massenspektrometers nötig, um Einflüsse der Versuchsgeometrie auf das Ergebnis zu minimieren.

Zur Bestimmung des Emissionskoeffizienten des verwendeten Substrats wurde zunächst der im Handbuch der Firma *IMPAC* angegebene Wert für blankes Molybdän von  $\varepsilon=0,25$  verifiziert. Hierfür wurde Aluminium auf einem Molybdän-Probenträger montiert und in Messposition mit einer Rate von 1K/s erwärmt. Ein Aufschmelzen beim Literaturwert von 660°C [44] bestätigte die Richtigkeit der Temperaturmessung. Eine Verfälschung der Temperaturmessung durch das CaF-Kammerfenster kann somit ebenfalls ausgeschlossen werden.

Im nächsten Schritt müssen nun die Einstellungen des QMS so bestimmt werden, dass

in Messanordnung die Einflüsse der Probengeometrie richtig berücksichtigt werden. Da bei den Proben mit Nanoteilchen von einer bedeckten Fläche der Größe  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  ausgegangen werden kann, wurde ein 200nm dicker Goldfilm mit gleichen Abmessungen ( $5 \times 5 \text{ mm}^2$ ) auf ein poliertes Molybdänblech der Größe  $5 \times 10 \text{ mm}^2$  aufgedampft und dann der Dampfdruck gemessen. Als Referenz wurden Werte aus der Literatur [58] verwendet. Die Messergebnisse sind in Abbildung 3.5 wiedergegeben.



**Abbildung 3.5:** Vergleich der Dampfdruckkurve für Gold aus der Literatur [58] mit der Messung für einen 200nm dicken Goldfilm auf Molybdän. Die grüne Kurve stellt die um einen Faktor 3 korrigierten Messwerte dar.

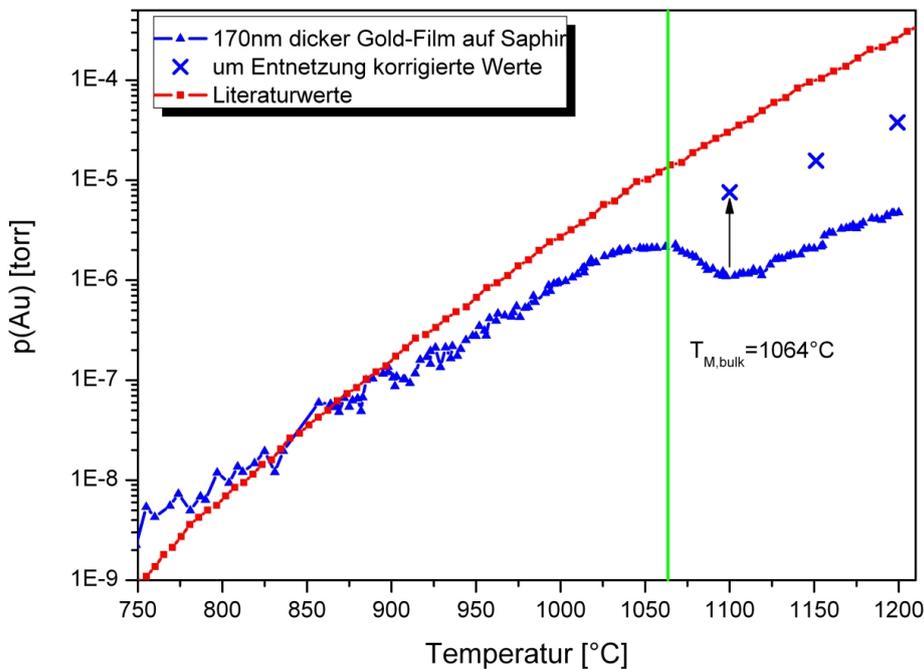
Es zeigt sich, dass die Messung um einen Faktor 3 zu niedrige Werte liefert, was allerdings auf die Vorgeschichte des Films zurückzuführen ist. Um eine grobe Bestimmung der QMS-Einstellungen durchführen zu können, wurde eine erste Heizrampe bis  $800^{\circ}\text{C}$  durchfahren. Dabei hat sich der Goldfilm verändert, was sich optisch an einer Änderung der anfänglich spiegelnden Oberfläche hin zu einem matten Film äußerte, was durch Kornwachstum innerhalb des polykristallinen Filmes erklärt werden kann. Bis zu einer Temperatur von etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  verläuft die Messung parallel zu den Literaturwerten, was durch die um den Faktor 3 korrigierte Kurve ersichtlich wird. Bei höheren Temperaturen tritt eine deutliche Abweichung auf, welche in einer einsetzenden Entnetzung in der Nähe des Schmelzpunktes begründet ist. Aus einem Arrhenius-Plot des markierten Bereichs erhält man eine Sublimationswärme von  $314 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ , die relativ gut mit dem Literaturwert von  $324,4 \text{ kJ/mol}$  [3, 59] übereinstimmt.

Hierbei stellt sich die Frage, warum keine massive Goldprobe der Abmessung  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  auf dem Molybdänhalter zur Eichung verwendet wurde, da dort das Problem der Entnet-

zung nicht auftreten sollte. Einerseits würde der Fehler in der Temperaturmessung bedingt durch den geringen Emissionskoeffizienten von  $\varepsilon=0,01 \dots 0,1$  von Gold stark ansteigen. Zudem wäre die Messung auf einen Temperaturbereich  $<1064^\circ\text{C}$  begrenzt, da das Aufschmelzen der bulk-Probe zu ihrer Zerstörung führen würde.

Um nun den Emissionskoeffizienten für das verwendete Saphirsubstrat bestimmen zu können, wurde wiederum ein  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  großer Bereich der Saphir-Oberfläche mit einem 170nm dicken Goldfilm bedampft. Dieser wurde in Messanordnung so hoch getempert, bis der Literaturwert für den Dampfdruck von Gold bei  $800^\circ\text{C}$  erreicht wurde. Dann wurde der im Pyrometer eingestellte Emissionsgrad so lange variiert, bis die selbe Temperatur gemessen wurde. Es stellte sich heraus, dass für die benutzten Saphir-Substrate mit  $3 \mu\text{m}$  Niob auf der Rückseite ein Emissionsgrad von  $\varepsilon=0,35$  gewählt werden muss.

Dieser Wert sollte anhand einer Dampfdruckmessung mit einer Heizrampe von 5K/s bis  $1200^\circ\text{C}$  verifiziert werden. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

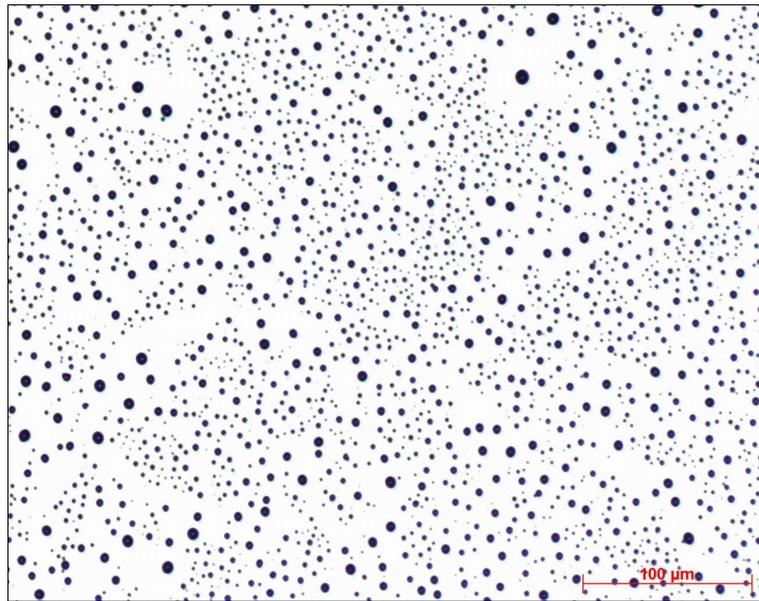


**Abbildung 3.6:** Vergleich der Dampfdruckkurve eines 170nm dicken Goldfilms auf Saphir mit den Literaturwerten aus [58]. Zusätzlich aufgetragen wurden drei um die Bedeckung nach der Entnetzung korrigierten Messwerte oberhalb des Schmelzpunktes von  $1064^\circ\text{C}$ .

Es zeigt sich, dass die Literaturwerte bis etwa  $900^\circ\text{C}$  recht gut reproduziert werden, was im Vergleich zu den Messungen auf Molybdän daran liegt, dass auf Saphir trotz des vorhergehenden Temperns auf  $800^\circ\text{C}$  keine Veränderung der Oberfläche beobachtet werden konnte. Im Bereich der Schmelztemperatur von Gold ( $1064^\circ\text{C}$  [44]) ist eine deutliche Abnahme des Dampfdrucks zu beobachten, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass die

Temperaturmessung korrekt ist.

Diese Abnahme lässt sich auf ein Entnetzen des Goldfilms zurückführen, was anhand einer Untersuchung im optischen Mikroskop verifiziert werden konnte. Berechnet man den Anteil der in Abbildung 3.7 von Gold bedeckten Oberfläche, so erhält man eine Bedeckung von 13%. Korrigiert man die Messwerte oberhalb des Schmelzpunktes um die Änderung in der mit Gold bedeckten Fläche, so stellt man fest, dass sich eine Fortsetzung der Messkurve ergibt. Dies wurde exemplarisch an drei Messpunkten durchgeführt und ebenfalls aufgetragen.

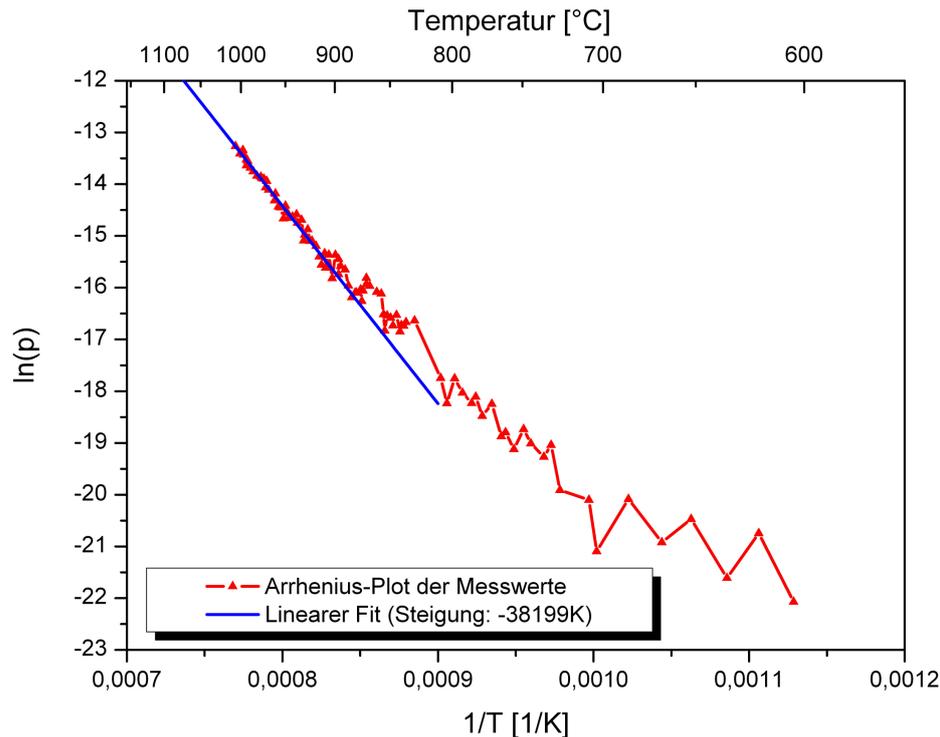


**Abbildung 3.7:** Aufnahme des entnetzten Goldfilms der Emissionsgradbestimmung im optischen Mikroskop. Der von Gold (dunkle Strukturen) bedeckte Anteil der Oberfläche beträgt 13%.

Betrachtet man Abbildung 3.7 genauer, so ist um die größeren Teilchen deutlich ein Bereich ohne weitere Strukturen erkennbar, was ein deutliches Indiz für das Auftreten von Ostwald-Reifung beim System Gold auf Saphir darstellt. Somit wurde gezeigt, dass durch Aufdampfen von Gold und anschließendes Entnetzen keine stabile Teilchenkonfiguration auf Saphir realisierbar ist.

Zur Bestimmung der Sublimationswärme des Goldfilms wird der gemessene Dampfdruck im Bereich von 600°C bis 1000°C in einem Arrhenius-Plot aufgetragen (Abbildung 3.8).

Es zeigt sich, dass sich die Steigung der so erhaltenen Kurve bis zu einer Temperatur von 925°C kontinuierlich ändert, was auf eine Veränderung des Films zurückzuführen ist. Eine lineare Anpassung der Werte oberhalb von 925°C liefert eine Gerade, aus deren Steigung eine Sublimationswärme von  $318 \pm 12 \text{ kJ/mol}$  bestimmt werden kann. Diese stimmt im Bereich der Messfehler wiederum recht gut mit dem Literaturwert von  $324,4 \text{ kJ/mol}$  [3] überein.



**Abbildung 3.8:** Arrhenius-Plot der Dampfdruckmessung an 170nm Gold auf Saphir.

Offensichtlich findet im Temperaturbereich bis 925°C bereits ein Aufbrechen des Goldfilms und somit eine Veränderung der effektiv verdampfenden Fläche statt, was sich auf die Messung des Dampfdrucks auswirkt. Die dennoch gute Übereinstimmung der an diesem Film bestimmten Sublimationswärme mit dem Literaturwert lässt den Schluss zu, dass die verwendeten Saphir-Substrate mit 3 $\mu$ m dicker Niob-Schicht auf der Rückseite zur Messung der thermischen Stabilität von Gold-Nanoteilchen geeignet sind.

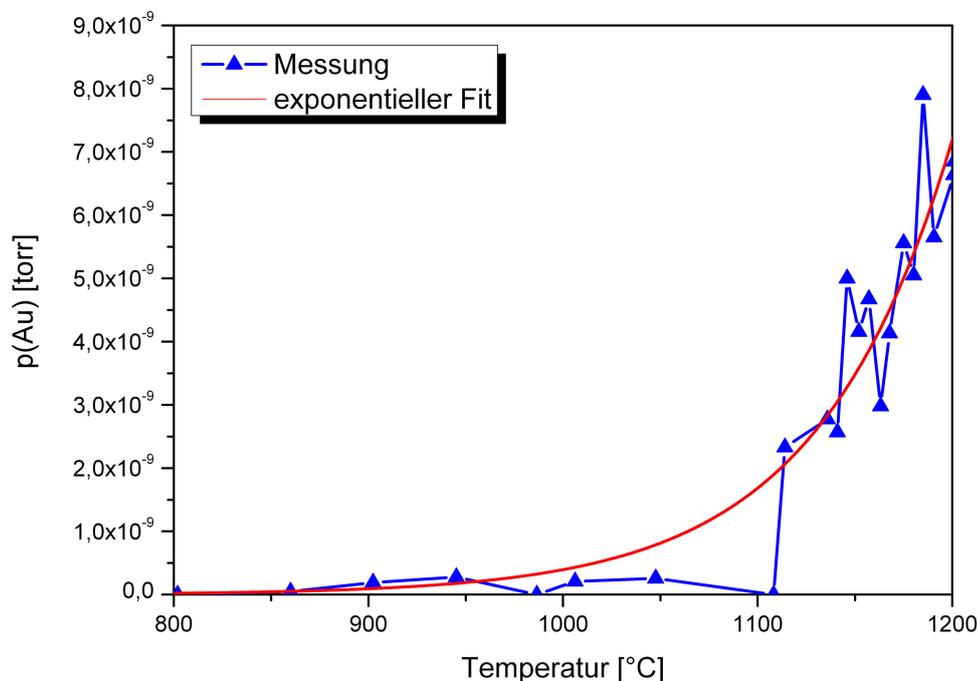
### 3.4 TDS an Gold-Nanoteilchen

Vor der Durchführung der TDS-Messungen an Nanoteilchen sind zunächst einige weitere Untersuchungen nötig. Zum einen bringt die Präparationsmethode der Nanoteilchen über den mizellaren Ansatz den Nachteil mit sich, dass jede Messung an einer *ex situ* Probe durchgeführt werden muss. Dies hat zur Folge, dass der Molybdän-Probenträger vor jeder Messung ausgeschleust wird und somit immer wieder oxidiert. Die Zersetzung des Oxides und somit ein Ausgasen des Probenträgers führt zu einem signifikanten Druckanstieg in der Kammer, dessen Einfluss auf die TDS-Messung zunächst untersucht werden muss. Des Weiteren ist die Frage zu klären, ob durch die definierten Abstände der Teilchen eine Veränderung des Ensembles durch Ostwald-Reifung ausgeschlossen werden kann.

### 3.4.1 Messung des Untergrundsignals

Zur Untersuchung des Einflusses des Druckanstiegs in der Kammer auf die eigentliche TDS-Messung bei einer eingestellten Masse von  $197\frac{u}{e}$  (einfach ionisierte Goldatome) wurde zunächst eine Messung an einem leeren Saphirsubstrat durchgeführt. Dieses wurde zunächst für fünf Minuten bei  $500^{\circ}\text{C}$  getempert, um Adsorbate von der Oberfläche zu entfernen. Dieser Schritt wird bei den späteren TDS-Messungen routinemäßig zur Reinigung der *ex situ* Proben durchgeführt. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurde eine TDS-Messung mit einer Heizrate von  $5\text{K/s}$  bis zu einer Endtemperatur von  $1200^{\circ}\text{C}$  durchgeführt. Das im Massenspektrometer detektierte Signal der Masse  $m=197\text{u}$  (Au) ist in Abbildung 3.9 dargestellt.

Der Druckanstieg in der Kammer wird offensichtlich ebenfalls bei einer Masse von  $197\text{u}$  (Au) detektiert. Dies erscheint zunächst erstaunlich, da die Messung mit einem Quadrupol-Massenspektrometer durchgeführt wird, das nur Ionen mit der eingestellten spezifischen Masse detektieren sollte. Der Grund, warum dennoch ein temperaturabhängiges Signal gemessen wird, ist beim gewählten Detektor zu suchen. Um den Dampfdruck von Gold richtig messen zu können, muss der Sekundärelektronenvervielfacher bei maximal möglicher Beschleunigungsspannung von  $1500\text{V}$  und bei maximaler Sensitivität betrieben werden. Durch den Druckanstieg in der UHV-Kammer steigt der Restgasdruck im QMS ebenfalls an, was zu einer Zunahme der spontan ionisierten Restgasatome und somit zu einem Messsignal führt.

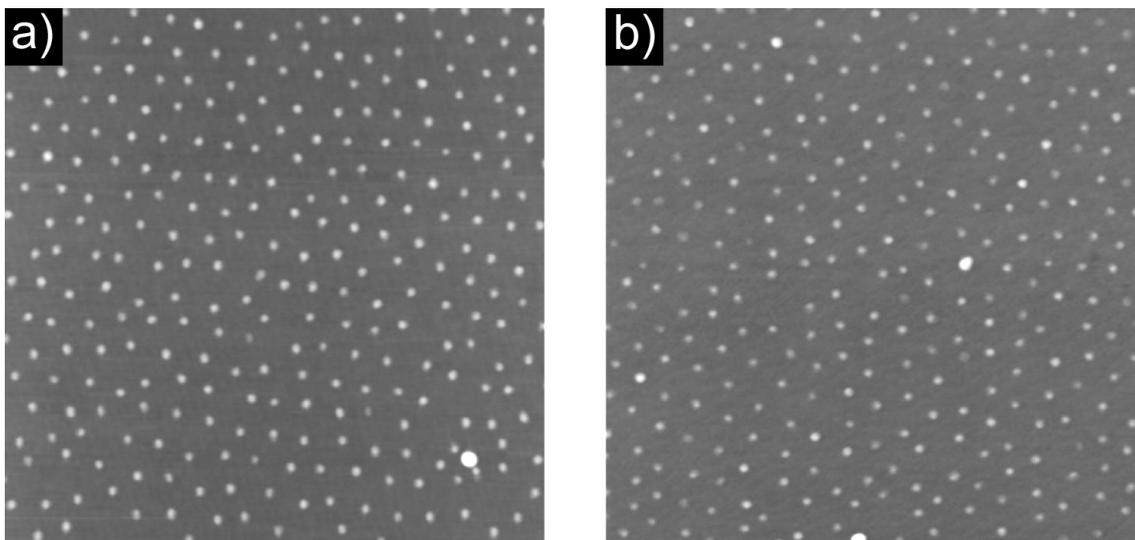


**Abbildung 3.9:** Messung des Untergrundsignals an einem leeren Saphirsubstrat. Die Anpassung liefert einen exponentiellen Anstieg.

Die Anpassung in Abbildung 3.9 zeigt, dass dieses Untergrundsignal exponentiell mit der Temperatur ansteigt. Somit sollte es möglich sein, bei den TDS-Messungen an Nanoteilchen den Untergrund durch Fit an die Messwerte oberhalb des Desorptionspeaks zu bestimmen. Es zeigte sich, dass dieser Untergrund von Messung zu Messung verschieden ist, je nachdem, wie lange der Probenträger der Luft ausgesetzt war, weshalb er für jede Messung neu berechnet werden muss. Zur Messung in Abbildung 3.9 ist noch zu sagen, dass die fehlerhaften Messwerte zwischen 1050°C und 1100°C durch einen sporadisch auftretenden Fehler in der Messsoftware des QMS bedingt sind. Dieser Fehler verhinderte das Umschalten in den nächsthöheren Messbereich und führte somit zum Verlust von Messpunkten. Leider konnte dieser Fehler, da er nur statistisch auftrat, selbst mit Hilfe des Herstellers nicht beseitigt werden.

### 3.4.2 Untersuchung der Nanoteilchen auf Ostwald-Reifung

Um die Sublimationswärme von Nanoteilchen abhängig von der Partikelgröße messen zu können, muss sichergestellt sein, dass sich die Teilchenanordnung während der Messung nicht durch Ostwald-Reifung oder Agglomeration verändert. Hierfür wurde ein Substrat mit 4,7nm großen Teilchen in einer TDS-Messung auf 900°C getempert und die Probe vor und nach dem Heizprozess im Rasterkraftmikroskop untersucht. In Abbildung 3.10 ist eine Aufnahme der frisch präparierten Teilchen (a) sowie ein Bild des Ensembles nach Tempern auf 900°C (b) wiedergegeben.



**Abbildung 3.10:** AFM-Aufnahmen von Nanoteilchen vor und nach dem Tempern auf 900°C im UHV (PS[528]-b-P2VP[177],  $L_{Au}=0,3$ ). Der Scanbereich ist jeweils  $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ .

a) 4,7nm große Gold-Nanoteilchen auf Saphir. z-Skala: 16nm

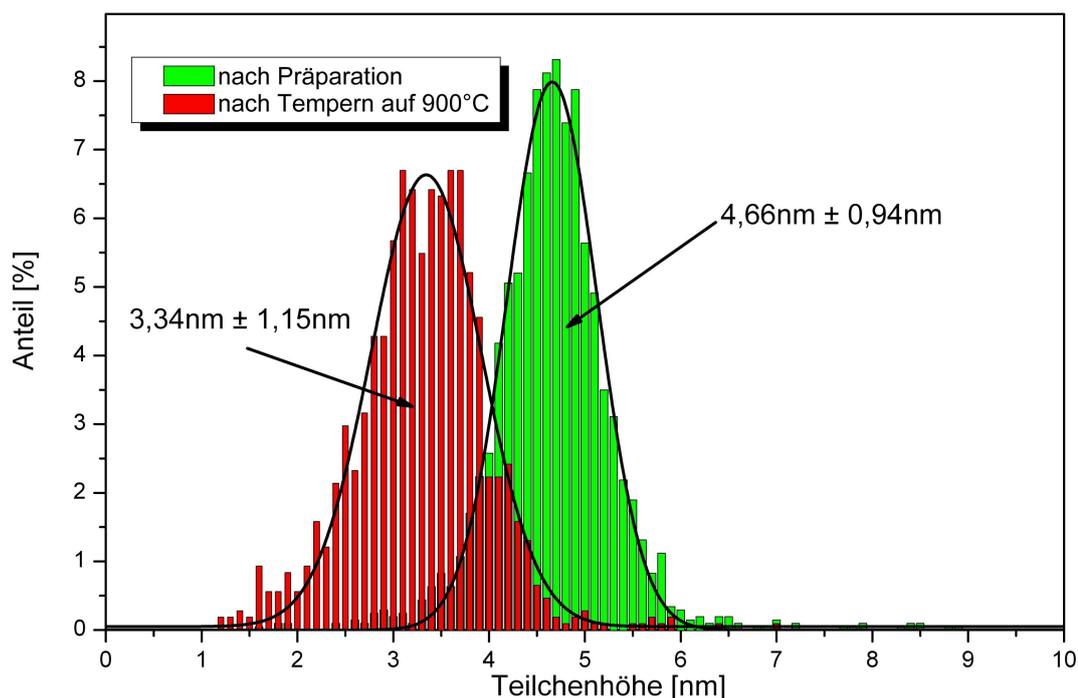
b) Die selben Teilchen nach Tempern auf 900°C. Die Teilchengröße beträgt 3,3nm. z-Skala: 14nm.

Zunächst fällt auf, dass sich die Anordnung durch das Tempern nicht verändert hat. Die Ordnung der Teilchen ist erhalten geblieben, selbst in der Umgebung der vereinzelt auf-

tretenden größeren Partikel ist kein Verschwinden der sie umgebenden Cluster bemerkbar. Diese größeren Teilchen treten bedingt durch die nicht optimale Größenverteilung der Polymere statistisch verteilt auf allen Proben auf. Aufgrund ihrer geringen Anzahl ist ein von ihnen stammender Beitrag zu den Messungen jedoch vernachlässigbar.

Um die Frage zu klären, ob Ostwald-Reifung bei diesen Proben auftritt, ist es nötig, die Änderung der Größenstatistik der Teilchen durch das Aufheizen zu betrachten. Hierfür wurde die Höhe von jeweils etwa 1000 Teilchen im AFM ausgewertet und in Abbildung 3.11 aufgetragen. In beiden Fällen wird die Verteilung der Partikelgröße sehr gut durch eine Gaußkurve angenähert. Eine Anpassung liefert vor dem Tempern eine Höhe von  $4,66\text{nm} \pm 0,94\text{nm}$ , nach dem Heizen  $3,34\text{nm} \pm 1,15\text{nm}$ .

Würde Ostwald-Reifung auftreten, so wäre nach dem Anlassen eine bimodale Größenverteilung zu erwarten, wie in [60] für Goldteilchen auf Titandioxid bei Tempern an Luft berichtet wurde, da bei der Ostwald-Reifung durch Materialaustausch bedingt durch den unterschiedlichen Dampfdruck kleine Teilchen zugunsten der Größeren schrumpfen und schließlich verschwinden. In vorliegendem Experiment hingegen konnte nur eine Verschiebung der mittleren Teilchengröße hin zu kleineren Werten beobachtet werden, was auf einen Materialverlust durch Abdampfen zurückzuführen ist. Die gaußförmige Verteilung blieb erhalten, wobei sich die Standardabweichung etwas vergrößerte.



**Abbildung 3.11:** Größenverteilung von Gold-Nanoteilchen auf Saphir vor (grün) und nach Tempern auf  $900^\circ\text{C}$  (rot). (PS[528]-b-P2VP[177],  $L_{\text{Au}}=0,3$ )

Somit kann eine Veränderung der Nanoteilchenanordnung während der Dampfdruckmessung sowohl durch Agglomeration als auch durch Ostwald-Reifung ausgeschlossen werden und es sollte möglich sein, die Sublimationswärme in Abhängigkeit von der Teilchen-

größe zu bestimmen. Dies stellt einen enormen Vorteil gegenüber den in der Literatur zu findenden Messungen [12, 13, 41, 42] dar, da dort eine Änderung des Teilchenensembles während der Messung nicht ausgeschlossen werden kann.

### 3.4.3 Messung des Dampfdrucks kleiner Teilchen

Für die Messung des Dampfdrucks kleiner Goldteilchen standen verschiedene Teilchenensembles zur Verfügung. Eine Zusammenstellung der mittels Mizellen hergestellten Nanoteilchen findet sich in Tabelle 3.1. Die angegebenen Werte für die Teilchenhöhe und deren Standardabweichung ergeben sich durch Anpassung einer Gauß-Kurve an die mit der Auswertesoftware ermittelten Höhenverteilung der jeweiligen Proben. Die Teilchenabstände sind ohne Fehlerangabe aufgelistet, da sie größtenteils aus der Autokorrelationsfunktion bestimmt wurden und für die Experimente nur von untergeordneter Bedeutung sind. Des Weiteren wurde für die jeweiligen Proben die effektive Bedeckung unter Annahme von sphärischen Teilchen in hexagonaler Anordnung berechnet, um einen Eindruck von der geringen Menge deponierten Materials zu geben.

Zusätzlich wurde auch die Möglichkeit genutzt, die Teilchengröße durch gezieltes Abdampfen von Gold zu verringern (siehe Abb. 3.11), die so erzeugten Teilchenanordnungen sind im unteren Teil von Tabelle 3.1 aufgeführt.

Teilchenhöhe [nm]	Abstand [nm]	Bedeckung [ML]
5,4±1,0	67	0,09
4,7±0,9	65	0,06
3,9±0,7	25	0,22
2,3±0,7	25	0,05
1,6±0,6	30	0,011
1,4±0,7	25	0,01
3,7±2,9	67	0,03
3,3±1,2	65	0,02
1,0±0,2	25	0,004

**Tabelle 3.1:** Zusammenstellung der für die TDS-Messung zur Verfügung stehenden Nanoteilchen. Die Partikelhöhe wurde mit dem AFM bestimmt.

Nach dem Transfer der Proben in die Analyse kammer wurde zunächst ein Temperschnitt von fünf Minuten bei 500°C durchgeführt, um Adsorbate von der Probenoberfläche und vom Probenträger zu entfernen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde eine lineare Temperaturrampe mit einer Heizrate von 5K/s bis zur gewünschten Endtemperatur durchfahren und gleichzeitig das desorbierende Gold mit dem Massenspektrometer aufgezeichnet. Um ein vollständiges Desorptionsspektrum der Nanoteilchen aufzuzeichnen, war eine Messung bis 1200°C nötig. In einzelnen Fällen wurde bereits bei niedrigerer Temperatur gestoppt, um die Proben im AFM zu untersuchen oder gezielt eine geringere Größe der Partikel zu erreichen.

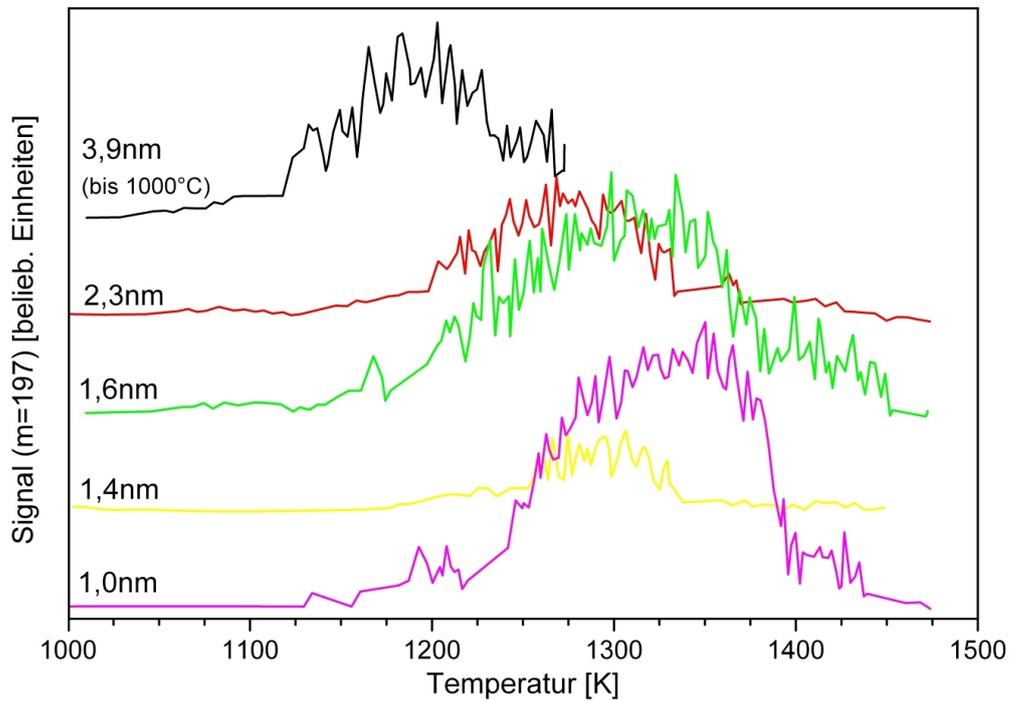
In Abbildung 3.12a) sind die Dampfdruckmessungen an Proben mit den kleineren Teilchenabständen (25 bzw. 30nm) dargestellt. Hierzu ist anzumerken, dass die Messung an den 3,9nm großen Teilchen nur bis zu einer Temperatur von 1000°C durchgeführt

wurde, um zu testen, ob auch bei den geringen Teilchenabständen keine Agglomeration oder Ostwald-Reifung der Teilchen auftritt. Eine Untersuchung im Rasterkraftmikroskop zeigte, dass die Teilchenhöhe auf etwa 1nm abgenommen hat, die Anordnung aber unverändert blieb (siehe Abb. 3.19). An der selben Probe wurde im Anschluss eine zweite Messung bis 1200°C durchgeführt, diese ist ebenfalls in Abbildung 3.12 wiedergegeben. Bei den dargestellten Spektren wurde bereits der exponentielle Druckanstieg durch Ausgasen des Probenträgers (siehe Kapitel 3.4.1) abgezogen.

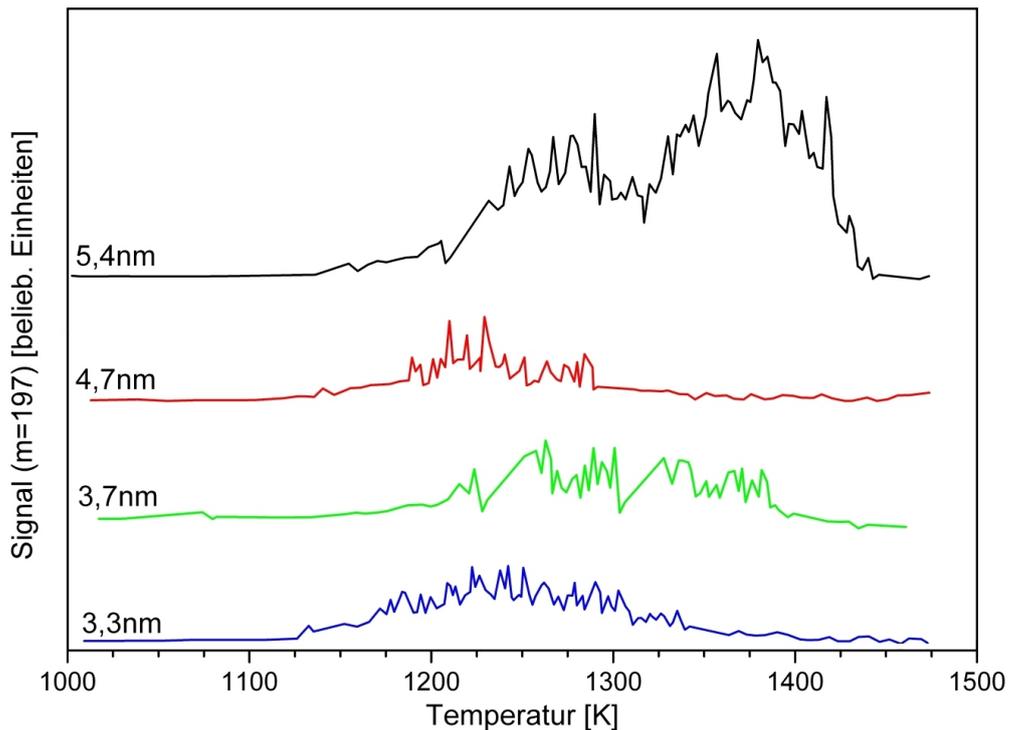
Bei Betrachtung der Messkurven fällt auf, dass die Maxima der Desorptionspeaks alle im selben Temperaturbereich liegen und nicht, wie aufgrund der Kelvin-Gleichung erwartet (Kap. 3.1) und in der Literatur für das System Gold auf SiO<sub>2</sub> beobachtet [12], mit zunehmendem Teilchenradius zu höheren Temperaturen schieben.

Ähnlich verhalten sich die in Abbildung 3.12b) wiedergegebenen Spektren der Teilchen mit Abständen im Bereich von 65nm. Hierbei fällt zudem auf, dass die Messung an den 5,4nm großen Teilchen zwei Desorptionsmaxima aufweist.

a)



b)



**Abbildung 3.12:** Desorptionsspektren von Gold-Nanoteilchen auf Saphir. Aufgetragen ist das korrigierte Signal des Massenspektrometers als Funktion der Substrattemperatur.

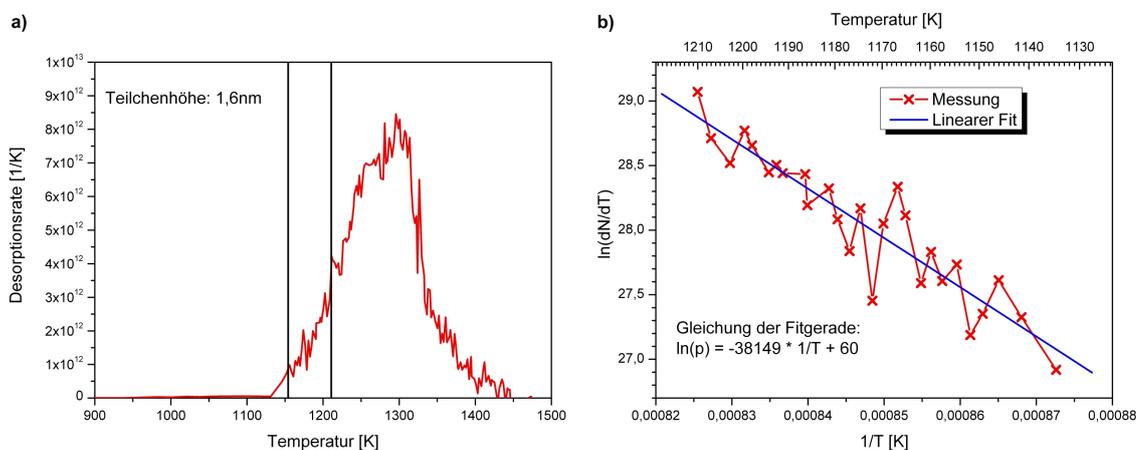
a) Teilchenabstand 25 bzw. 30nm

b) Teilchenabstand 65nm

## 3.5 Auswertung der TDS-Messungen

### 3.5.1 Auswertung mittels Leading-Edge-Analyse

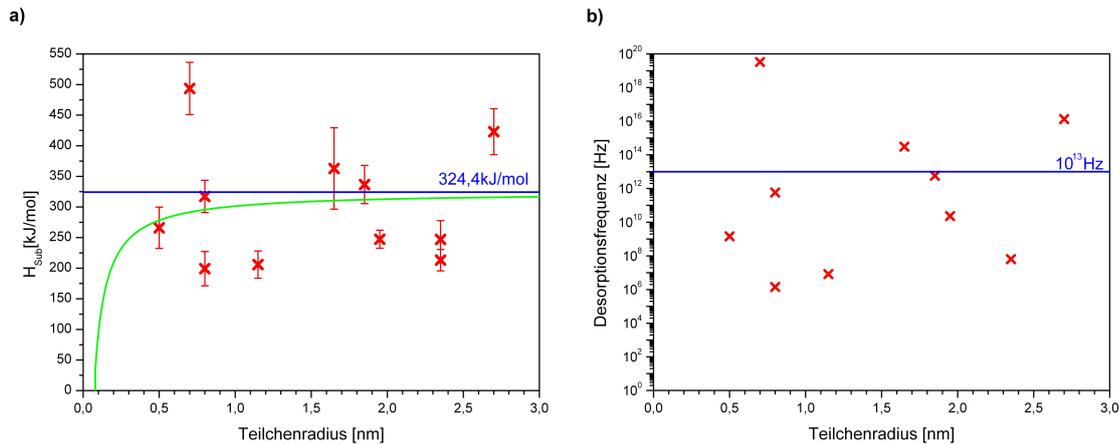
Zur Bestimmung der Sublimationswärme kleiner Teilchen liegt die Anwendung der Leading-Edge-Analyse nahe, da hier als einzige Annahme die Unabhängigkeit von  $H_{sub}$  von der Bedeckung getroffen werden muss. Zur Auswertung wurde der Logarithmus der gemessenen Desorptionsrate gegen die inverse Temperatur in einem Arrhenius-Plot aufgetragen und die Steigung der erhaltenen Kurve mit einer Geraden angepasst. Exemplarisch ist in Teil a) von Abbildung 3.13 das Desorptionsspektrum von Teilchen mit einer Höhe von 1,6nm sowie der Arrhenius-Plot des markierten Bereichs in Teil b) dargestellt.



**Abbildung 3.13:** a) TDS-Spektrum von 1,6nm hohen Gold-Nanoteilchen. Aufgetragen ist die Desorptionsrate gegen die Temperatur. Der Arrhenius-Plot des markierten Bereichs sowie eine daran angepasste Fitgerade ist in b) dargestellt.

Allerdings musste aufgrund des kleinen Messsignals ein relativ großer Bereich zur Auswertung verwendet werden, der die von Chen [61] angegebenen Gültigkeitsgrenzen überschreitet. Er gibt als Grenze für ein „gutes Ergebnis“ eine Berechnung bis 5% des Peakmaximums an. Es zeigte sich jedoch bei einer Auftragung des gesamten Niedertemperaturbereichs in einem Arrhenius-Plot, dass der lineare Zusammenhang über einen weiten Temperaturbereich gegeben ist.

Die Ergebnisse der Auswertung aller gemessenen Spektren sind als Funktion des Teilchenradius in Abbildung 3.14 wiedergegeben. Die ermittelte Sublimationswärme ist in Teil a) zusammen mit dem nach der Kelvin-Gleichung (Gleichung 3.9) erwarteten Verlauf sowie dem Literaturwert für bulk-Gold aus [3] aufgetragen.

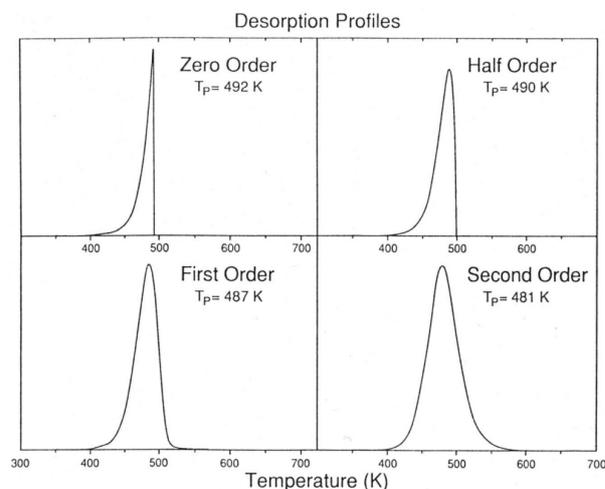


**Abbildung 3.14:** Ergebnisse der Leading-Edge-Analyse der Nanoteilchen-Spektren als Funktion des Teilchenradius.

a) Sublimationswärme; zusätzlich eingezeichnet ist der durch die Kelvin-Gleichung vorhergesagte Verlauf (grün) sowie der Literaturwert aus [3] (blau).

b) Versuchsfrequenz

In Teil b) sind die entsprechenden Versuchsfrequenzen als Funktion der Teilchengröße aufgetragen. Zur Berechnung dieser Frequenzen wurde Desorption erster Ordnung angenommen, was sich aus der Peakform durch Vergleich mit Abbildung 3.15 ergibt.



**Abbildung 3.15:** Übersicht über Desorptionspeaks verschiedener Ordnung. Die Form des Peaks ist charakteristisch für die vorliegende Desorptionsordnung [51].

Betrachtet man die errechneten Werte für die Versuchsfrequenz in Abbildung 3.14b), so ist teilweise eine erhebliche Abweichung von den für die Desorption von Gold zu erwartenden Frequenzen  $10^{13} \dots 10^{14}$  Hz [62] zu erkennen.

Eine mögliche Erklärung für die teilweise unrealistischen Werte könnte in einer fälschlicherweise angenommenen Unabhängigkeit der Desorptionsrate von der Bedeckung zu

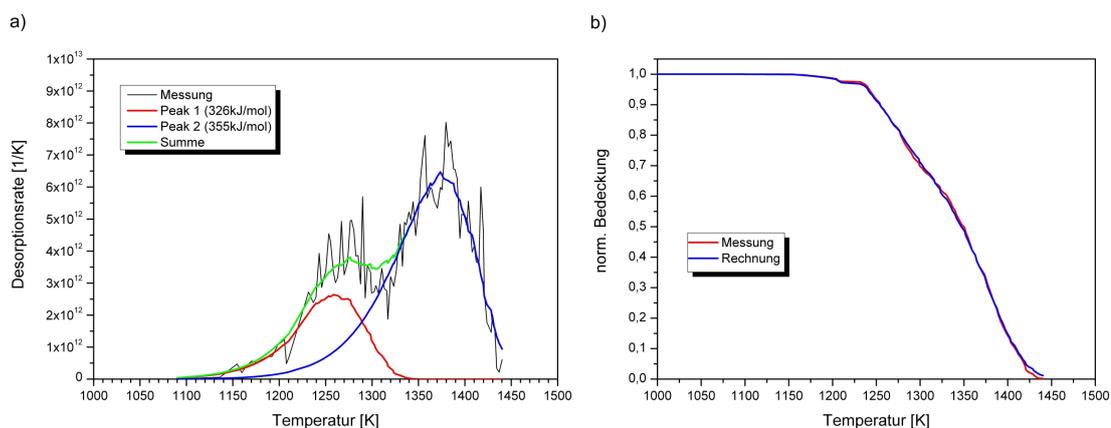
finden sein. Die beobachtete Unabhängigkeit könnte durch einen erzwungenen Kompensations-Effekt [63] erklärt werden, bei dem sich die Bedeckungsabhängigkeit von Sublimationswärme und Desorptionsfrequenz aufheben. Dies würde auch die stark variierenden Werte der Sublimationswärme erklären.

Dieser Effekt tritt allerdings nur bei Systemen mit lateraler Wechselwirkung der desorbierenden Spezies auf [64], was hier aufgrund der großen Teilchenabstände ausgeschlossen werden kann.

Zudem legt die Messung eines Desorptionsspektrums mit zwei Maxima, wie es an den 5,4nm großen Teilchen gemessen wurde (Abbildung 3.12), eine komplette Auswertung der TDS-Messungen durch Anwendung der Polanyi-Wigner-Gleichung unter Variation von Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenz nahe.

### 3.5.2 Auswertung durch komplette Analyse

Für eine komplette Analyse der gemessenen Desorptionsspektren wird zunächst das Spektrum der 5,4nm großen Teilchen betrachtet, das zwei Desorptionsmaxima aufweist. Dieses ist in Abbildung 3.16a) wiedergegeben. Bei der Anpassung wurde die Überlagerung zweier Desorptionspeaks erster Ordnung mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenz angenommen. Zudem wurde die gegenseitige Gewichtung der beiden Maxima variiert, um eine bestmögliche Übereinstimmung zu erhalten.



**Abbildung 3.16:** Auswertung der TDS-Messung an 5,4nm großen Gold-Nanoteilchen (PS[528]-b-P2VP[177],  $L_{Au}=0,25$ ) durch Anpassung der Polanyi-Wigner-Gleichung.

a) Vergleich der gemessenen Desorptionsrate mit der Anpassung durch zwei separate Desorptionsprozesse.

b) Auf den Ausgangswert normierte Auftragung der Abnahme von gemessener und berechneter Bedeckung.

Es ergab sich für den Peak bei einer Temperatur von  $1250 \text{ K}$  eine Sublimationswärme von  $326 \text{ kJ/mol}$  (rote Kurve), für den Peak bei etwa  $1375 \text{ K}$  eine Energie von  $355 \text{ kJ/mol}$  (blaue Linie). Zur Gewichtung der beiden Peaks wurde angenommen, dass ein Anteil von  $22\%$  der ursprünglich auf dem Substrat vorhandenen Goldatome die höhere Sublimati-

onswärme besitzen. Die Desorption der beiden Spezies wird während der Messung als unabhängig von einander angenommen.

Zur Kontrolle, ob die durchgeführte Anpassung auch die tatsächliche Abnahme der Bedeckung der Oberfläche beschreibt, wurde diese in Abbildung 3.16b) als Funktion der Anlasstemperatur, normiert auf die Ausgangsbedeckung, aufgetragen. Deutlich zu erkennen ist die gute Übereinstimmung von gemessener und berechneter Bedeckung.

Die beste Übereinstimmung von Messung und Rechnung ergeben sich bei folgenden Wertepaaren:

Peak	Anteil	$H_{sub}$ [kJ/mol]	Frequenz [Hz]
1	22%	326	$1 \cdot 10^{13}$
2	78%	355	$8,5 \cdot 10^{12}$

**Tabelle 3.2:** Zusammenfassung der für die Anpassung in Abb. 3.16 verwendeten Parameter.

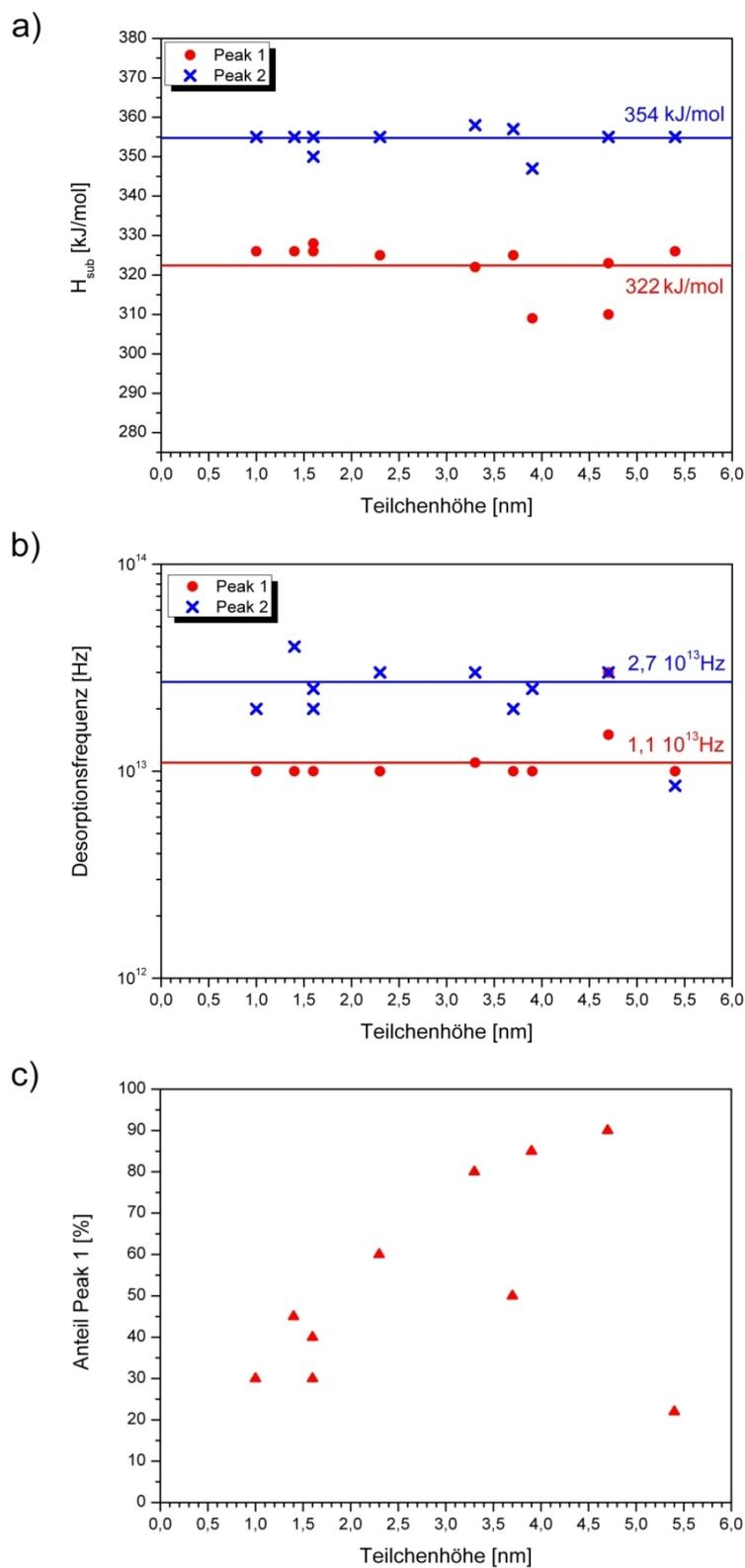
Hierbei fällt auf, dass zum einen die Sublimationswärme von Peak 1 sehr nahe beim Literaturwert für bulk-Gold [3] liegt und zum anderen die ermittelten Frequenzen in der für Desorptionmessungen an Gold beobachteten Größenordnung liegen [62].

Mit diesem Modell von zwei voneinander unabhängigen Desorptionspeaks unterschiedlicher Gewichtung wurden auch die übrigen Spektren der TDS-Messung an verschiedenen großen Gold-Nanoteilchen ausgewertet.

Die dabei ermittelten Werte für Sublimationswärme, Versuchsfrequenz und den Anteil des ersten Peaks am Gesamtsignal sind in Abhängigkeit von der anfänglichen Teilchengröße in Abbildung 3.17 aufgetragen.

Betrachtet man das Ergebnis der Auswertung, so fällt auf, dass ein Teil der Atome mit einer mittleren Sublimationswärme von 322kJ/mol abdampft, was sehr gut mit dem Literaturwert für Gold von 324,4kJ/mol [3] übereinstimmt. Der Anteil dieser Atome nimmt mit kleiner werdender Teilchengröße ab (Abb. 3.17c). Der andere Teil der Goldatome ist offensichtlich stärker gebunden, was durch die Sublimationswärme von 354kJ/mol deutlich wird.

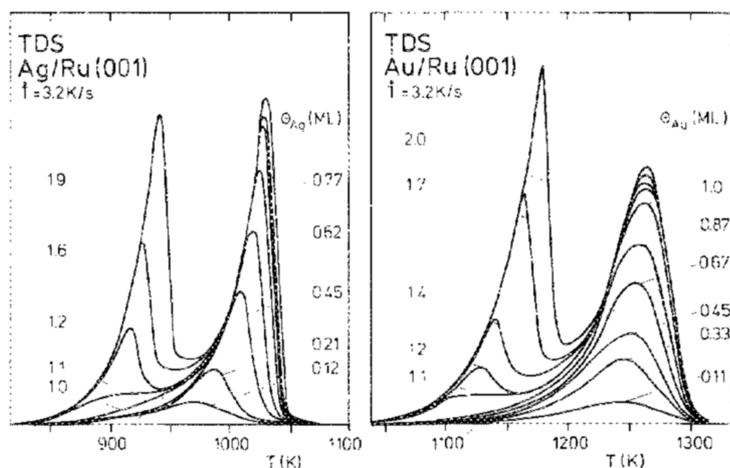
Im folgenden Abschnitt soll nun versucht werden, dieses unerwartete Abdampfverhalten von mizellar hergestellten Nanoteilchen zu erklären.



**Abbildung 3.17:** Die mit dem 2-Peak-Modell bestimmten Werte für Sublimationswärme (a) und Desorptionsfrequenz (b) als Funktion der Teilchengröße. Zudem wurde der Anteil des 1. Peaks am Gesamtsignal wiedergegeben (c).

### 3.6 Diskussion der Ergebnisse

Die bei der thermischen Desorptionsspektroskopie an Gold-Nanoteilchen gemessenen Spektren erinnern an Ergebnisse, die an durch Aufdampfen erzeugten Materialsystemen erzielt wurden. Als Beispiel seien die Messungen von Niemantsverdriet et al. [62] erwähnt, die in Abbildung 3.18 wiedergegeben sind. Dort wurden wenige Monolagen Gold und Silber auf Ruthenium-Einkristalle aufgedampft und deren Abdampfverhalten mittels TDS untersucht. Für das System Au/Ru(001) stellten die Autoren fest, dass die Sublimationsenergie für das Verdampfen von Gold von Ruthenium deutlich größer als die Sublimationswärme von bulk-Gold ist. Für Bedeckungen größer einer Monolage fanden sie heraus, dass sich ein zweiter Desorptionspeak mit einer Aktivierungsenergie von 323kJ/mol, den sie dem Verdampfen von Atomen der zweiten Atomlage zuschreiben, ausbildet.



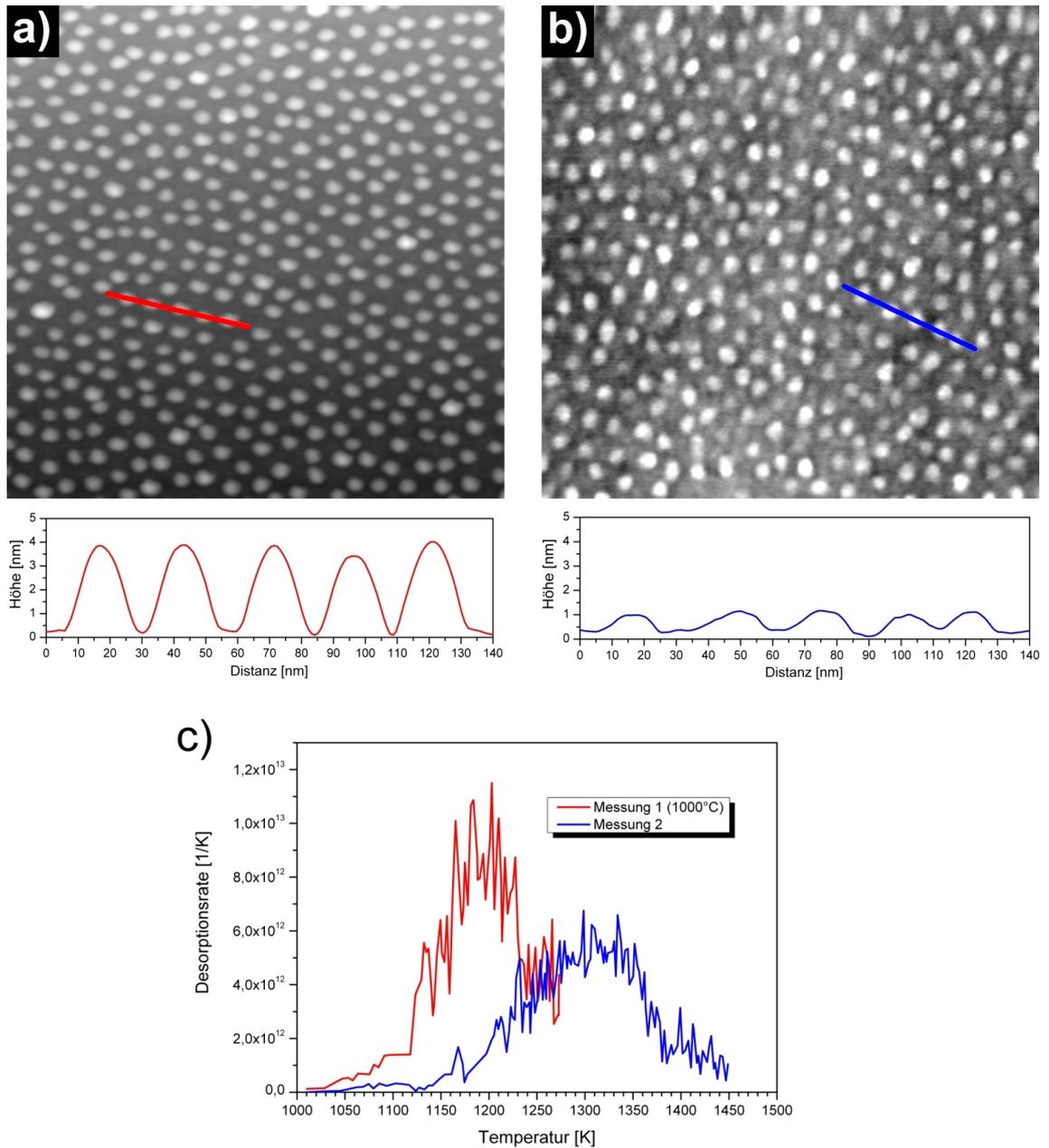
**Abbildung 3.18:** TDS-Spektren der Systeme Ag/Ru(001) und Au/Ru(001) aus [62].

Es stellt sich die Frage, warum die Messungen an mizellar hergestellten Nanoteilchen ähnliche TDS-Spektren wie durch Aufdampfen erzeugte Multilagen liefern und sich zudem bei deren Auswertung nicht die durch die Kelvin-Gleichung beschriebene Abhängigkeit der Sublimationswärme vom Teilchenradius (vergl. Abb. 3.1) ergibt.

Zur Beantwortung dieser Frage werden die Vorgänge beim Abdampfen der 3,9nm hohen Nanoteilchen näher betrachtet. Hierfür sind in Abbildung 3.19 AFM-Aufnahmen des Teilchenensembles nach der Präparation (Abb. 3.19a) und nach einer TDS-Messung bis 1000°C (Abb. 3.19b) wiedergegeben. Zusätzlich wurde ein Querschnittsprofil über jeweils fünf Teilchen entlang der markierten Linie aufgetragen. In Teil c) von Abbildung 3.19 finden sich zusätzlich die TDS-Messungen bis 1000°C (rot) und bis 1200°C (blau).

Aus den AFM-Aufnahmen wird ersichtlich, dass die Teilchen beim Tempern auf 1000°C nicht einfach ihren Radius unter Beibehaltung der annähernden Kugelform verringert haben können. Vielmehr muss die ursprüngliche Kontaktfläche erhalten geblieben sein, was zur Ausbildung von relativ breiten, oblaten Strukturen geführt hat. Leider ist ein direkter Vergleich der Strukturbreite der beiden Aufnahmen nicht möglich, da diese mit zwei unterschiedlichen Messspitzen durchgeführt wurden. Unter der Annahme eines annähernd

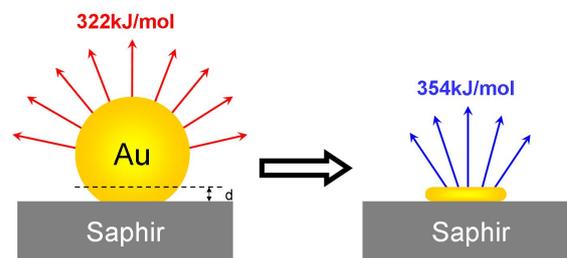
gleichen Verrundungsradius der AFM-Spitzen, der bei den kommerziell erhältlichen Spitzen der Firma *Nanosensors* durchaus gegeben ist, lässt sich aber trotzdem aus den Bildern schließen, dass die Teilchen nach dem Tempern eine deutlich veränderte Form besitzen.



**Abbildung 3.19:** Mit dem Polymer  $PS[313]-b-P2VP[74]$ ,  $L_{Au}=0,75$  hergestellte Nanoteilchen auf Saphir (Scanbereich  $500 \times 500$  nm). Zusätzlich ist ein Querschnitt entlang der markierten Linie angegeben.  
 a) Teilchen nach der Präparation, z-Skala: 12,5 nm.  
 b) Die selben Teilchen nach Tempern auf  $1000^\circ\text{C}$ , z-Skala: 4,7 nm.  
 c) TDS-Messungen an den Teilchen aus a) und b).

Bei Betrachtung der TDS-Messungen in Teil c) fällt auf, dass bei der ersten Messung bis  $1000^{\circ}\text{C}$  fast nur Atome mit geringerer Sublimationswärme verdampft sind, da nur ein Desorptionspeak beobachtet wurde. Bei der zweiten Messung bis  $1200^{\circ}\text{C}$  hingegen ergibt sich ein Anteil von 70% an Atomen, die mit einer Sublimationswärme von  $354\text{kJ/mol}$  verdampfen. Zudem wird deutlich, dass eine TDS-Messung bis  $1200^{\circ}\text{C}$  an den  $3,9\text{nm}$  großen Teilchen ähnlich wie in Abbildung 3.16 ein Spektrum mit zwei Desorptionsmaxima ergeben hätte.

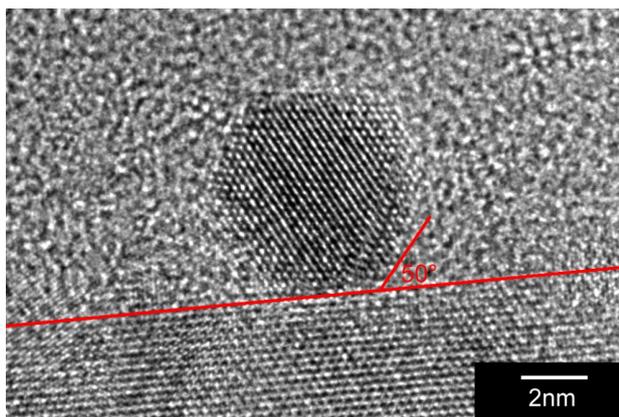
Aus der Tatsache, dass bei den TDS-Messungen an Gold-Nanoteilchen auf Saphir zwei unterschiedliche Spezies von Atomen detektiert werden, die unterschiedlich stark gebunden sind und deshalb mit unterschiedlichen Sublimationswärmern verdampfen, legt die Aufstellung eines Modells zum Abdampfverhalten dieser Teilchen nahe. Eine Veranschaulichung dieses Modells ist in Abbildung 3.20 dargestellt.



**Abbildung 3.20:** Modell für das Abdampfverhalten von mizellaren Nanoteilchen auf Saphir.

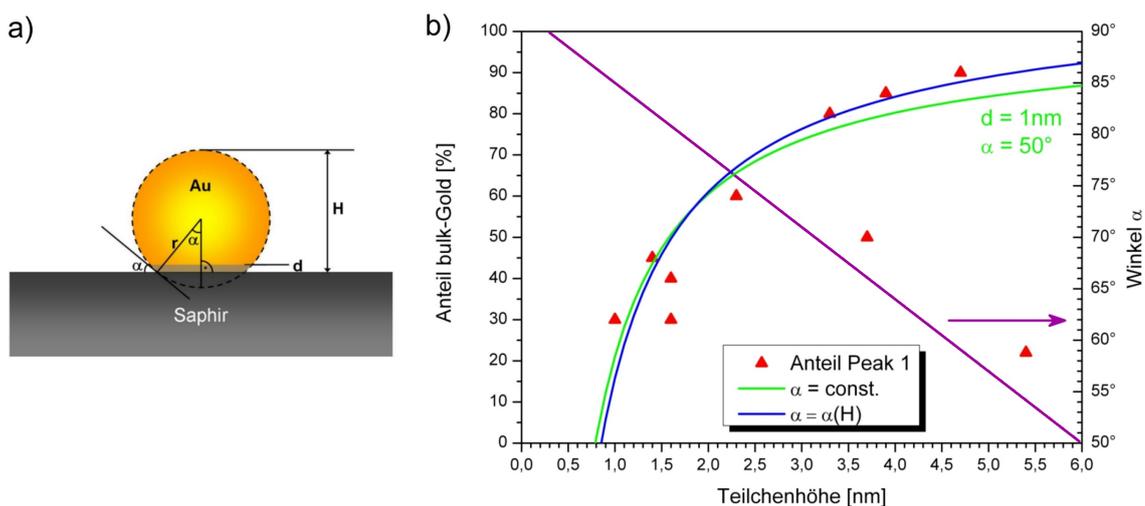
Zunächst wird der Dampfdruck der Teilchen durch die Sublimationswärme von bulk-Gold bestimmt, was sich in einem ersten Desorptionspeak mit einer Energie von im Mittel  $322\text{kJ/mol}$  äußert. Aus den Ergebnissen der Messung an den  $3,9\text{nm}$  großen Teilchen lässt sich schließen, dass eine Grenzschicht zwischen Teilchen und Substrat mit einer Dicke von  $\leq 1\text{nm}$  eine höher Bindungsenergie besitzt, was sich in einem zweiten Desorptionspeak mit einer Aktivierungsenergie von  $354\text{kJ/mol}$  äußert.

Zur genaueren Untersuchung der Grenzfläche zwischen Saphir und Gold-Nanoteilchen wurden Untersuchungen mittels TEM durchgeführt. In Abbildung 3.21 ist eine Querschnittsaufnahme eines  $6\text{nm}$  großen Nanoteilchen auf einem Saphirsubstrat wiedergegeben. Leider konnte anhand der Aufnahmen keine genaue Aussage über die Grenzfläche selbst getroffen werden. Dennoch lässt sich ein Benetzungswinkel von etwa  $130^{\circ}$  abschätzen.



**Abbildung 3.21:** TEM-Aufnahme eines 6nm großen Au-Nanoteilchens auf Saphir. (Bild: Dr. J. Biskupek, ZE Elektronenmikroskopie)

Nähert man die Gold-Nanoteilchen wie in Abbildung 3.22a) angedeutet durch Kugelsegmente an, so sollte eine grobe Abschätzung der Dicke  $d$  der stärker gebundenen Schicht möglich sein. Hierfür ist in Abbildung 3.22b) erneut der Anteil des ersten Desorptionsspeaks am Gesamtsignal (vgl. Abb. 3.17c) aufgetragen. Zusätzlich wurden die Ergebnisse von zwei Rechnungen unter verschiedenen Annahmen eingezeichnet. Zunächst wurde der Winkel  $\alpha=50^\circ$  (siehe Abb. 3.21) für alle Teilchenhöhen als konstant angenommen. Dabei ergibt sich die grün eingezeichnete Kurve unter der Annahme, dass die stärker gebundene Schicht eine Dicke von  $d=1\text{nm}$  aufweist, was in etwa drei Monolagen Gold entspricht. Geht man von einem größenabhängigen Benetzungswinkel und einer wiederum 1nm dicken Schicht aus, so ergibt sich die blau eingezeichnete Kurve. Hierbei wurde eine lineare Abnahme des Winkels  $\alpha$  von  $90^\circ$  bei  $d=2,8\text{\AA}$  ( $\cong 1\text{ML}$ ) auf den bei 6nm gemessenen Wert von  $50^\circ$  angenommen (lila Kurve).

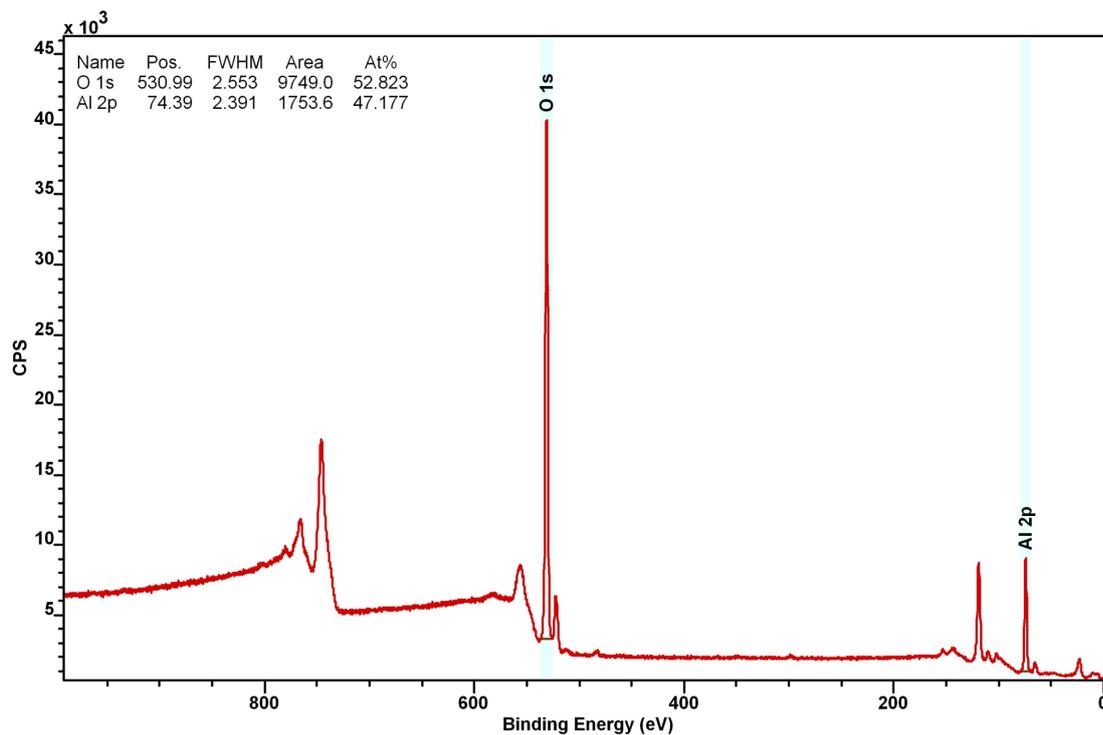


**Abbildung 3.22:** a) Schema zur Berechnung des Anteils der Grenzschicht am Teilchenvolumen.

b) Berechnung des größenabhängigen Anteils des bulk-ähnlichen Goldes am gesamten Teilchenvolumen für verschiedene Annahmen.

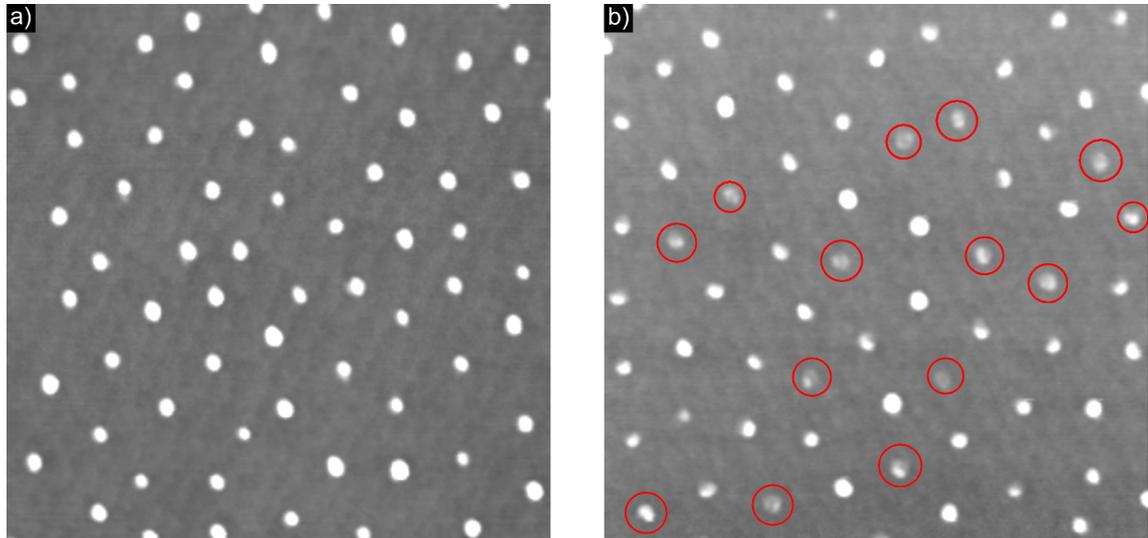
Folglich kann anhand der vorhandenen TEM-Bilder und der durchgeführten TDS-Messungen keine klare Aussage über die Dicke der stärker gebundenen Grenzschicht getroffen werden. Hierfür sind weitere Untersuchungen mit dem TEM an Teilchen unterschiedlicher Größe nötig, um genauere Werte für den Benetzungswinkel und eine evtl. vorhandene Größenabhängigkeit zu erhalten.

Bei all diesen Überlegungen stellt sich die Frage nach dem Ursache für die Ausbildung einer solchen stärker gebundenen Schicht an der Grenzfläche zwischen Goldteilchen und Saphirsubstrat. Zur Beantwortung dieser Frage wurde ein Substrat nach Durchführung der TDS-Messung bis 1200°C mittel XPS auf seine chemische Zusammensetzung an der Oberfläche untersucht. Die entsprechende Messung ist in Abbildung 3.23 wiedergegeben. Zunächst fällt auf, dass kein Kohlenstoff an der Oberfläche nachgewiesen werden kann. Somit kann eine Bindung an Polymerreste, die sich eventuell an der Grenzfläche zwischen Teilchen und Substrat befinden könnten, ausgeschlossen werden. Als einzige Verunreinigungen sind geringe Mengen Kalium und Kalzium detektierbar. Diese lassen sich vermutlich auf Kontaminationen des Saphirs im Zuge des Produktionsprozesses zurückführen, was bereits in [65] beobachtet wurde. Ein Vergleich der Intensitäten von Al 2p und O 1s zeigt, dass sich vermutlich aufgrund des Temperprozesses ein Sauerstoff-Defizit an der Oberfläche ausgebildet hat, was vor der Deposition der Nanoteilchen noch nicht erkennbar war. Somit kann die Ausbildung einer Grenzschicht auf die stärkere Bindung von Gold an eine Aluminium-reiche Saphiroberfläche zurückgeführt werden.



**Abbildung 3.23:** XPS-Spektrum an einem Saphirsubstrat nach Nanoteilchenpräparation und TDS-Messung bis 1200°C.

Bei genauer Betrachtung der in Abbildung 3.17 dargestellten Ergebnisse fällt auf, dass die für die 5,4nm großen Teilchen bestimmten Werte, speziell die Versuchsfrequenz und die Gewichtung der beiden Peaks, von den übrigen Messungen abweicht. Es stellt sich die Frage, inwiefern sich die Struktur dieser Teilchen von den übrigen unterscheidet.

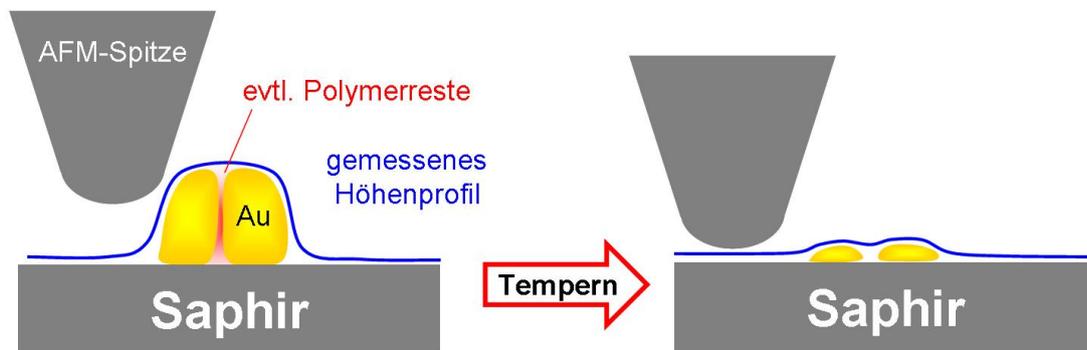


**Abbildung 3.24:** 5,4nm große Gold-Nanoteilchen auf Saphir vor (a) und nach Tempern (b) auf 1000°C (Scanbereich 500nm×500nm, z-Skala 7,5nm).

In Abbildung 3.24a) ist eine AFM-Aufnahme der 5,4nm großen Nanoteilchen nach der Präparation dargestellt. Sowohl in Größe als auch in Form sind keinerlei Auffälligkeiten im Vergleich zu den übrigen Teilchen erkennbar. Dies ändert sich nach dem Tempern auf 1000°C (Abb. 3.24b). Dort sind viele Strukturen erkennbar, die auf ursprünglich geteilte Nanoteilchen hinweisen. Allerdings reichte die begrenzte laterale Auflösung des Rasterkraftmikroskopes nicht aus, um diese an den ursprünglichen Teilchen bereits erkennen zu können. Christof Dietrich berichtet in seiner Arbeit [57] über ein ähnliches Phänomen. Er konnte in STM-Aufnahmen vereinzelt Teilchen beobachten, die eine innere Struktur aufweisen, was auf eine Ausbildung von mehreren kleinen Teilchen im Mizellkern hindeutet, die jedoch so eng nebeneinander liegen, dass sie in AFM-Aufnahmen als ein einzelnes Teilchen gedeutet werden können.

Die Erklärung, warum die Unterteilung der Teilchen erst nach dem Abdampfen sichtbar wird, liegt in der Ausbildung der stärker gebundenen Grenzschicht und der damit verbundenen Fixierung der Teilchen an das Substrat. Durch die stärkere Bindung der Atome an der Grenzfläche zum Substrat bleibt die Kontaktfläche der Teilchen während des Temperns auf 1000°C erhalten. Es verdampfen lediglich Atome vom oberen Bereich des Teilchens, was dazu führt, dass in der darauf folgenden AFM-Aufnahme nun separierte Teilchen erkennbar sind. Dieser Effekt wurde in Abbildung 3.25 schematisch angedeutet. Als möglicher Grund für die Ausbildung mehrerer kleiner Teilchen anstelle eines größeren können möglicherweise Polymerreste angesehen werden, die trotz der Plasmabehandlung bei 250°C noch zwischen den Teilstücken vorhanden sind und diese von einander trennen. Dies kann durch kleine Abweichungen von den optimalen Prozessbedingungen begründet werden. Durch die geringe Menge und die teilweise verborgene Lage kann es sein, dass

diese selbst im XPS nicht nachweisbar sind, im vorliegenden Experiment aber eine entscheidende Rolle spielen.



**Abbildung 3.25:** Schematische Darstellung zur AFM-Messung an zerlegten Nanoteilchen. Bei den frisch präparierten Teilchen kann das AFM die Unterteilung nicht abbilden. Nach dem Abdampfen liegen die einzelnen Teile deutlich voneinander getrennt auf der Oberfläche und können im AFM nachgewiesen werden.

Im Zuge dieser Überlegungen stellt sich die Frage, ob sich die Beobachtung einer gegenüber dem bulk-Wert um etwa 30kJ/mol erhöhten Sublimationswärme für das System Au/Saphir mit in der Literatur veröffentlichten Messungen deckt.

Sowohl Untersuchungen an Gold auf Strontiumtitanat [66] als auch an Gold auf Ruthenium [62] zeigten ein ähnliches Verhalten. In beiden Arbeiten wird über eine deutlich erhöhte Sublimationswärme beim Verdampfen von Gold vom jeweiligen Substrat berichtet. Die TDS-Untersuchungen an Au/Ru [62] konnten sogar, ähnlich wie bei den vorliegenden Ergebnissen, ein Verdampfen von verschiedenen Spezies von Goldatomen unterscheiden, abhängig davon, ob das Gold direkt vom Substrat oder von einer weiter entfernten Monolage stammt.

Die einzige in der Literatur zu findende Arbeit über das Verdampfen von Gold von Saphir [6] gibt für die Sublimationswärme von Gold einen deutlich geringeren Wert von 195kJ/mol an. Im Unterschied zur vorliegenden Arbeit wurde dort jedoch nicht direkt das Verdampfen des Materials betrachtet, sondern mittels Auger-Elektronenspektroskopie (AES) die Änderung der mit Gold bedeckten Fläche untersucht und daraus rechnerisch die Verdampfungswärme bestimmt. Die dabei erhaltenen Werte sind jedoch mit einem großen Fragezeichen zu versehen, da eine Veränderung der Probenoberfläche durch Ostwald-Reifung oder Agglomeration nicht ausgeschlossen werden kann, da über keinerlei Kontrolle der Morphologie der Probe berichtet wird. Durch die Messmethode bedingt könnte eine Veränderung des Teilchenensembles fälschlicherweise als Verdampfen gewertet worden sein, was zu einer Verfälschung der Messwerte geführt haben könnte. Dies kann durch die wiederholten Kontrollen mittels AFM in der vorliegenden Arbeit ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass mittels TDS-Messungen an nahezu monodispersen Gold-Nanoteilchen auf Saphir der ursprünglich geplante Nachweis des Einflusses vom Laplace-Druck auf den Dampfdruck kleiner Teilchen nicht erbracht werden konnte.

Stattdessen wurde herausgefunden, dass sich eine Grenzschicht zwischen Goldteilchen und Saphiroberfläche ausbildet, die eine höhere Sublimationswärme als bulk-Gold besitzt. Diese ist auf eine stärkere Bindung der Goldatome an die Saphiroberfläche, die bedingt durch Ausgasen einen erhöhten Aluminiumgehalt aufweist, zurückzuführen.



# Kapitel 4

## Nanoteilchen als Strukturierungsmaske

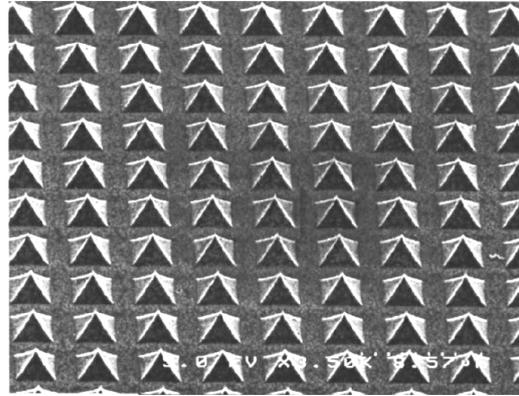
Im Zuge der rasanten Entwicklung im Bereich der tragbaren Computer, Mobiltelefone und Digitalkameras werden die Möglichkeiten der mobilen Daten- und Bildbearbeitung immer umfangreicher. Dabei stellen die Displays die wichtigste Schnittstelle zwischen Gerät und Nutzer dar. Durch die steigende Anzahl der Möglichkeiten steigen die an die Displays gestellten Anforderungen kontinuierlich an. Als wichtigste Kriterien für ein optimales mobiles Anzeigegerät sind ein geringer Energieverbrauch, geringes Gewicht und gute Ablesbarkeit zu nennen.

Daraus wird deutlich, dass die klassischen Kathodenstrahlröhren, die lange Zeit für Computerbildschirme und Fernsehgeräte den Standard darstellten, ausgedient haben. Im Bereich der Notebooks, Digitalkameras und Mobiltelefone haben sich Flüssigkristall-Anzeigen etabliert, da sie relativ flache Displays ermöglichen und zudem einen geringen Energieverbrauch aufweisen. Dem gegenüber stehen als Nachteile der eingeschränkte Blickwinkel, der relativ geringe Kontrast und die schlechte Ablesbarkeit bei ungünstigen Lichtverhältnissen.

Getrieben durch die fortlaufende Technologisierung des Alltags werden immer neue Displaytechnologien entwickelt, um dem steigenden Bedarf gerecht zu werden. In [67] findet sich eine Zusammenstellung der populärsten Technologien. Darin wird den Feldemissionsdisplays auf Diamant-Basis ein sehr großes Entwicklungspotential zugeschrieben, da diese die Vorteile der Elektronenstrahlröhren (großer Betrachtungswinkel, leuchtende Farben, Videotauglichkeit) mit geringem Stromverbrauch und flacher Bauweise vereinen. In der Literatur finden sich die verschiedensten Ansätze zur Herstellung von Feldemittern aus Diamant [68–71]. Dabei wird versucht, mit möglichst einfachen Prozessschritten gleichförmige Emittoren möglichst großflächig herzustellen. Hierbei sind häufig ein oder mehrere Lithographie- sowie Ätzschritte notwendig, um Diamantspitzen mit geeigneter Geometrie zu erhalten. In Abbildung 4.1 ist ein Beispiel einer so erzeugten Emittoranordnung [72] dargestellt.

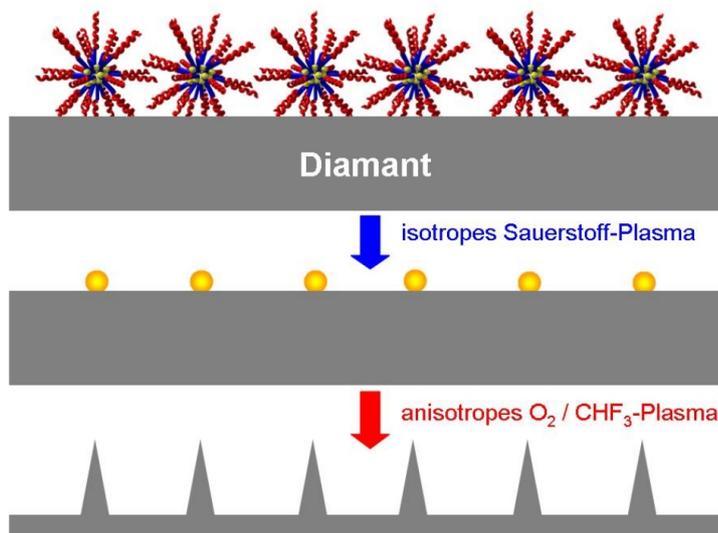
Hierbei wurde zunächst ein Silizium-Substrat lithographisch vorstrukturiert und durch nasschemisches Ätzen Löcher in Form von inversen Pyramiden erzeugt. Diese Oberfläche diente dann als Substrat zum heteroepitaktischen Wachstum von Diamant. Nach anschließendem Entfernen des Siliziums erhielten die Autoren die abgebildeten pyramidenförmigen Diamantspitzen mit einer Kantenlänge der Pyramiden von  $2,5\mu\text{m}$  und einem Abstand von etwa  $7\mu\text{m}$ . Dabei werden bereits die Nachteile dieser Methode deutlich. Einerseits beruht sie auf einem lithographischen Prozess, der sich teilweise sehr zeitaufwändig ge-

staltet. Zudem besitzen die so strukturierten Substrate eine relativ geringe Dichte an Emittern, was sich möglicherweise in einer geringen Auflösung äußert. Außerdem dürfte bei einem möglicherweise daraus hergestellten Display der Ausfall einzelner Emitters durch Degradation durch dunkle Stellen auf dem Leuchtschirm deutlich sichtbar sein.



**Abbildung 4.1:** *Feldemitter aus Diamant, die mittels konventioneller Lithographie hergestellt wurden. Die Basis einer Pyramide ist  $2,5\mu\text{m} \times 2,5\mu\text{m}$  groß. [72]*

Im Folgenden wird eine Methode vorgestellt, mit deren Hilfe die Präparation einer Feldemitter-Anordnung hoher Dichte ( $> 10^{10}\text{cm}^{-2}$ ) in einem parallelen Prozess ohne einen Lithographieschritt möglich ist.



**Abbildung 4.2:** *Schematische Darstellung des Grundkonzeptes zur Erzeugung von Nanostrukturen auf Diamant mittels mizellar präparierter Nanoteilchen*

In Abbildung 4.2 ist diese Methode schematisch dargestellt. Zunächst werden mit Metallsalz beladene Polymer-Mizellen auf einem Diamantsubstrat abgeschieden, in einem

isotropen Plasmaschritt wird das Polymer entfernt, wodurch metallische Nanoteilchen erzeugt werden. Diese dienen in einem anschließenden anisotropen Ätzschritt als Strukturierungsmaske für Diamantspitzen.

Auf die einzelnen Prozessschritte sowie die Charakterisierung der erzeugten Strukturen wird in den folgenden Abschnitten näher eingegangen.

## 4.1 Präparation der Strukturierungsmaske

### 4.1.1 Vorbehandlung der Diamantsubstrate

Für die Untersuchungen zur Herstellung von regelmäßig angeordneten Strukturen mittels mizellarer Nanoteilchen wurden Diamantsubstrate der Firma *Sumitomo Electric Industries* der Größe  $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$  verwendet. Dabei handelt es sich um synthetische Kristalle, die nach dem HPHT-Verfahren (High Pressure High Temperature) hergestellt wurden. Zur Bestimmung der Ätzparameter wurden undotierte Kristalle vom Typ Ib benutzt, für die Herstellung von Diamant-Feldemittern kamen Bor-dotierte Diamanten (Typ Ib) mit einer Bor-Konzentration von  $10^{20}$  Atomen/cm<sup>3</sup> zur Verwendung.

Diese Substrate werden zunächst mechanisch vorpoliert. Hierfür wird der Diamant auf eine mit einer Paste aus Olivenöl und Diamantpulver belegte Gusseisenscheibe (Scaife) gepresst, die mit einer Geschwindigkeit von etwa 2800 Umdrehungen pro Minute rotiert. Dadurch wird die Oberfläche mechanisch abgetragen, was zu einer Glättung führt. Durch geeignete Wahl des Diamantpulvers kann so eine Oberflächenrauigkeit von typischerweise  $1\text{-}2 \text{ nm}_{\text{rms}}$  erzielt werden. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode befindet sich in [73].

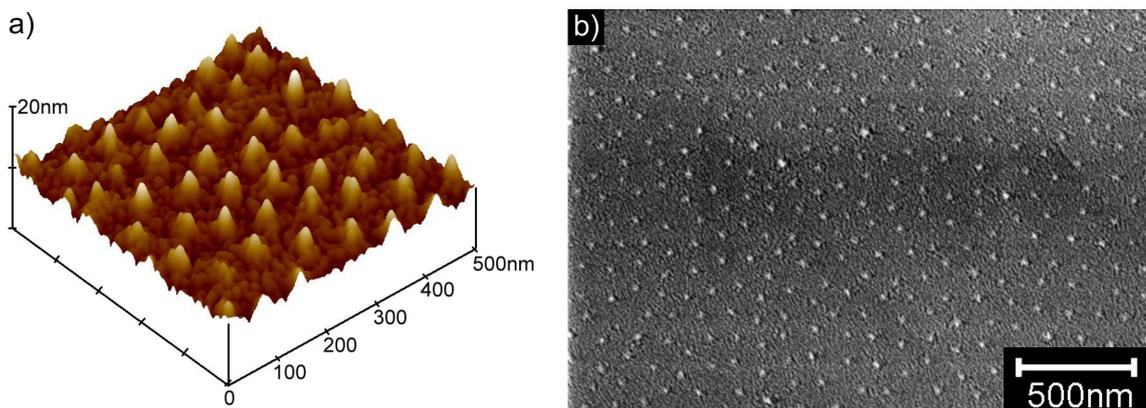
Um eine definierte, möglichst glatte Oberfläche für die spätere Präparation von mizellaren Nanopartikeln zu erhalten, wird ein zweiter Politurschritt angewendet. Bei dieser mechano-chemischen Superpolitur wird das vorpolierte Diamantsubstrat ebenfalls auf eine Gusseisenscheibe gedrückt, die in diesem Fall allerdings nicht mit Diamantpulver belegt wurde. Stattdessen wird während des Politurvorgangs kontinuierlich  $\text{KNO}_3$  zugegeben. Im Zuge des Poliervorganges treffen Erhebungen der Eisenscheibe auf die des Diamanten. Durch die entstehende Reibungswärme kann nun das  $\text{KNO}_3$  lokal den Diamanten oxidieren, was zu einem Abtrag der Unebenheiten führt. Um eine gleichmäßige Politur zu erreichen und außerdem Riefenbildung durch Rauigkeiten der Scheibe zu vermeiden, wird der Diamant sowohl um die eigene Achse rotiert als auch in einem ca. 2cm breiten Bereich der Scaife verfahren. Eine schematische Darstellung der Vorrichtung zur Superpolitur sowie des Poliervorgangs ist in Abbildung 4.3 wiedergegeben. Eine genaue Beschreibung dieser Methode sowie weitere Untersuchungen zur Superpolitur befinden sich in [74, 75].

In [75] konnte wie in Abbildung 4.3b) angedeutet zudem nachgewiesen werden, dass neben den Erhebungen auf der Oberfläche auch eine nach der Vorpholitur vorhandene Defektschicht entfernt wird. Um die nach der Superpolitur vorhandenen Salzurückstände zu entfernen, wird der Kristall in Salpetersäure und konzentrierter Salzsäure unter Zugabe von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Ultraschallbad gereinigt.



Größe von  $3 \times 3 \text{ nm}^2$  deutlich kleiner sind als die sonst üblichen Proben von  $5 \times 10 \text{ nm}^2$  und sich im Bereich der Ränder in der Regel Multilagen von Mizellen bilden. Es zeigt sich, dass ein Aufziehen entlang der Flächendiagonale der Kristalle trotzdem in der Mitte einen Bereich von etwa  $1 \text{ nm}^2$  Größe mit recht guter Ordnung ergibt.

In Abbildung 4.5a) ist eine Rasterkraftmikroskop-Aufnahme von Gold-Nanoteilchen mit einer Höhe von  $10 \text{ nm}$  und einem Abstand von  $90 \text{ nm}$  auf undotiertem Diamant dargestellt. Zur Verwendung kam eine Mizelllösung des Polymers PS[1350]-b-P2VP[400] mit einer Goldsalz-Beladung von  $L_{Au}=0,5$ . Es ist lokal eine relativ gute hexagonale Anordnung der Teilchen erkennbar. Zudem konnte anhand einer identischen Probe mittels Rasterelektronenmikroskopie (Abbildung 4.5b) bestätigt werden, dass im Bereich der Probenmitte geordnete Nanoteilchen präpariert werden können.



**Abbildung 4.5:** *10nm große Gold Nanoteilchen auf Diamant.*  
 a) AFM-Aufnahme, Scanbereich:  $500 \times 500 \text{ nm}^2$   
 b) SEM-Bild

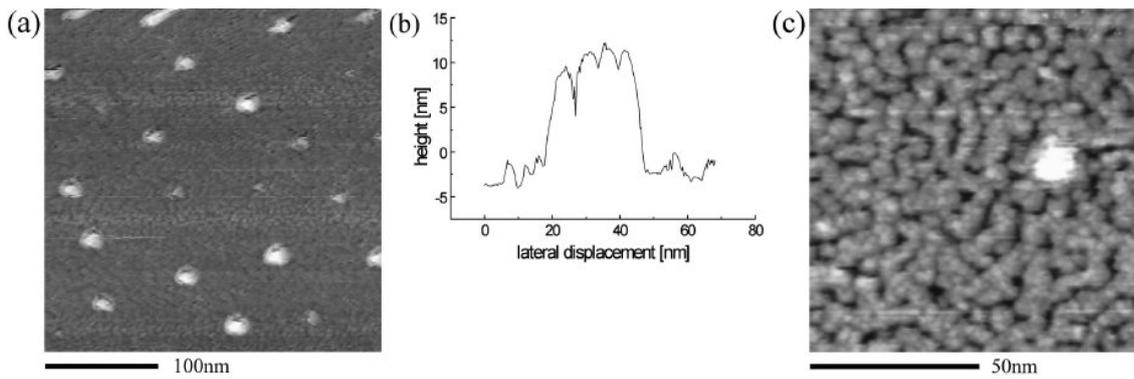
Im Folgenden wird nun untersucht, ob sich die so hergestellten Nanoteilchen zur Erzeugung von geordneten Nanostrukturen auf Diamant eignen.

## 4.2 Nanostrukturierung von Diamant-Feldemittern

Über erste Ergebnisse zur Nanostrukturierung von Diamant unter Verwendung von Gold-Nanoteilchen, die mittels der mizellaren Methode hergestellt wurden, wurde bereits in [76] berichtet.

Zur Herstellung der Nanoteilchen wurde ein kommerziell erhältlicher Plasmaätzer<sup>1</sup> verwendet. Offensichtlich war das angewendete Sauerstoffplasma ( $100 \text{ W}$ ,  $0,5 \text{ mbar}$ ) in der dort vorhandenen planaren Elektrodenkonfiguration nicht völlig isotrop, was dazu führte, dass nach der Entfernung der Polymerhülle der Mizellen auch das Diamantsubstrat anisotrop geätzt wurde, wobei die darauf liegenden Nanoteilchen als Ätzmaske dienen. Nach einer Ätzzeit von 3 Minuten konnten so Säulen mit einer Höhe von  $15 \text{ nm}$  und einem Durchmesser von  $20 \text{ nm}$  erzeugt werden. Eine STM-Aufnahme aus [76] eines so strukturierten Substrats ist in Abbildung 4.6 dargestellt.

<sup>1</sup>Plasma Electronics P300



**Abbildung 4.6:** Bor-dotierter Diamant nach Nanoteilchenpräparation im Sauerstoffplasma und Tempern auf 1100°C im UHV.[76]  
 a) STM-Aufnahme der Oberfläche; b) Querschnitt über eine Säule;  
 c) Vergrößerter Ausschnitt von a).

Somit konnte bereits gezeigt werden, dass Nanopartikel mit einer Größe von etwa 10nm als Ätzmaske zur Strukturierung von Diamant verwendet werden können. Allerdings sind die erzeugten Säulen von 15nm Höhe relativ klein im Hinblick auf die relativ große Rauigkeit zwischen den Strukturen. Zudem sind sie durch die in Abbildung 4.6b) deutlich zu erkennende Rauigkeit auf der Säule als definierte Feldemitter eher ungeeignet. Diese Aufrauung der Oberfläche im Sauerstoffplasma wurde auch in [77, 78] beobachtet, was die Schlussfolgerung nahelegt, dass zum Ätzen von Nanostrukturen eine andere Prozessführung gewählt werden muss.

#### 4.2.1 Nanostrukturierung von Diamant in der Literatur

Durch die Resistenz gegen Sputtern sowie seine Negative Elektronenaffinität stellt Diamant ein für die Herstellung von Kaltkathoden-Feldemittern sehr interessantes Material dar. Entsprechend vielseitig sind die Forschungsaktivitäten an Diamant, diamantähnlichem Kohlenstoff (DLC) sowie Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNT). Einen Ansatz zur Herstellung von Feldemittern aus Diamant stellt die Strukturierung durch anisotropes Ätzen dar.

Eine Auflistung einiger in der Literatur verwendeter Ätzrezepte zum anisotropen Ätzen von Diamant befindet sich in Tabelle 4.1

Referenz	Prozessgase	Leistung	Druck	DC-Bias	Ätzrate
[70, 77]	CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub>	100...280W	2...40Pa	k. A.	1,3...9,5μm/h
[78]	O <sub>2</sub> ; O <sub>2</sub> +Ar; Ar; CF <sub>4</sub> +O <sub>2</sub> ; CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	80...430W	50mtorr	-280...-560V	4...50nm/min
[79, 80]	O <sub>2</sub> ; CHF <sub>3</sub> +O <sub>2</sub>	300W	62mtorr		1...280nm/min

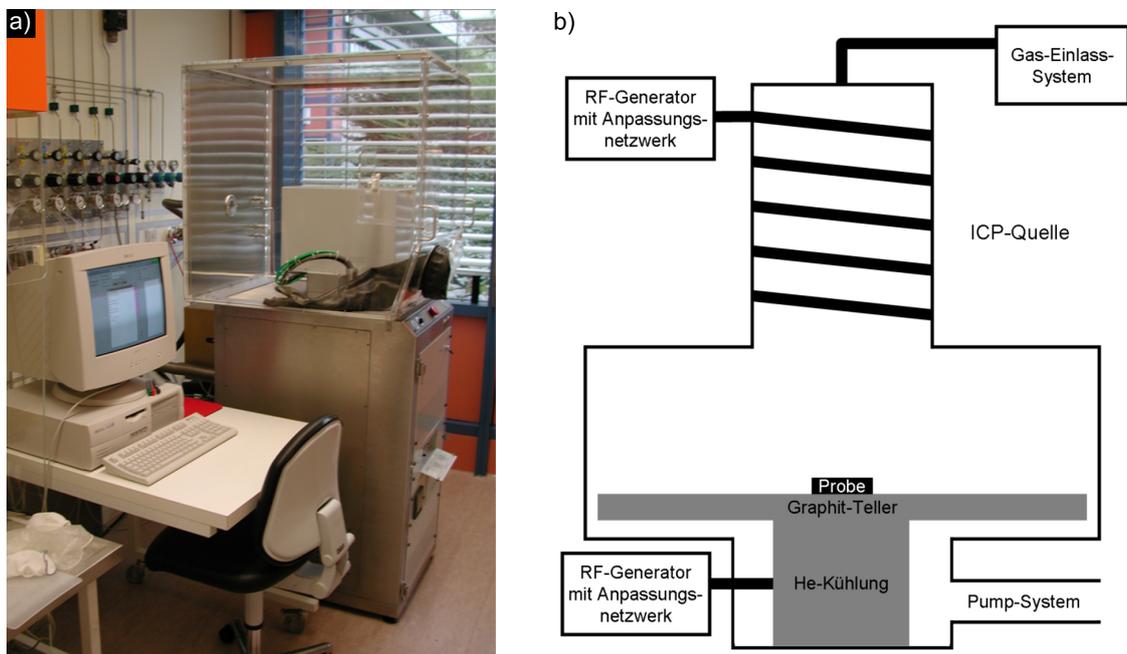
**Tabelle 4.1:** Zusammenstellung verschiedener Publikationen über anisotropes Ätzen von Diamant und die darin veröffentlichten Ätzraten.

Bei genauer Betrachtung der aufgelisteten Veröffentlichungen fällt auf, dass die besten Ergebnisse unter Verwendung von Sauerstoff zusammen mit einem fluorhaltigen Gas erzielt wurden, wobei der Sauerstoff zur Oxidation des Diamanten und die Fluor-Chemie zur Ausbildung einer Schutzschicht auf den Oberflächen dient. Somit liegen Experimente mit diesen Gasgemischen nahe.

### 4.2.2 Der reaktive Ionenätzter

Für die Erzeugung von Nanostrukturen in Diamant mittels reaktivem Ionenätzen kam ein Plasmaätzter der Firma *Oxford* zur Verwendung. Hierbei handelt es sich um das Modell *Plasmalab 80 Plus*, der neben der planaren Elektrodenanordnung zusätzlich noch eine induktiv gekoppelte Plasmaquelle besitzt. In Abbildung 4.7 ist neben einem Foto dieses Gerätes zusätzlich eine Schemaskizze der Reaktionskammer dargestellt.

Dieser Ätzer bietet die Möglichkeit, gleichzeitig bis zu sechs verschiedene Ätzgase einzulassen, wobei der Durchfluss je Gas zwischen 0 und 50sccm variiert werden kann. Der Arbeitsdruck kann zwischen 1 und 100mtorr gewählt werden. Sowohl in die planare Elektrodenanordnung als auch in die ICP-Quelle kann eine Leistung von jeweils bis zu 300W eingekoppelt werden. Zur Regelung der Substrattemperatur zwischen  $-180$  und  $100^{\circ}\text{C}$  wird gasförmiges Helium verwendet, das von der Rückseite den Probenteller anströmt. Eine genauere Beschreibung des Ätzers findet sich in [81].



**Abbildung 4.7:** a) Foto des *Plasmalab 80 Plus*, der zum anisotropen Ätzen von Diamant verwendet wurde. Zu sehen ist im Hintergrund der Ätzer, an der Wand dahinter die Zuleitungen der Prozessgase und im Vordergrund der Steuerrechner.

b) Aufbauschematische Darstellung des verwendeten Plasmaätzers.

### 4.2.3 Reaktives Ionenätzen von Diamant

Nachdem in der Literatur (siehe Tabelle 4.1) verschiedene Rezepte zum reaktiven Ionenätzen von Diamant vorhanden sind, wurde zunächst ein Test verschiedener Gaszusammensetzungen im zur Verfügung stehenden Ätzer durchgeführt.

Vor der Verwendung von Nanoteilchen als Ätzmaske ist es wichtig, die Ätzraten von Diamant und Gold zu bestimmen, um ein Abtragen der geätzten Strukturen nach vollständiger Absputterung der Ätzmaske vermeiden zu können.

Hierfür wurde ein Substrat mit einem 30nm dicken Goldfilm unter Verwendung eines 50 $\mu$ m dicken Drahtes als Schattenmaske bedampft. Auf eine Ätzratenbestimmung bei reinem Sauerstoff wurde aufgrund der zu erwartenden Aufrauung des Substrats verzichtet, da ein zu stark aufgerauhtes Substrat nicht für definierte Feldemissionsmessungen geeignet ist.

Für den Ätztest der beiden untersuchten Gaszusammensetzungen wurde jeweils ein Prozessdruck von 50mtorr, eine Plasmaleistung von 200W sowie eine Substrattemperatur von 0°C gewählt. Als Prozessgas wurde zum Einen O<sub>2</sub> (40sccm) / CF<sub>4</sub> (4,6sccm), zum Anderen O<sub>2</sub> (40sccm) / CHF<sub>3</sub> (4,6sccm) gewählt.

Die Auswertung der Ätzraten erfolgte mit Hilfe eines Talystep-Profilometers der Firma *Taylor-Hobson*. Die Ergebnisse für Gold und Diamant sind in Tabelle 4.2 wiedergegeben.

Prozessgas	Ätzrate Gold	Ätzrate Diamant
O <sub>2</sub> / CF <sub>4</sub>	2,4nm/min	19,3nm/min
O <sub>2</sub> / CHF <sub>3</sub>	2,4nm/min	20,6nm/min

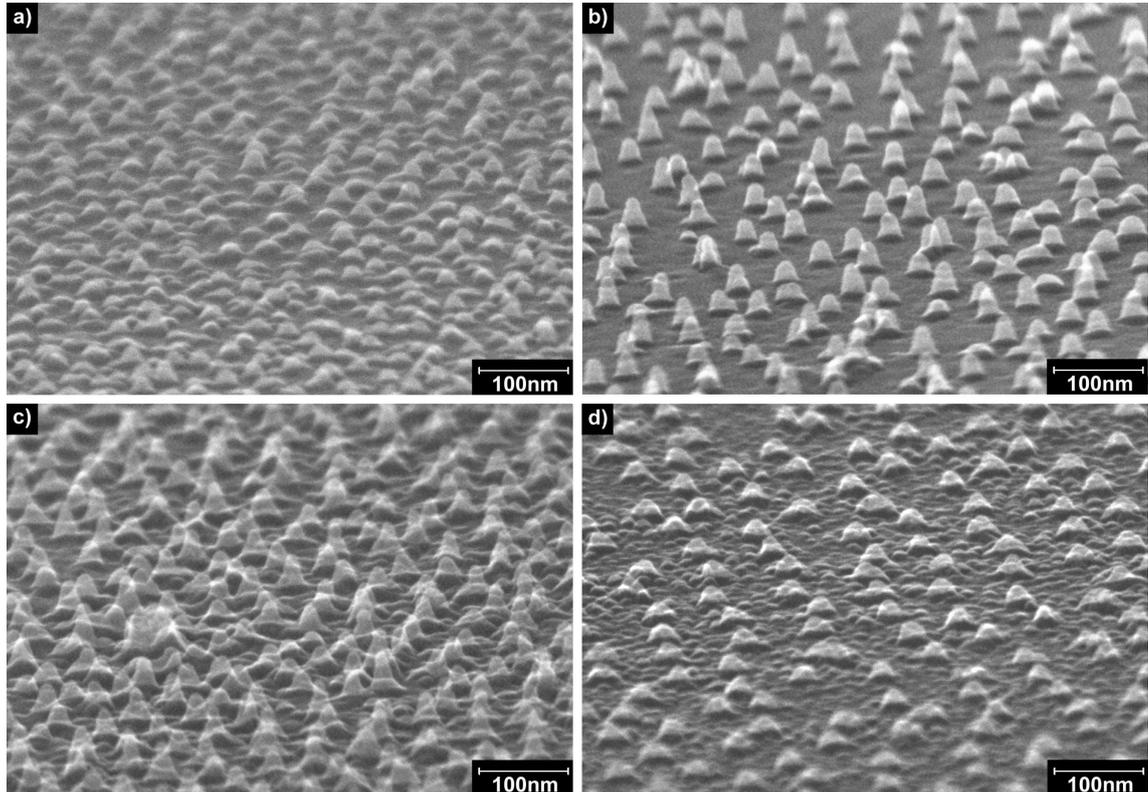
**Tabelle 4.2:** Zusammenstellung der mittels Talystep-Profilometrie ermittelten Ätzraten in Gold und Diamant.

Die Tatsache, dass das Ätzen mit O<sub>2</sub> / CHF<sub>3</sub> bei gleicher Ätzrate für Gold den Diamanten etwas stärker ätzt und die zu erwartende geringere Aufrauung des Substrats zwischen den Strukturen legt nahe, dieses Gasgemisch zur Nanostrukturierung zu verwenden. Zur Bestimmung der optimalen Gaszusammensetzung wurden mehrere undotierte Diamantsubstrate mit Goldteilchen präpariert und diese jeweils für 90 Sekunden geätzt. Nach dieser Ätzzeit sollten die Nanoteilchen noch nicht komplett abgesputtert sein. Als Substrattemperatur wurde 0°C gewählt. Es wurde je ein Substrat mit dem Gemisch O<sub>2</sub> (40sccm) / CHF<sub>3</sub> (4,6sccm), O<sub>2</sub> (40sccm) / CHF<sub>3</sub> (2,3sccm) sowie O<sub>2</sub> (40sccm) geätzt. Zusätzlich wurde bei der vierten Probe die Plasmaleistung auf 100W reduziert und ebenfalls mit O<sub>2</sub> (40sccm) geätzt. Als Strukturierungsmaske dienten die weiter oben beschriebenen Goldteilchen mit 10nm Höhe und 90nm Abstand

Die REM-Aufnahmen der Ergebnisse dieser Ätzschritte sind in Abbildung 4.8 wiedergegeben. Zur genaueren Analyse der erzeugten Strukturen wurde die Probe um 65° bzw 75° relativ zur Oberflächennormalen verkippt.

Deutlich zu erkennen ist, dass bei allen Plasmaschritten die Goldteilchen abgesputtert wurden, woraus sich schließen lässt, dass die Sputterrate bei kleinen Teilchen bedingt durch ihre Form größer ist als bei einem massiven Goldfilm. Zudem ist wiederum eine deutliche Aufrauung der Diamantoberfläche zwischen den mit reinem Sauerstoff erzeugten Strukturen zu sehen, was die Ergebnisse der Literatur [76] bestätigt.

Die höchsten Strukturen bei gleichzeitig der glattesten Oberfläche im Zwischenraum lieferte das Ätzen mit  $O_2$  (40sccm) /  $CHF_3$  (2,3sccm). Aus der Höhe der erzeugten Strukturen von 36nm ergibt sich eine Ätzrate von 24nm/min. Der Vergleich mit der oben ermittelten Ätzrate (Tabelle 4.2) bei einem  $CHF_3$ -Fluss von 4,6sccm zeigt, dass die Ätzdauer so gewählt wurde, dass das Teilchen zwar komplett entfernt wurden, die Spitze der darunter erzeugten Struktur aber noch nicht signifikant geätzt wurde, was sich ebenfalls aus der Strukturhöhe von 23nm bei der mit  $O_2$  (40sccm) /  $CHF_3$  (4,6sccm) geätzten Probe ergibt.



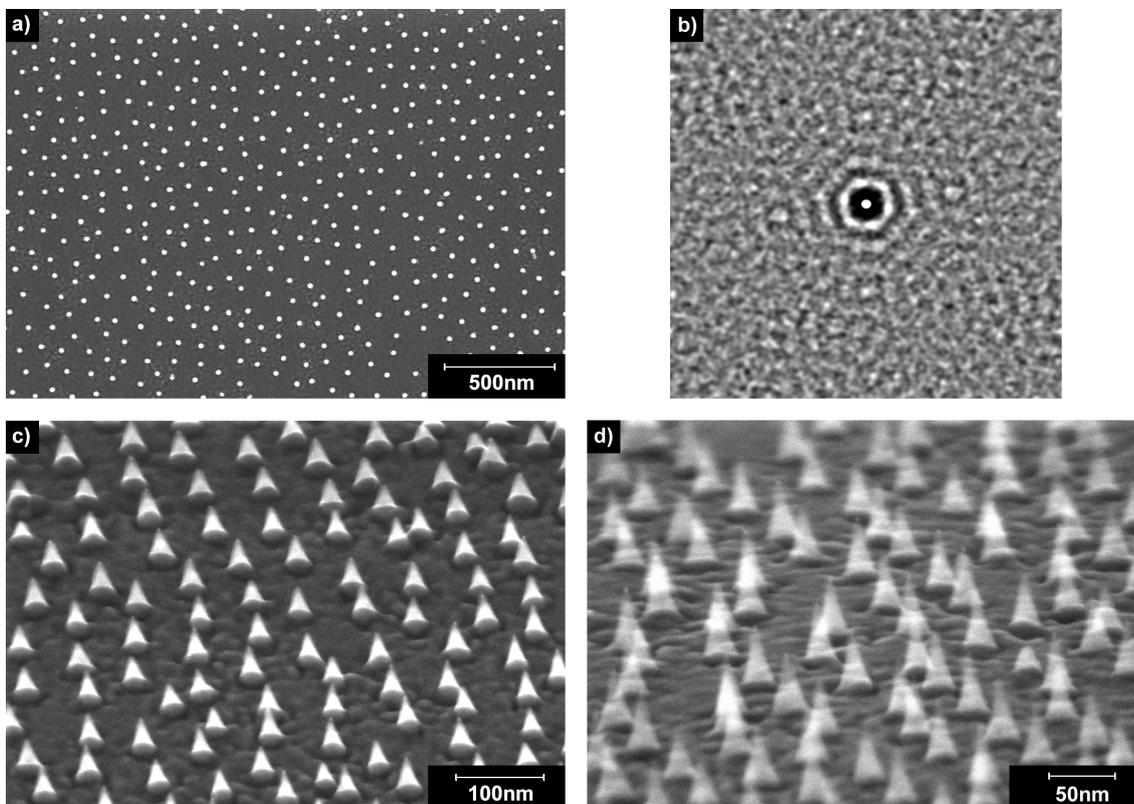
**Abbildung 4.8:** REM-Aufnahmen der Ergebnisse der Nanostrukturierung von Diamant unter verschiedenen Ätzbedingungen. Als Substrat diente undotierter Diamant. Die Ätzzeit betrug jeweils 90 Sekunden, Proben temperatur  $0^\circ C$ .

- a)  $O_2$  (40sccm) /  $CHF_3$  (4,6sccm),  $P=200W$ , Blickwinkel  $65^\circ$
- b)  $O_2$  (40sccm) /  $CHF_3$  (2,3sccm),  $P=200W$ , Blickwinkel  $75^\circ$
- c)  $O_2$  (40sccm),  $P=200W$ , Blickwinkel  $75^\circ$
- d)  $O_2$  (40sccm),  $P=100W$ , Blickwinkel  $75^\circ$

Nach diesen Ergebnissen liegt die Frage nahe, ob das als optimal ermittelte Ätzrezept von  $P=200W$ ,  $p=50\text{mtorr}$ ,  $T=0^\circ C$ ,  $t=90s$ ,  $O_2$  (40sccm) /  $CHF_3$  (2,3sccm) ähnliche Ergebnisse auf hoch Bor-dotierten Diamantsubstraten liefert. Hierfür wurden wiederum 10nm hohe Goldteilchen mit 90nm Abstand (PS[1350]-b-P2VP[400],  $L_{Au}=0,5$ ) benutzt.

In Abbildung 4.9 sind SEM-Aufnahmen eines so strukturierten Bor-dotierten Diamantsubstrats wiedergegeben. In Teil a) ist eine Aufnahme senkrecht zur Oberfläche dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass wiederum die Ordnung der vorhergehenden Nano-

teilchenanordnung erhalten bleibt. In Teil b) ist die Autokorrelation eines Ausschnitts von Bild a) zu sehen. Daraus wird ersichtlich, dass die vorhandenen Strukturen eine sehr gute hexagonale Nahordnung mit einem Abstand von 90nm aufweisen. Um zu überprüfen, welche Form die erzeugten Strukturen besitzen, wurde die Probe um  $65^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen gekippt. Eine elektronenmikroskopische Aufnahme ist in c) wiedergegeben. Es zeigt sich, dass wiederum Diamantspitzen generiert werden konnten, wobei diese im Vergleich zu den auf undotiertem Diamant erzeugten Strukturen deutlich schärfere Spitzen besitzen. Zur genaueren Analyse wurde der Kippwinkel auf  $75^\circ$  erhöht (d). Die erhaltenen Diamantspitzen besitzen eine mittlere Höhe von 47nm und an der Basis einen Durchmesser von 24nm. Der Abstand der Spitzen ergibt sich aus dem ursprünglichen Teilchenabstand zu 90nm. Somit besitzen die Strukturen das von Carnahan et al. [82] und Robertson [83] errechnete optimale Verhältnis von Abstand D zu Höhe H von  $\frac{D}{H}=2$ , was bei der Messung der Feldemission von Elektronen zu einer maximalen Feldüberhöhung führen sollte.



**Abbildung 4.9:** SEM-Aufnahmen eines nanostrukturierten Bor-dotierten Diamantsubstrats

- a) Aufnahme senkrecht zur Oberfläche, deutlich erkennbar ist die Erhaltung der Ordnung der Nanoteilchen
- b) Autokorrelation der Aufnahme von Bild a)
- c) Die Probe wurde um  $65^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen gekippt.
- d) Blickwinkel  $75^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen

Im Folgenden werden diese Nanostrukturen hinsichtlich ihrer Emissionseigenschaften untersucht.

## 4.3 Untersuchung der Feldemission aus Diamantspitzen

Bei Betrachtung der in Abbildung 4.9 präsentierten Diamantspitzen aus Bor-dotiertem Diamant stellt sich die Frage, ob an diesen Strukturen eine erhöhte Feldemission nachgewiesen werden kann. Die Untersuchung der Emission von Elektronen aus den Diamantproben wird mittels zweier unterschiedlicher Messmethoden durchgeführt.

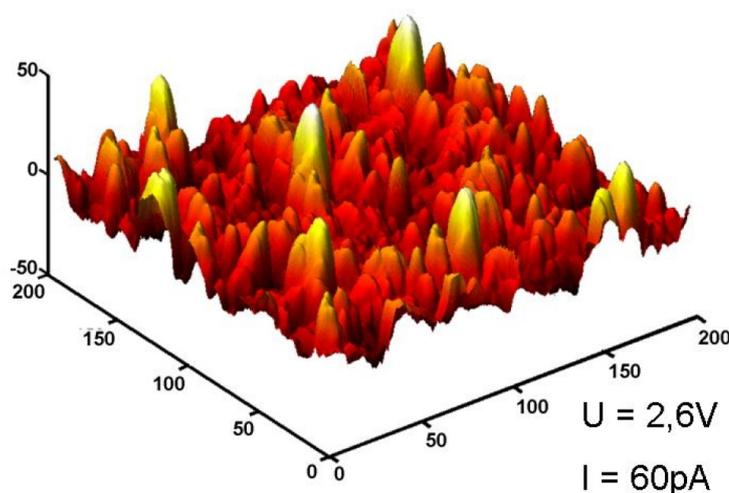
Zunächst werden Messungen mittels Rastertunnelmikroskopie und -spektroskopie vorgestellt, die die lokalen Eigenschaften der nanostrukturierten Probe untersuchen. Eine ausführliche Abhandlung über diese Experimente ist in der Diplomarbeit von Oliver Pur-sche [84] zu finden.

Die makroskopischen Emissionseigenschaften der Anordnung von Diamantspitzen werden durch Messungen in Dioden-Konfiguration untersucht. Diese Eigenschaften sind für eine mögliche Anwendung als Elektronenquelle in Feldemissionsdisplays entscheidend. Eine Zusammenfassung der Untersuchungen der nanostrukturierten Diamantoberflächen ist in [85] zu finden.

### 4.3.1 Rastertunnelmikroskopische Messungen an Diamantspitzen

Um die Eigenschaften einzelner Feldemitter bzw. einer geringen Anzahl nahe beieinander liegender Strukturen zu untersuchen, bietet sich die Verwendung eines Rastertunnelmikroskopes an. Hierbei wird die Probenoberfläche mit einer metallischen Spitze im Abstand weniger Nanometer abgerastert, wobei ein Strom unter Ausnutzung des Tunneleffekts zwischen Spitze und Probe fließt. Für eine Beschreibung der Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie sei auf die Literatur verwiesen (siehe z.B. [86]).

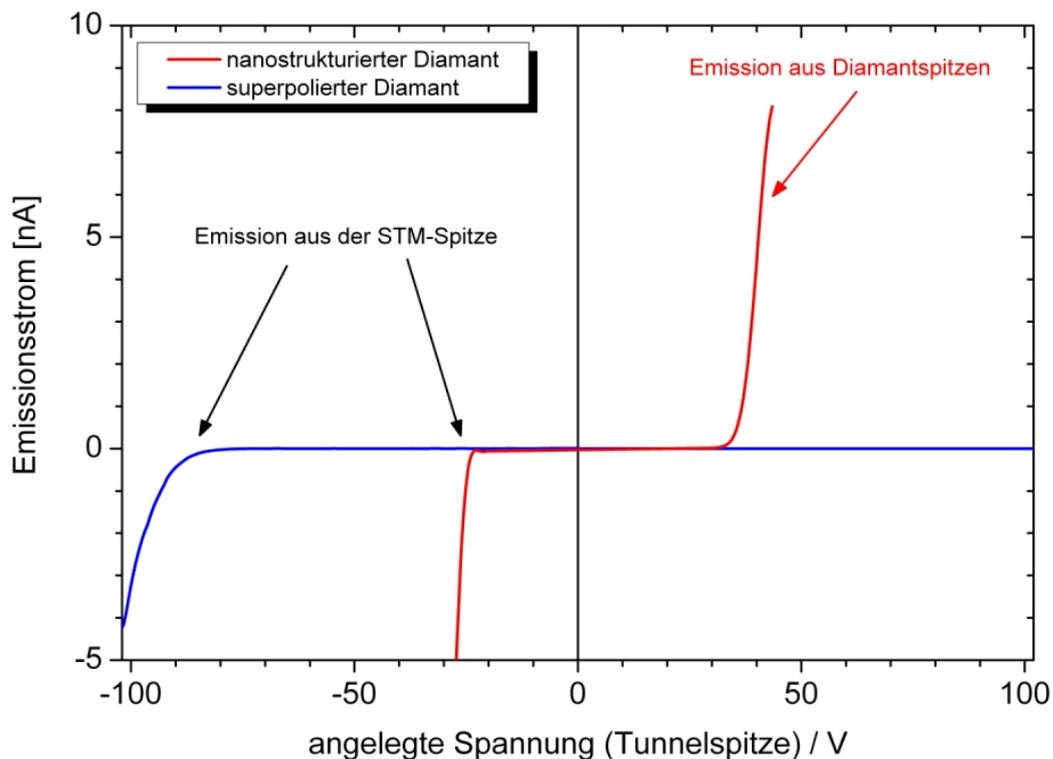
Für die in dieser Arbeit präsentierten Messungen kamen zwei im Institut für Festkörperphysik aufgebaute Mikroskope zum Einsatz. Eine detaillierte Beschreibung dieser Messgeräte findet sich in [57] und [84].



**Abbildung 4.10:** STM-Aufnahme der Topographie einer nanostrukturierten Diamantoberfläche ( $200 \times 200 \text{ nm}^2$ ,  $U_{\text{tip}} = 2,6 \text{ V}$ ,  $I = 60 \text{ pA}$ ) [84].

Wie aus Abbildung 4.10 ersichtlich ist, ist eine Abbildung der Topographie des nanostrukturierten Diamanten mit dem Rastertunnelmikroskop möglich. Die Aufnahme wurde mit einer Spannung von  $U_{tip}=2,6V$  bei einem Tunnelstrom von  $I=60pA$  aufgenommen. Deutlich zu erkennen sind die etwa 45nm hohen Diamantspitzen. Die Strukturen zwischen den Spitzen sind auf Verunreinigungen mit vom Diamant unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften, die deshalb überhöht abgebildet werden, zurückzuführen.

Zur Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der Feldemitter wurde die Rastertunnelspektroskopie eingesetzt. Um die Emission von Elektronen aus den Spitzen zu messen, wurden Strom-Spannungs-Kennlinien aufgenommen, wobei die Messspitze an einer Position über der Probenoberfläche festgehalten wurde und bei offener Regelschleife die Spannung der Tunnelspitze variiert und der fließende Tunnelstrom aufgezeichnet wurde. In Abbildung 4.11 ist eine solche I-V-Charakteristik sowohl für einen superpolierten als auch einen nanostrukturierten Diamanten wiedergegeben. Die Messungen wurden mit einer PtIr-Spitze in einem Abstand von 150nm zur Probenoberfläche durchgeführt. Dabei wurde der Tunnelstrom gegen die an der Tunnelspitze angelegte Spannung aufgetragen.



**Abbildung 4.11:** I-V-Kennlinie eines superpolierten (blau) und eines nanostrukturierten Diamanten (rot). (PtIr-Spitze, Tunnelabstand 150nm) [85].

Betrachtet man zunächst die blau eingezeichnete Messung an einem superpolierten Diamantsubstrat, so fällt bei negativer Polarität ein Einsetzen eines Emissionsstroms bei  $U_{tip} \approx -80V$  auf. Dies ist auf Feldemission aus der Tunnelspitze zurückzuführen. Bei positiver Spannung hingegen ist im beobachteten Messbereich keinerlei Emission nachweisbar.

Bei der Messung einer I-V-Kennlinie auf einer nanostrukturierten Diamantoberfläche (rote Kurve in Abb. 4.11) ist bei negativer Spitzenspannung wiederum Feldemission aus der Tunnelspitze beobachtbar. Hierzu ist zu sagen, dass die mit etwa -24V deutlich geringere Einsatzspannung auf die veränderte Geometrie einer anderen Tunnelspitze zurückzuführen ist. Für positive Spannung an der STM-Spitze ist nun im Gegensatz zum superpolierten Diamanten deutlich eine Emission aus der Probenoberfläche mit einer Einsatzspannung von 33V erkennbar. Somit konnte ein erster Beweis erbracht werden, dass die mittels mizellar hergestellter Nanomasken erzeugten Diamantspitzen tatsächlich als Feldemitter dienen.

Im Zuge der Untersuchungen an den nanostrukturierten Diamantoberflächen stellte sich jedoch heraus, dass eine Messung der Feldemission einer einzelnen Diamantspitze mit dem Rastertunnelmikroskop nicht möglich ist. Bei Messungen mit sehr scharfen geätzten Wolframspitzen wurde wiederholt die Desorption von Spitzenmaterial aufgrund der hohen Feldstärken beobachtet, was sowohl zur Veränderung der Probenoberfläche als auch der Spitzengeometrie führte. Versuche mit aufgeschmolzenen PtIr-Spitzen zeigten eine deutlich verbesserte Stabilität der Tunnelspitzen. Diese sollten einen Verrundungsradius von etwa  $20\mu\text{m}$  aufweisen, was zu einer Messung an einem Ensemble von Diamantspitzen führen sollte. Allerdings musste festgestellt werden, dass diese Spitzen eine hohe Rauigkeit besitzen, was zu einer Feldüberhöhung an der Tunnelspitze führt, wodurch die Messungen schwer auszuwerten sind. Zudem konnten keine eindeutigen Rückschlüsse auf die zur Feldemission beitragenden Diamantoberfläche gezogen werden, weshalb es auch mit diesen Messungen nicht möglich war, eindeutige Aussagen über das Emissionsverhalten einzelner Diamantspitzen zu treffen. [84]

Diese Ergebnisse legten eine makroskopische Charakterisierung der Feldemissionseigenschaften der nanostrukturierten Diamantoberflächen nahe.

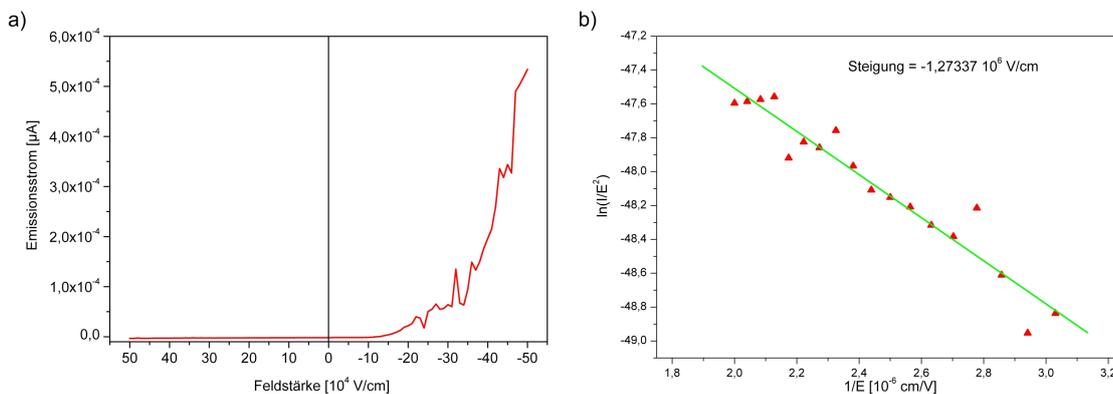
### 4.3.2 Messung der Feldemission in Diodenanordnung

Zur quantitativen Charakterisierung der Feldemission aus Diamantspitzen wurde auf ein nanostrukturiertes Diamantsubstrat ein Abstandshalter aus Glimmer mit einer Dicke von  $10\mu\text{m}$  aufgebracht. In diesem ist eine kreisförmige Öffnung mit einem Durchmesser von 1mm. Somit ist die für die Feldemission relevante Fläche von  $A=0,79\text{mm}^2$  bekannt. Als möglichst glatte Gegenelektrode kam ein auf Silizium aufgedampfter Goldfilm zur Anwendung. Eine schematische Darstellung des Messaufbaus in Diodenkonfiguration ist in Abbildung 4.12 wiedergegeben. Um eine Veränderung der Oberfläche durch Restgas zu verhindern wurden die Messungen im Vakuum bei etwa  $10^{-6}\text{mbar}$  durchgeführt. Für die Messung des Emissionsstroms in Vier-Punkt-Anordnung kam ein Picoamperemeter mit integrierter Spannungsquelle des Herstellers *Keithley* (Typ 487) zur Anwendung.



**Abbildung 4.12:** Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für die Messungen in Diodenkonfiguration.

In Abbildung 4.13a) ist eine in Diodenanordnung gemessene Strom-Spannungs-Kennlinie einer nanostrukturierten Diamantprobe dargestellt, wobei der gemessene Strom gegen die am Diamant abfallende Feldstärke aufgetragen wurde. Es wird deutlich, dass aus dem Goldfilm keine Emission von Elektronen stattfindet. Im Gegensatz dazu ist bei negativer Polarität ein deutliches Einsetzen eines Emissionsstroms aus dem Diamanten zu beobachten.



**Abbildung 4.13:** Ergebnis der Feldemissionsmessung an einem nanostrukturierten Diamanten in Diodenanordnung. In Teil a) ist der gemessene Emissionsstrom als Funktion des am Diamanten angelegten Feldes dargestellt. Teil b) zeigt den Fowler-Nordheim-Plot für Felder größer als  $33 \text{ V}/\mu\text{m}$ .

Da die verwendeten Diamantsubstrate mit Bor dotiert sind, kann eine Emission der Elektronen aus dem Valenzband angenommen werden [87]. Der Theorie zur Feldemission aus Halbleitern [88] zufolge kann somit ein Emissionsverhalten gemäß der Fowler-Nordheim-Beziehung angenommen werden [89, 90]. In vereinfachter Form präsentiert sich die Fowler-Nordheim-Gleichung wie folgt:

$$j = \frac{1,56 \cdot 10^{-6} E^2}{\Phi} \cdot e^{-\frac{K\Phi^{3/2}}{\beta E}} \quad (4.1)$$

Hierbei stellt  $j$  die Emissionsstromdichte in  $\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $E$  das elektrische Feld in  $\text{V}/\text{cm}$ ,  $\Phi$  die Austrittsarbeit in  $\text{eV}$ ,  $K = 6,83 \cdot 10^7 \text{ V}/\text{cm}(\text{eV})^{3/2}$  eine Konstante und  $\beta$  den Feldüberhöhungsfaktor dar.

Trägt man folglich den  $\ln(I/E^2)$  gegen das inverse Feld  $1/E$  auf, so erhält man in dem Bereich, in dem Feldemission gemäß der Fowler-Nordheim-Beziehung auftritt, eine Gerade mit der Steigung  $\frac{K\Phi^{3/2}}{\beta}$ .

Bei entsprechender Auftragung der in Abbildung 4.13a) präsentierten Messwerte zeigt sich, dass ab einer Feldstärke von  $33\text{V}/\mu\text{m}$  der lineare Zusammenhang gegeben ist. Die entsprechenden Werte sind in Abbildung 4.13b) in einem Fowler-Nordheim-Plot aufgetragen. Eine an die Messwerte angepasste Gerade weist eine Steigung von  $-1,27337 \cdot 10^6 \text{V}/\text{cm}$  auf.

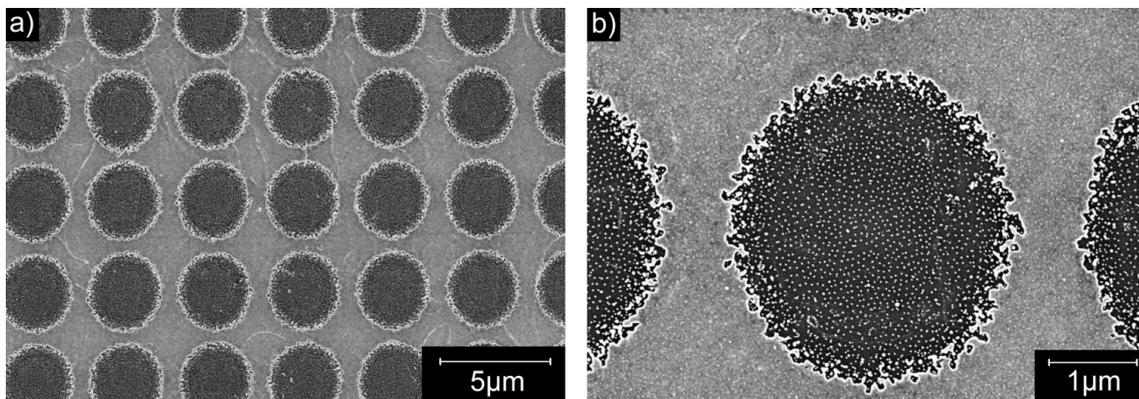
Unter der Annahme einer Austrittsarbeit von  $\Phi=5\text{eV}$  [91] erhält man daraus einen Feldüberhöhungsfaktor von  $\beta=600$ .

Vergleicht man die Einsatzfeldstärke von  $33\text{V}/\mu\text{m}$  der mittels mikellar hergestellten Diamantspitzen mit Werten in der Literatur, so stellt man fest, dass alle in der selben Größenordnung liegen. Je nach Material und Art der Messung finden sich für einkristalline Diamantsubstrate beziehungsweise für mittels CVD hergestellte Diamantfilme Werte zwischen  $5\text{V}/\mu\text{m}$  und  $30\text{V}/\mu\text{m}$  [70, 87, 92, 93]. Auch der Feldüberhöhungsfaktor von  $\beta=600$  liegt im Bereich der für CVD-Diamant bestimmten Werte [92].

Somit konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von Gold-Nanoteilchen als Ätzmaske Nanostrukturen hergestellt werden können, die das Potential zur Anwendung als Elektronenquellen in Feldemissionsdisplays haben. Als Vorteile dieser Technik gegenüber der sonst üblichen photolithographischen Strukturierung [70, 93, 94] sind zum einen der relativ einfache Prozess der Erzeugung der Nanomaske als auch die extrem hohe Emitterdichte von  $10^{10}\text{cm}^{-2}$  zu nennen. Ähnlich hohe Dichten gleichförmiger Feldemitter werden üblicherweise nur unter Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhren erreicht, wobei zur Vermeidung der Abschirmung einzelner Emitter untereinander häufig die langsame, da serielle, Elektronenstrahlithographie zur Anwendung kommt [95]. Zu den Nanoröhren ist zu sagen, dass diese mit Einsatzfeldstärken im Bereich von  $1\text{V}/\mu\text{m}$  den hier präsentierten Emittlern zwar überlegen sind, aber eine deutlich geringere Stabilität als Diamantspitzen aufweisen, was zu einer Degradation der Spitzen während der Feldemission führen kann [96, 97]. Zudem besteht bei den CNTs die Gefahr, dass sie aufgrund geringerer Haftung vom Substrat abgelöst werden können [98].

## 4.4 Anwendungspotential der Diamantspitzen

Im vorherigen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, mittels mizellar hergestellter Nanoteilchen gleichförmige Spitzen auf einem Diamantsubstrat herzustellen. Zudem konnte nachgewiesen werden, dass diese Spitzen als Feldemitter fungieren und somit als Elektronenquelle in Frage kommen. Im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in Feldemissionsdisplays ist es jedoch wichtig, die Emitter in einzelnen, separat steuerbaren Bildpunkten gruppieren zu können. Um zu testen, ob dies mit vorliegendem Ansatz ebenfalls möglich ist, wurde zunächst ein 30nm dicker Goldfilm auf ein Diamantsubstrat aufgedampft. In diesen wurden mittels Photolithographie und anschließendem Ätzen in einer Lösung aus Jod und Kaliumjodid [99] kreisförmige Öffnungen mit einem Durchmesser von  $3\mu\text{m}$  strukturiert. Im Anschluss wurden wie oben beschrieben Gold-Nanoteilchen auf diesem Substrat präpariert. In Abbildung 4.14 ist ein so strukturiertes Diamantsubstrat nach dem anisotropen Ätzen in  $\text{O}_2/\text{CHF}_3$  abgebildet.



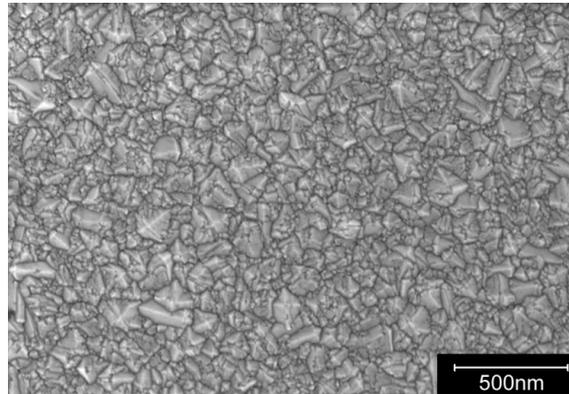
**Abbildung 4.14:** Mittels konventioneller Lithographie in Kombination mit Nanoteilchen strukturiertes Diamantsubstrat.

Somit konnte gezeigt werden, dass durch die Kombination von konventioneller Lithographie mit Nanostrukturierung die Gruppierung von etwa 800 Feldemittern in einzelnen Pixeln möglich ist.

Beschäftigt man sich näher mit der Herstellung von Feldemissionsdisplays [100], so wird schnell deutlich, dass nicht die bisher verwendeten einkristallinen Diamantsubstrate mit einer Größe von  $3 \times 3 \text{mm}^2$  das Substrat der Wahl sind. Vielmehr muss diese Technik auf großflächig herstellbare Diamantfilme übertragen werden. In der Literatur [101, 102] konnte zudem gezeigt werden, dass ein gewisser Anteil an graphitähnlichen Korngrenzen in nanokristallinen CVD-Diamantfilmen eine deutliche Verbesserung der Emissionseigenschaften gegenüber „reinen“ Diamantfilmen bringen. Zudem zeigten Geis et al. [68], dass bei der Verwendung von einkristallinem Diamant die Kontaktierung des Substrats auf der Rückseite der limitierende Faktor der Emission sein kann. Sie fanden heraus, dass bei der Verwendung von Bor-dotiertem Diamant keine Einsatzfeldstärken  $< 10 \text{V}/\mu\text{m}$  möglich sind.

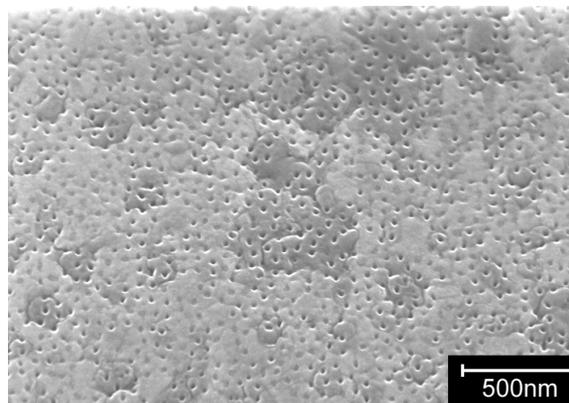
Zur Umgehung dieser Probleme wurden erste Experimente an nanokristallinen CVD-Diamantfilmen auf Silizium durchgeführt [103]. In Abbildung 4.15 ist eine SEM-Aufnahme eines unbehandelten nanokristallinen Diamantfilms gezeigt. Es zeigte sich, dass die ver-

wendeten Substrate eine zu hohe Rauigkeit aufweisen, was dazu führt, dass kein geschlossener Mizellfilm auf der Oberfläche präpariert werden kann. Vielmehr ordneten sich die Mizellen zwischen den Erhebungen an. Für eine zukünftige Anwendung dieser Substrate muss folglich eine Möglichkeit gefunden werden, die Oberfläche zu polieren oder deutlich glattere Filme herzustellen, um die Präparation eines geordneten Mizellfilms zu ermöglichen.



**Abbildung 4.15:** SEM-Aufnahme eines nanokristallinen Diamantfilms auf Silizium [103].

Neben der Verwendung der Diamantspitzen als Feldemitter sind verschiedene andere Anwendungsmöglichkeiten denkbar. So wurden sie bereits erfolgreich als Stempel zur Erzeugung von Löchern in einem Blei-Film verwendet [104]. Eine Aufnahme eines so strukturierten Films findet sich in Abbildung 4.16.



**Abbildung 4.16:** SEM-Aufnahme eines Blei-Films, in den die hexagonale Struktur eines nanostrukturierten Diamantsubstrates mittels Stempeln übertragen wurde. [104]

Zudem besteht die prinzipielle Möglichkeit, mit dieser Technik eine Entspiegelungsschicht durch kontinuierliche Veränderung des Brechungsindex, wie in [105] gezeigt, zu erzeugen. Weiterhin wäre die gezielte Steuerung der Benetzung von Oberflächen [106] sowie die Verwendung als Substrat zum Wachstum von Filmen mit hexagonal angeordneten Störstellen denkbar.

# Kapitel 5

## Zusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der Herstellung und der anschließenden Charakterisierung von geordneten Nanostrukturen auf Oberflächen. Hierbei kam eine in Ulm entwickelte Methode der Erzeugung von Nanoteilchen auf Oberflächen mittels inverser, mit Metallsalz beladener Polymer-Mizellen zum Einsatz. So hergestellte Gold-Nanoteilchen sollten hinsichtlich ihrer thermischen Stabilität und ihrer Anwendbarkeit als Strukturierungsmasken untersucht werden.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Herstellung von Nanoteilchen mittels des mizellaren Ansatzes [30, 32, 107]. Als Folge des Wegganges von Prof. Dr. M. Möller und der Änderung der Zielsetzung des Instituts für Organische Chemie III der Universität Ulm war eine Übertragung des Herstellungsprozesses von ursprünglich an der Universität Ulm synthetisierten Polymeren zu kommerziell erhältlichen Polymeren der Firma *Polymer Source* [26] nötig. Hierbei wurde die Anwendbarkeit vieler verschiedener dort erhältlicher Polymere mit unterschiedlichen Blocklängen untersucht. Gleichzeitig wurde die Eignung verschiedenster Metallsalze als Precursor für die Präparation von Nanoteilchen unterschiedlichster Materialien getestet (siehe Anhang).

Als besonders erfolgsversprechend erwies sich die Herstellung von Legierungsteilchen aus Eisen und Platin, die möglicherweise eine Anwendung als magnetische Datenspeicher finden können [108].

Der Wunsch, schnell und einfach Abwandlungen des Präparationsprozesses realisieren zu können sowie die Möglichkeit zu haben, die Nanoteilchen-Proben *in situ* in andere Anlagen transferieren zu können, machte den Entwurf und Aufbau eines mobilen Plasmaätzers nötig. Neben der kontinuierlichen Verbesserung des Designs stellte sich die Optimierung des Plasmaprozesses als der entscheidende Punkt zur Präparation definierter Nanoteilchen auf Oberflächen heraus.

Die Experimente mit verschiedenen Metallsalzen und unterschiedlichen Polymeren zeigten, dass sich mittels des mizellaren Ansatzes eine Vielzahl verschiedener Teilchenensembles auf nahezu jedem Substrat präparieren lassen, was ein weites Feld von Anwendungsmöglichkeiten offenlegt.

Die Möglichkeit, mittels inverser Polymermizellen wohl separierte Nanoteilchen mit relativ schmaler Größenverteilung auf Oberflächen deponieren zu können, wurde bei der Untersuchung der thermischen Stabilität von Gold-Nanoteilchen ausgenutzt. Hierbei sollte die größenabhängige Sublimationswärme mittels thermischer Desorptionsspektroskopie bestimmt werden.

In der Literatur finden sich bisher nur Messungen an durch Aufdampfen erzeugten Teilchen. Durch die relativ breite Größenverteilung dieser Strukturen und die bei den Messungen gegebene Möglichkeit der Veränderung der Teilchen durch Ostwald-Reifung oder Agglomeration waren bisher keine zuverlässigen Aussagen über die Größenabhängigkeit des Abdampfverhaltens möglich.

Es konnte gezeigt werden, dass bei mizellar hergestellten Gold-Nanoteilchen auf Saphir weder Ostwald-Reifung noch Teilchendiffusion auftreten. Dennoch war eine Bestimmung der Größenabhängigkeit der Sublimationswärme mit diesem System nicht möglich. Stattdessen stellte sich heraus, dass an der Saphir-Oberfläche, bedingt durch Ausgasen von Sauerstoff, eine Aluminium-Anreicherung stattfindet. Dadurch wird eine dünne Schicht Gold-Atome an der Grenzfläche des Teilchens zum Substrat stärker gebunden, was zur Messung von zwei Desorptionsprozessen mit unterschiedlicher Aktivierungsenergie und Versuchsfrequenz führt. Es konnte gezeigt werden, dass die Atome, die nicht innerhalb dieser etwa 1nm dicken Schicht gebunden sind, mit einer Sublimationswärme nahe der von bulk-Gold verdampfen. Die stärker gebundenen Atome desorbieren mit einer Aktivierungsenergie von 354kJ/mol.

Es stellte sich somit heraus, dass mittels thermischer Desorptionsspektroskopie an mizellar hergestellten Nanoteilchen der Nachweis des Einflusses des Laplace-Druckes auf den Dampfdruck kleiner Teilchen prinzipiell möglich sein sollte. Dafür sollte jedoch entweder ein deutlich stabileres Substrat oder ein leichter zu verdampfendes Teilchenmaterial gewählt werden.

Als technologische Anwendungsmöglichkeit der mit Mizellen hergestellten, hexagonal angeordneten Nanoteilchen wurde die Verwendbarkeit als Strukturierungsmaske untersucht. Erste Experimente von T. Herzog [32] deuteten bereits an, dass eine Nanostrukturierung von Oberflächen mittels Nanoteilchen möglich ist. Dabei wurde erkannt, dass die Verwendung von Diamant als Substratmaterial die Herstellung von etwa 10nm hohen Säulen erlaubt [76].

Durch diese Ergebnisse motiviert wurde ein anisotroper Plasmaprozess entwickelt, mit dessen Hilfe 45nm hohe Diamantspitzen präpariert werden können.

Die Charakterisierung dieser Spitzen aus Bor-dotiertem Diamant mit dem Rastertunnelmikroskop sowie Emissionsmessungen in Diodenkonfiguration zeigten eine erhöhte Elektronenemission. Somit konnte gezeigt werden, dass mit dieser Technik die großflächige Präparation gleichförmiger Feldemitter möglich ist, die als Elektronenquelle für Feldemissionsdisplays dienen könnten. Zudem konnte durch Kombination von Photolithographie mit der Mizelltechnik die Gruppierung in Pixeln zu je etwa 800 Emittern realisiert werden. Zur Herstellung von Displays ist jedoch eine Übertragung dieser Technik auf großflächige Diamantsubstrate sowie die Integration einer Gate-Elektrode zum schnellen Schalten der Emission vonnöten.

Als weitere Anwendungen der großflächigen Nanostrukturierung mittels mizellar hergestellter Teilchen sind von der Veränderung der Benetzungseigenschaften von Oberflächen [106] über die Verwendung als Entspiegelung [105] bis zur Anwendung als Templat zur Präparation dünner Filme mit hexagonal angeordneten Störungen verschiedene Möglichkeiten denkbar.

Abschließend kann gesagt werden, dass mit der mizellaren Herstellung von geordneten Nanoteilchen eine Methode zur Verfügung steht, die es erlaubt, auf verschiedensten Substraten Nanostrukturen zu erzeugen, die entweder selbst bereits interessante Eigenschaften aufweisen (siehe Kapitel 3 und [60, 108–111]) oder zur Erzeugung von Nanostrukturen mit neuen Funktionalitäten auf Oberflächen benutzt werden können [81, 85, 112]. Darüber hinaus sind mit Sicherheit noch eine Vielzahl interessanter Fragestellungen und Anwendungsmöglichkeiten vorhanden, über die bisher noch gar nicht intensiver nachgedacht wurde, bei denen es sich aber lohnt, ihnen nachzugehen. Somit trifft auch bei der Herstellung von Nanostrukturen mit Hilfe inverser, mit Metallsalz beladener Polymer Mizellen der berühmte Ausspruch von Richard P. Feynman [1] zu:

*„There’s Plenty of Room at the Bottom“*



# Kapitel 6

## Summary

This thesis deals with the preparation and characterization of ordered nanostructures on surfaces. The basis for this preparation-process is a method developed at the University of Ulm to prepare ordered nanoparticles on surfaces by loading reverse polymer-micelles with metal salts as precursors. This micellar technique is a versatile tool which offers the possibility of using different metal salts for different applications. Gold-nanoparticles obtained by this technique were analyzed with respect to their thermal stability and the applicability as a mask to structure the underlying substrate.

One main topic of this work was the preparation of nanoparticles using the micellar technique [30, 32, 107]. Due to inevitable circumstances the block copolymers synthesized at the University of Ulm used for the micellar technique had to be switched to commercially available polymers [26]. In the course of that transfer, a lot of block copolymers with different chain lengths were tested. Simultaneously the preparation of different elemental and alloy nanoparticles of different metal salts were tried out. For the first time, using micellar particles containing an Iron and Platinum alloy, which is a promising candidate for future data storage media, were successfully prepared [108].

The demand for fast and flexible changes of the preparation process as well as the feasibility to transfer nanoparticle-samples *in situ* into different vacuum chambers, the design and assembly of a home-built plasma etcher became indispensable. Besides the continuous improvement of the etcher-design, the optimization of the plasma-process turned out to be the crucial point for the preparation of well-defined nanoparticles on surfaces.

The possibility to prepare well separated nanoparticles with a relatively small size-distribution using reverse polymer micelles was used to examine the thermal stability of gold-nanoparticles. The aim of that work was to determine the size-dependent heat of sublimation by means of thermal desorption spectroscopy. Up to now, only measurements on particles generated by evaporation can be found in the literature. Due to the relatively broad size distribution of these structures and the possibility of changes of the arrangement due to Ostwald-ripening or agglomeration no definite statements on the size-dependency of the evaporation process can be made.

Within this work, it was shown that, no Ostwald-ripening or diffusion of particles occurs, when annealing gold-particles prepared by the micellar technique on sapphire. Nevertheless, the determination of the size-dependency of the heat of sublimation was not possible with the chosen system. It turned out, that due to outgassing of oxygen, an aluminium-rich surface was generated on top of the sapphire substrate. This leads to a strongly bound

thin layer of gold atoms at the interface between the particle and the substrate leading to the measurement of two desorption processes with different activation energies and desorption frequencies. It could be substantiated that, atoms not belonging to the strongly bound layer of a thickness of about 1nm desorb with a heat of sublimation close to the value of the corresponding bulk material. The strongly bound atoms desorb with an activation energy of 354kJ/mol. Thus, it corroborates that, it should be possible to determine the influence of the Laplace pressure on the vapor pressure of small particles by thermal desorption spectroscopy provided, a more appropriate substrate or a particle material that is easier to evaporate are chosen.

As a possible technological application for hexagonally ordered nanoparticles prepared using micelles, their applicability as a mask for structuring underlying substrates were tested. First experiments by T. Herzog [32] already showed that, in principle the structuring of surfaces using nanoparticles was possible. It was found that using nanoparticles on diamond allows the formation of diamond-columns with a height of 10nm [76].

Motivated by these results, an anisotropic etching process was developed that makes the preparation of up to 45nm high diamond tips possible. The characterization by STM and STS as well as measurements in diode configuration showed that, tips made from boron-doped diamond exhibit enhanced field-emission of electrons. It could be shown that exploiting micellar nanoparticles, the formation of uniform field-emitters on a large substrate is possible. These tips could serve as an electron-source in future field-emission displays. The combination of an photolithographic structuring with the micellar technique resulting in pixels each containing about 800 tips was presented as a further step towards the preparation of a field emission display. In future, the transfer of this technique to large-scale diamond samples and the integration of a gate electrode for fast switching of the emission current could be realized in order to build a display based on these nanotips. Besides the presented preparation of field emitters, the large-scale structuring of surfaces using micellar nanoparticles can be used to change the wetting behavior of surfaces [106] or to generate anti-reflection surfaces [105]. The use as a template for inducing hexagonally ordered perturbations on thin films could be a further possible application of the presented technique.

In concise it can be stated that, the micellar approach for the preparation of ordered nanoparticles on surfaces, offers a method to prepare nanostructures that, either themselves have interesting properties (see Chapter 3 and [60, 108–111]) or that can be used to generate nanostructures with new functionality on surfaces [81, 85, 112]. Beyond that, certainly there exists unexplored terrains, that are worth to be explored.

Thus for the preparation of nanostructures using reverse, metal-salt loaded, micelles the famous quote of Richard P. Feynman [1] holds true:

*„There's Plenty of Room at the Bottom“*

# Anhang A

## Herstellung von Nanoteilchen aus verschiedenen Materialien

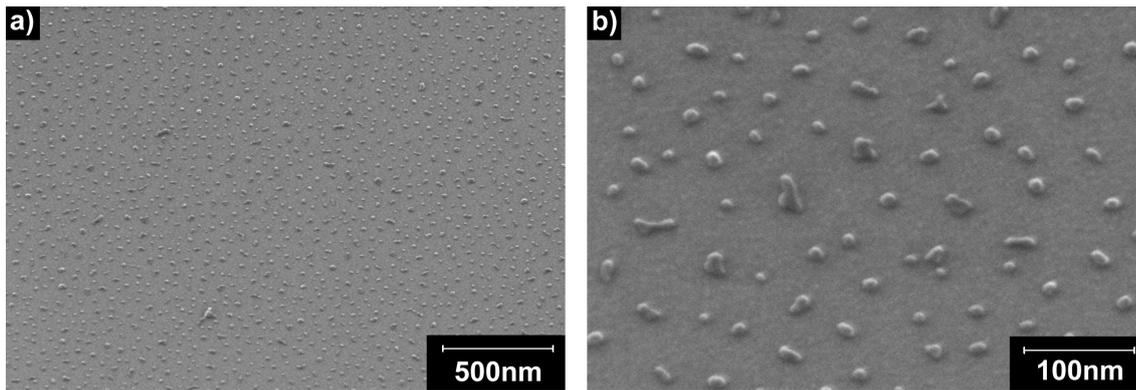
Die bisher in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse an Gold-Nanoteilchen wurden alle unter Verwendung des Goldsalzes  $\text{HAuCl}_4$  erzielt. Da von vielen anderen Elementen ebenfalls Salze erhältlich sind, liegt der Versuch nahe, Nanoteilchen anderer Elemente ebenfalls mittels des mizellaren Ansatzes herzustellen. Erste Ergebnisse hierzu wurden bereits von T. Herzog [32] am Beispiel von Platin, Palladium, Eisen, Nickel und Kobalt präsentiert. Besonders großes Interesse fanden dabei die magnetischen Materialien, insbesondere Kobalt, da sie als mögliche Bausteine für magnetische Datenspeicher mit immer höherer Speicherdichte interessant sind.

Im Zuge der Übertragung des Herstellungsprozesses auf kommerziell erhältliche Polymere wurde in Zusammenarbeit mit A. Ethirajan[29], B. Kern[113], Dr. U. Wiedwald und Prof. Dr. H.-G. Boyen die Verwendung verschiedener anderer Metallsalze zur Teilchenpräparation getestet. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die dabei erzielten Ergebnisse gegeben.

### A.1 Niob

Zur Untersuchung des Verhaltens von Supraleitern in der Größenordnung von wenigen Nanometern wurde versucht, Teilchen aus Niob herzustellen. Erste Ergebnisse, die mit dem Polymer PS[1779]-b-P2VP[524] bei einer Beladung von  $L_{Nb}=0,5$  erzielt wurden, sind in Abbildung A.1 wiedergegeben. Als Metallsalz wurde in diesem Fall  $\text{NbCl}_5$  verwendet. Die Präparation der Teilchen wurde im Sauerstoff-Plasma durchgeführt. Deutlich zu erkennen sind voneinander separierte Cluster, die allerdings keine einheitliche Form besitzen, was unter anderem durch die Oxidation des Niobs erklärt werden kann.

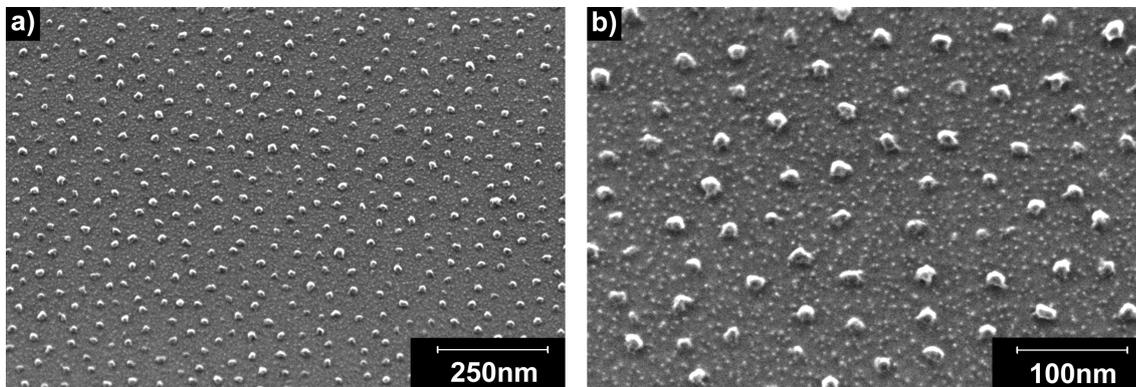
Somit konnte gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich ist, mittels der mizellaren Methode Nanoteilchen aus Niob zu präparieren. Allerdings ist auch deutlich zu erkennen, dass der für Gold optimierte Plasmaschritt bei Niob nicht zu ähnlich guten Ergebnissen führt. Es besteht jedoch Hoffnung, dass nach einer Optimierung des Plasmaprozesses deutlich bessere Ergebnisse erzielbar sind.



**Abbildung A.1:** *Nb-Nanoteilchen auf Silizium. Die Probe ist jeweils um  $35^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen verkippt.[29]*

## A.2 Palladium

Des Weiteren wurde versucht, Nanoteilchen aus Palladium herzustellen, da dieses Material für die Speicherung von Wasserstoff in der Brennstoffzellentechnologie von großem Interesse ist[114, 115]. Für erste Experimente wurde ebenfalls das Polymer PS[1779]-b-P2VP[524] verwendet, die Beladung von  $L_{Pd}=0,5$  wurde in diesem Fall mittels  $Pd(OAc)_2$  durchgeführt. In Abbildung A.2 sind wiederum die ersten Ergebnisse auf Silizium nach Behandlung im Sauerstoffplasma wiedergegeben.



**Abbildung A.2:** *Pd-Nanoteilchen auf Silizium. Die Probe ist jeweils um  $35^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen verkippt.[29]*

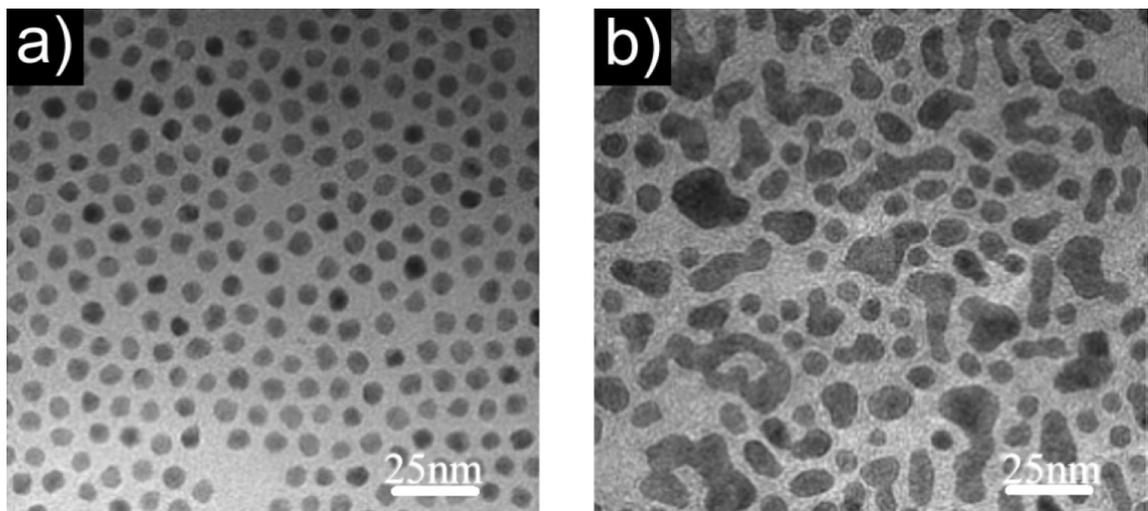
## A.3 Eisen-Platin

Im Bereich der Festplattentechnologie wird intensiv an der Entwicklung neuer Materialien gearbeitet, die es erlauben, das Volumen, in dem ein magnetisches Bit gespeichert wird, immer weiter zu reduzieren, um so eine immer größere Speicherdichte zu erzielen. Einen vielversprechenden Weg hierfür stellt die Verwendung von wohlseparierten, monodispersen Nanoteilchen aus einem Material mit hoher magnetokristalliner Anisotropie dar. Als Material hierfür bietet sich eine Legierung aus Eisen und Platin an. Diese besitzt

neben der kubisch-flächenzentrierten (fcc) eine tetragonal-flächenzentrierte (fct) Phase mit hoher magnetischer Anisotropie. Der Phasenübergang für kleine FePt-Cluster kann durch Anlassen der Probe auf Temperaturen von 500°C - 700°C herbeigeführt werden, wobei die Temperatur von der Größe und der Zusammensetzung abhängt.

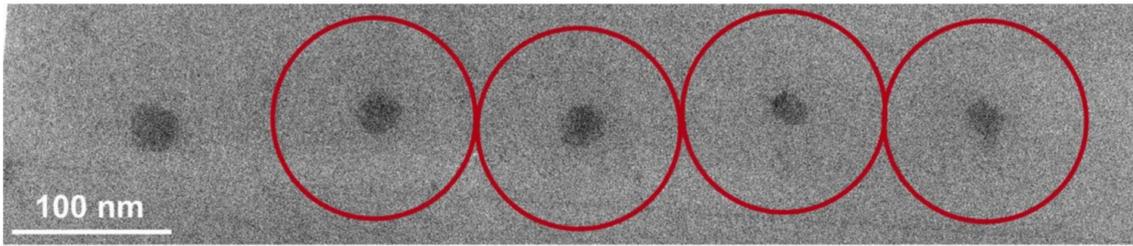
Für die Herstellung von fcc FePt-Teilchen konnte bereits eine zuverlässige Methode entwickelt werden, um nahezu monodisperse Teilchen über größere Bereiche homogen abzuscheiden [20, 22]. Der Nachteil dieser kolloidalen Methode wird beim Versuch, die Teilchen durch Tempern in die fct-Phase zu transformieren, deutlich. Durch die durch die Liganden bedingten relativ kleinen Abstände findet eine Agglomeration der Teilchen statt, wodurch sich deren Größe ändert und zudem die Ordnung verloren geht.

Ein Beispiel für die Agglomeration von FePt-Nanoteilchen aus [116] ist in Abbildung A.3 dargestellt. Die ursprünglich nahezu monodispersen Partikel (a) agglomerieren bei einem Temperschritt von einer Stunde bei 600°C, was zudem zu einem Verlust der regelmäßigen Anordnung führt.



**Abbildung A.3:** Kolloidale FePt-Teilchen vor (a) und nach (b) dem Tempern für eine Stunde bei 600°C [116].

Dadurch motiviert wurde der Versuch unternommen, ebenfalls Teilchen aus einer Eisen-Platin-Legierung mittels der mizellaren Methode herzustellen, da hierbei die Möglichkeit besteht, die Abstände der Teilchen gezielt einzustellen, wodurch eine Agglomeration vermieden werden könnte. Durch sukzessive Zugabe von Platin (Zeise-Salz) und Eisen ( $\text{FeCl}_3$ ) gelingt es, die Mizelllösung mit zwei unterschiedlichen Salzen zu beladen. Dabei stellt sich die Frage, ob sich die beiden Materialien homogen auf die Mizellen verteilen. Um dies zu klären wurde ein Mizellfilm auf einem TEM-Netz deponiert und im Elektronenmikroskop untersucht.

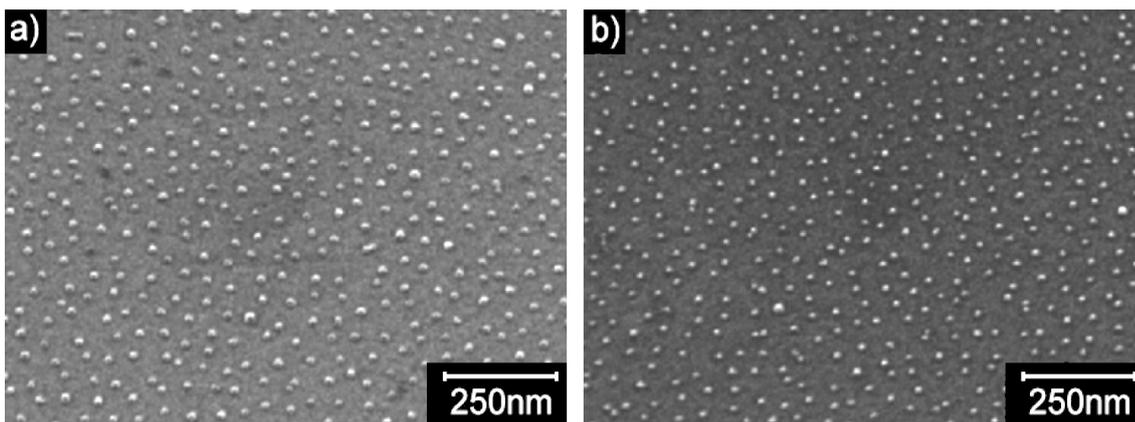


**Abbildung A.4:** TEM-Aufnahme von FePt-Mizellen auf einem TEM-Grid aus Kohlenstoff. Die roten Kreise deuten den Mizelldurchmesser an. Die dunklen Bereiche stellen den beladenen Mizellkern dar.[29]

In der in Abbildung A.4 wiedergegebenen Aufnahme sind deutlich die dunklen Mizellkerne zu erkennen. Die Tatsache, dass innerhalb eines Kerns keine unterschiedlich dunklen Bereiche sichtbar sind, was auf eine inhomogene Verteilung der beiden Salze schließen lassen würde, lässt die Annahme zu, dass sich Eisen- und Platinsalz homogen über den gesamten Kern verteilt haben. Die Polymere der Mizelhülle sind in dieser Aufnahme nicht sichtbar und wurden deshalb durch die roten Kreise angedeutet.

Deponiert man diese Lösung auf Silizium und entfernt das Polymer in einem Sauerstoffplasma, so erhält man FePt-Nanoteilchen mit recht schmaler Größenverteilung, was in Abbildung A.5a) dargestellt ist. Es konnte gezeigt werden, dass sich die nach der Behandlung mit Sauerstoff oxidierten Teilchen durch ein Wasserstoffplasma vollständig reduzieren lassen.

Um eine Phasenumwandlung der Teilchen zu ermöglichen, wurde diese Probe für 30 Minuten bei einer Temperatur von 700°C in einer Wasserstoff-Atmosphäre getempert. Durch den Wasserstoff sollte eine Oxidation während des Heizschrittes vermieden werden. In Teil b) von Abbildung A.5 ist eine REM-Aufnahme der Probe nach dem Tempern wiedergegeben. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich das Teilchenensemble nicht wesentlich verändert hat [113].



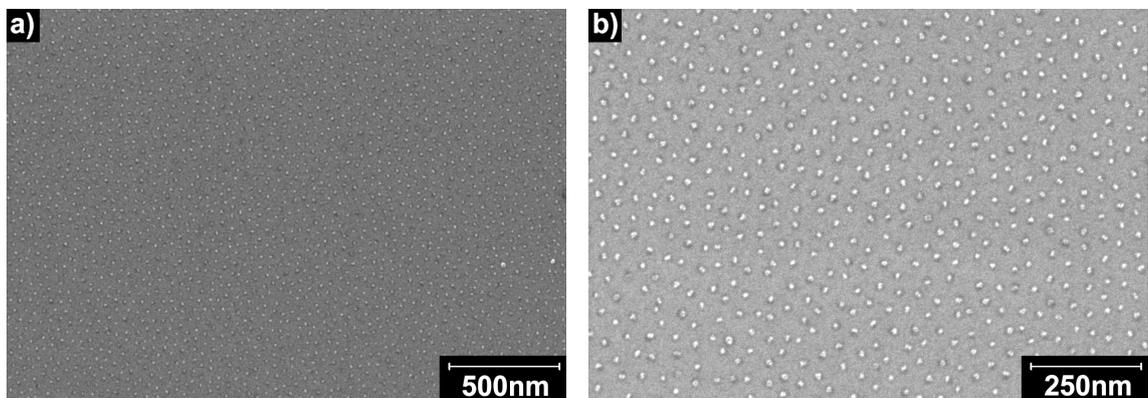
**Abbildung A.5:** REM-Aufnahmen von FePt-Teilchen auf Silizium [113].  
a) Teilchen nach Präparation im Sauerstoffplasma.  
b) Die selbe Probe nach Tempern für 30 Minuten bei 700°C.

Durch Variation der Beladung der einzelnen Salze ist es zudem gelungen, Teilchen mit unterschiedlicher Stöchiometrie herzustellen. Untersuchungen der magnetischen Eigen-

schaften dieser FePt-Legierungsteilchen mittels Röntgenzirkulardichroismus (XMCD) an der Synchrotronstrahlungsquelle BESSY II in Berlin zeigten eine erhöhte magnetische Anisotropie, woraus auf eine stattgefundenen Phasenumwandlung geschlossen werden kann [108].

## A.4 Gold-Platin

Motiviert durch die Erfolge bei der Herstellung von FePt-Nanoteilchen wurde der Versuch unternommen, auf ähnliche Weise AuPt-Partikel zu präparieren. Hierfür wurde eine Lösung des Polymers PS[528]-b-P2VP[177] zunächst mit Zeise-Salz ( $K[PtCl_3C_2H_4]$ ) und anschließend mit Goldsalz beladen, wobei die zugegebenen Salzmengen so gewählt wurden, dass die Hälfte der Metallatome Platin und die andere Hälfte Gold ist. Das Ergebnis der Behandlung eines Mizellfilms dieser Lösung im Sauerstoffplasma bei  $250^\circ\text{C}$  ist in der elektronenmikroskopischen Aufnahme in Abbildung A.6 zu sehen.



**Abbildung A.6:** Gold-Platin-Legierungsteilchen auf Silizium nach Behandlung im Sauerstoffplasma.

Es wird deutlich, dass es mittels der mizellaren Methode ebenfalls möglich ist, Legierungsteilchen aus Gold und Platin herzustellen. Die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung dieser Teilchen mittels XPS ergab eine Stöchiometrie von  $Au_{45}Pt_{55}$ , was im Rahmen der Abwiegegenauigkeit beim Beladen der Lösung sehr gut mit der erwarteten Stöchiometrie von  $Au_{50}Pt_{50}$  übereinstimmt. Diese Teilchen sollen hinsichtlich ihrer katalytischen Eigenschaften [117, 118] untersucht werden.



# Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman. *There's Plenty of Room at the Bottom*. Vortrag am 29. Dezember 1959 auf der Jahrestagung der American Physical Society, <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [2] Internetseite der Financial Times Deutschland: <http://www.ftd.de>.
- [3] J. Emsley. *Die Elemente*. Walter de Gruyter, Berlin, 2. Aufl. (1994).
- [4] P. Buffat und J.-P. Borel. *Size effect on the melting temperature of gold particles*. *Physical Review A* **13** (6), 2287–2298 (1976).
- [5] M. Frank und M. Bäumer. *From atoms to crystallites: adsorption on oxide-supported metal particles*. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2** (17), 3723–3737 (2000).
- [6] I. Beszeda, E. G. Gontier-Moya und A. W. Imre. *Surface Ostwald-ripening and evaporation of gold beaded films on sapphire*. *Applied Physics A* **81** (4), 673–677 (2005).
- [7] C. R. Henry. *Surface studies of supported model catalysts*. *Surface Science Reports* **31**, 231–325 (1998).
- [8] G. Pacchioni. *Metal Nanoclusters on Oxide Surfaces*. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* **5**, 399–409 (2004).
- [9] M.-C. Daniel und D. Astruc. *Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications towards Biology, Catalysis, and Nanotechnology*. *Chemical Reviews* **104** (1), 293–346 (2004).
- [10] C. Binns. *Nanoclusters deposited on surfaces*. *Surface Science Reports* **44**, 1–49 (2001).
- [11] H.-J. Freund. *Clusters and islands on oxides: from catalysis via electronics and magnetism to optics*. *Surface Science* **500**, 271–299 (2002).
- [12] C. C. Chusuei, X. Lai, K. Luo und D. W. Goodman. *Modeling heterogeneous catalysis: metal clusters on planar oxide supports*. *Topics in Catalysis* **14** (1-4), 71–83 (2001).
- [13] W. T. Wallace, B. K. Min und D. W. Goodman. *The nucleation, growth and stability of oxide-supported metal clusters*. *Topics in Catalysis* **34** (1-4), 17–30 (2005).

- [14] U. Heiz, F. Vanolli, L. Trento und W.-D. Schneider. *Chemical reactivity of size-selected supported clusters: An experimental setup*. Review of Scientific Instruments **68** (5), 1986–1994 (1997).
- [15] I. M. Goldby, B. von Issendorff, L. Kuipers und R. E. Palmer. *Gas condensation source for production and deposition of size-selected metal clusters*. Review of Scientific Instruments **68** (9), 3327–3334 (1997).
- [16] K. Fauth, N. Schneider, M. Heßler und G. Schütz. *Photoelectron spectroscopy on Pt atoms and clusters deposited on C(0001)*. The European Physical Journal D **29** (1), 57–61 (2004).
- [17] S. Fedrigo, W. Harbich und J. Buttet. *Soft Landing and fragmentation of small clusters deposited in noble-gas films*. Physical Review B **58** (11), 7428–7433 (1998).
- [18] M. Faraday. *Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light*. Transactions of the Royal Society of London **147**, 145–181 (1857).
- [19] G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandrmann, S. Meyer, G. H. M. Calis und J. W. A. van der Velden. *Au<sub>55</sub>[P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]<sub>12</sub>Cl<sub>6</sub> - ein Goldcluster ungewöhnlicher Größe*. Chemische Berichte **114** (11), 3634–3642 (1981).
- [20] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks und A. Moser. *Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices*. Science **287** (5460), 1989–1992 (2000).
- [21] G. Schmid und B. Corain. *Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities*. European Journal of Inorganic Chemistry **2003** (17), 3081–3098 (2003).
- [22] S. Sun, S. Anders, T. Thomson, J. Baglin, M. Toney, H. Hamann, C. Murray und B. Terris. *Controlled Synthesis and Assembly of FePt Nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B **107** (23), 5419–5425 (2003).
- [23] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier und P. Oelhafen. *Oxidation-resistant Gold-55 clusters*. Science **297** (5586), 1533–1536 (2002).
- [24] H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, K. Fauth, M. Heßler, G. Schütz, B. Stahl, N. S. Gajbhiye, J. Ellrich, H. Hahn, F. Banhart, M. Büttner, M. G. Garnier und P. Oelhafen. *Electronic and Magnetic Properties of Ligand-Free FePt Nanoparticles*. Advanced Materials **17** (5), 574–578 (2005).
- [25] S. Mößmer. *Size Control of Metallic Nanoparticles and Surface Patterning by Self-Assembly of Diblock Copolymers*. Dissertation, Universität Ulm (1999).
- [26] Polymer Source; 771 Lajoie; Montreal, Quebec ;Canada H9P 1G7; <http://www.polymersource.com/>.

- [27] Z. Gao und A. Eisenberg. *A Model of Micellization for Block Copolymers in Solution*. *Macromolecules* **26** (26), 7353 (1993).
- [28] K. V. Sarathy, G. U. Kulkarni und C. N. R. Rao. *A novel method of preparing thiol-derivatised nanoparticles of gold, platinum and silver forming superstructures*. *Chemical Communications* S. 537 (1997).
- [29] A. Ethirajan. *Preparation and characterization of ordered arrays of elemental and alloy nanoparticles using a micellar approach*. Masterarbeit, Universität Ulm (2004).
- [30] G. Kästle, H.-G. Boyen, F. Weigl, G. Lengl, T. Herzog, P. Ziemann, S. Riethmüller, O. Mayer, C. Hartmann, J. P. Spatz, M. Möller, M. Ozawa, F. Banhart, M. G. Garnier und P. Oelhafen. *Micellar Nanoreactors - Preparation and Characterization of Hexagonally Ordered Arrays of Metallic Nanodots*. *Advanced Functional Materials* **13** (11), 853–861 (2003).
- [31] A. A. Darhuber, S. M. Troian, J. M. Davis und S. M. Miller. *Selective dip-coating of chemically micropatterned surfaces*. *Journal of Applied Physics* **88** (9), 5119–5126 (2000).
- [32] T. Herzog. *Untersuchungen zum Verhalten selbstorganisierter metallischer Nanoteilchen*. Dissertation, Universität Ulm (1999).
- [33] J. Bansmann, S. Kielbassa, H. Hoster, F. Weigl, H.-G. Boyen, U. Wiedwald, P. Ziemann, R. J. Behm und M. Möller. *Controlling the inter-particle spacing of Au-salt loaded micelles and Au nanoparticles on flat surfaces*. *Langmuir* (zur Veröffentlichung eingereicht).
- [34] IPCS - International Programme on Chemical Safety, <http://www.ilo.org>. *Sicherheitsdatenblatt Polystyrol* (2003).
- [35] U. Rafique, M. Mazhar, S. Ali und F. A. Khwaja. *Analytical and electrical studies on poly(2-vinylpyridine) and its metal complexes*. *Synthetic Metals* **78**, 73–77 (1996).
- [36] G. Padeletti und P. Fermo. *How the masters in Umbria, Italy, generated and used nanoparticles in art fabrication during the Renaissance period*. *Applied Physics A* **76**, 515–525 (2003).
- [37] K. Fukushima, G. H. Takaoka, J. Matsuo und I. Yamada. *Effects on CO Oxidation Activity of Nano-Scale Au Islands and TiO<sub>2</sub> Support Prepared by the Ionized Cluster Beam Method*. *Japanese Journal of Applied Physics* **36** (2), 813–818 (1997).
- [38] R. S. Berry, J. Jellinek und G. Natanson. *Melting of clusters and melting*. *Physical Review A* **30** (2), 919–931 (1984).
- [39] T. Castro, R. Reifengerger, E. Choi und R. P. Andres. *Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters*. *Physical Review B* **42** (13), 8548–8556 (1990).

- [40] T. Bachels, H.-J. Güntherodt und R. Schäfer. *Melting of isolated tin Nanoparticles*. Physical Review Letters **85** (6), 1250–1253 (2000).
- [41] C. Xu, S. Oh, G. Liu, D. Y. Kim und D. W. Goodman. *Characterization of metal clusters (Pd and Au) supported on various metal oxide surfaces (MgO and TiO<sub>2</sub>)*. Journal of Vacuum Science and Technology A **15** (3), 1261–1268 (1997).
- [42] K. Luo, D. Y. Kim und D. W. Goodman. *The nucleation and growth of gold on silica*. Journal of Molecular Catalysis A **167**, 191–198 (2001).
- [43] C. T. Campbell. *Ultrathin metal Films and particles on oxide surfaces: structural, electronic and chemisorptive properties*. Surface Science Reports **27**, 1–111 (1997).
- [44] *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 66. Aufl. (1985).
- [45] L. R. Apker. *Surface Phenomena Useful in Vacuum Technique*. Industrial and Engineering Chemistry **40** (5), 846–847 (1948).
- [46] P. A. Redhead. *Thermal Desorption of Gases*. Vacuum **12** (4), 203–211 (1962).
- [47] D. A. King. *Thermal desorption from metal surfaces: A review*. Surface Science **47** (1), 384–402 (1975).
- [48] D. Edwards. *Peak widths of elementary first and second order desorption transients*. Surface Science **54** (1), 1–5 (1976).
- [49] E. Habenschaden und J. Küppers. *Evaluation of flash desorption spectra*. Surface Science **138**, L147–L150 (1984).
- [50] A. M. de Jong und J. W. Niemantsverdriet. *Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures*. Surface Science **233** (3), 355–365 (1990).
- [51] D. H. Parker, M. E. Jones und B. E. Koel. *Determination of the reaction order and activation energy for desorption kinetics using TPD spectra: Application to D<sub>2</sub> Desorption from Ag(111)*. Surface Science **233** (1-2), 65–74 (1990).
- [52] V. J. García, J. M. Briceño-Valero und A. E. Mora. *Temperature programmed desorption: experimental aspect*. Surface Science **341** (1-2), 196–201 (1995).
- [53] M. Knudsen. *Die Molekularströmung der Gase durch Öffnungen und die Effusion*. Annalen der Physik **333** (5), 999–1016 (1909).
- [54] F. R. Bichowsky und C. W. Wilson. *A Study of Gaseous Effusion at High Temperatures*. Physical Review **33**, 851–859 (1929).
- [55] M. Yoshimoto, T. Maeda, T. Ohnishi, H. Koinuma, O. Ishiyama, M. Shinohara, M. Kubo, R. Miura und A. Miyamoto. *Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication*. Applied Physics Letters **67** (18), 2615–2617 (1995).

- [56] R. Notz. *Aufbau und Test einer Ultrahochvakuumanlage zur thermischen Desorptionsanalyse von Hochtemperatur-Supraleitern*. Diplomarbeit, Universität Ulm (1997).
- [57] C. Dietrich. *Rastertunnelmikroskopische Charakterisierung von Tunnelkontakten zur Herstellung Coulomb-blockierter Systeme bei Raumtemperatur*. Dissertation, Universität Ulm (2006).
- [58] R. E. Honig und D. A. Kramer. *Vapor pressure data for the solid and liquid elements*. RCA Review **30** (2), 285–305 (1969).
- [59] E. Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*. Springer, Berlin, 3. Aufl. (1967).
- [60] S. Kielbassa, A. Häbich, J. Schnaidt, J. Bansmann, F. Weigl, H.-G. Boyen, P. Ziemann und R. J. Behm. *On the morphology and stability of Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(110) prepared from micelle-stabilized precursors*. Langmuir **22** (18), 7873–7880 (2006).
- [61] R. Chen. *Evaluation of parameters from thermal desorption spectra – methods borrowed from the analysis of thermoluminescence*. Surface Science **400**, 258–265 (1998).
- [62] J. W. Niemantsverdriet, P. Dolle, K. Markert und K. Wandelt. *Thermal desorption of strained monoatomic Ag and Au layers from Ru(001)*. Journal of Vacuum Science and Technology A **5** (4), 875–878 (1987).
- [63] J. B. Miller, H. R. Siddiqui, S. M. Gates, J. N. Russel, J. T. Yates, J. C. Tully und M. J. Cardillo. *Extraction of kinetic parameters in temperature programmed desorption: A comparison of methods*. Journal of Chemical Physics **87** (11), 6725–6732 (1987).
- [64] J. W. Niemantsverdriet und K. Wandelt. *The compensation effect in thermal desorption of adsorbate systems with lateral interactions*. Journal of Vacuum Science and Technology A **6** (3), 757–761 (1988).
- [65] G. Kästle. *Electron Transport in Nanomodulated, Epitaxial Gold Films*. Dissertation, Universität Ulm (2003).
- [66] I. Beszeda, T. Kocsis, G. Imreh, F. Weigl, H.-G. Boyen, P. Ziemann und D. L. Beke. *Behaviour of discontinuous gold films on SrTiO<sub>3</sub> substrates under annealing*. Applied Surface Science **253**, 11601164 (2006).
- [67] K. Blankenbach. *Multimedia-Displays - von der Physik zur Technik*. Physikalische Blätter **55** (5), 33–38 (1999).
- [68] M. W. Geis, J. C. Twichell und T. M. Lyszczarz. *Diamond emitters fabrication and theory*. Journal of Vacuum Science and Technology B **14** (3), 2060–2067 (1996).
- [69] W. J. Zhang, W. K. Wong, X. M. Meng, C. Y. Chan, I. Bello, Y. Lifshitz und S. T. Lee. *Structuring nanodiamond cone arrays for improved field emission*. Applied Physics Letters **83** (16), 3365–3367 (2003).

- [70] Y. Ando, Y. Nishibayashi, H. Furuta, K. Kobashi, T. Hirao und K. Oura. *Spiky diamond field emitters*. *Diamond and Related Materials* **12** (10-11), 1681–1684 (2003).
- [71] Z. L. Wang, Q. Luo, J. J. Li, Q. Wang, P. Xu, Z. Cui und C. Z. Gu. *The high aspect ratio conical diamond tips arrays and their field emission properties*. *Diamond and Related Materials* **15**, 631–634 (2006).
- [72] W. P. Kang, J. L. Davidson, A. Wisitsora-at, D. V. Kerns und S. Kerns. *Recent development of diamond microtip field emitter cathodes and devices*. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **19** (3), 936–941 (2001).
- [73] J. R. Hird und J. E. Field. *Diamond polishing*. *Proceedings of the Royal Society A* **460** (2052), 3547–3568 (2004).
- [74] J. Kühnle und O. Weis. *Mechanochemical superpolishing of diamond using  $\text{NaNO}_3$  or  $\text{KNO}_3$  as oxidizing agents*. *Surface Science* **340** (1-2), 16–22 (1995).
- [75] J. Kühnle. *Charakterisierung und Präparation von Diamantoberflächen*. Diplomarbeit, Universität Ulm (1994).
- [76] B. Koslowski, S. Strobel, T. Herzog, B. Heinz, H.-G. Boyen, R. Notz, P. Ziemann, J. P. Spatz und M. Möller. *Fabrication of Regularly Arranged Nanocolumns on Diamond(100) Using Micellar Masks*. *Journal of Applied Physics* **87** (10), 7533–7538 (2000).
- [77] Y. Ando, Y. Nishibayashi, K. Kobashi, T. Hirao und K. Oura. *Smooth and high-rate reactive ion etching of diamond*. *Diamond and Related Materials* **11**, 824–827 (2002).
- [78] P. W. Leech, G. K. Reeves und A. Holland. *Reactive ion etching of diamond in  $\text{CF}_4$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$  and Ar-based mixtures*. *Journal of Materials Science* **36**, 3453–3459 (2001).
- [79] R. Otterbach und U. Hilleringmann. *High rate CVD-diamond etching for high temperature pressure sensor applications*. *Proceeding of the 29th European Solid-State Device Research Conference* **1**, 320–323 (1999).
- [80] R. Otterbach und U. Hilleringmann. *Reactive ion etching of CVD-diamond for piezoresistive pressure sensors*. *Diamond and Related Materials* **11** (3-6), 841–844 (2002).
- [81] S. Fricker. *Nanolithographische Strukturierung durch RIE- und ICP-Plasmaätzen mit Hilfe unkonventioneller und konventioneller Masken*. Diplomarbeit, Universität Ulm (2003).
- [82] D. Carnahan, M. Reed, Z. Ren und K. Kempa. *Field emission from arrays of carbon nanotubes*. [www.nano-lab.com](http://www.nano-lab.com) .
- [83] J. Robertson. *Mechanism of Field Emission from Carbon Systems*. *IEICE Trans. Electron.* **E86-C** (5), 787–796 (2003).

- [84] H. O. Pursche. *Elektrische Charakterisierung nanostrukturierter Diamantfeldemitter*. Diplomarbeit, Universität Ulm (2003).
- [85] F. Weigl, S. Fricker, H.-G. Boyen, C. Dietrich, B. Koslowski, A. Plettl, O. Pursche, P. Ziemann, P. Walther, C. Hartmann, M. Ott und M. Möller. *From Self-Organized Masks to Nanotips: A New Concept for the Preparation of Densely Packed Arrays of Diamond Field Emitters*. *Diamond and Related Materials* **15** (10), 1689–1694 (2006).
- [86] M. Hietschold und C. Hamann. *Raster-Tunnel-Mikroskopie*. Akademie Verlag (1991).
- [87] C. Bandis und B. B. Pate. *Simultaneous field emission and photoemission from diamond*. *Applied Physics Letters* **69** (3), 366–368 (1996).
- [88] R. Stratton. *Theory of Field Emission from Semiconductors*. *Physical Review* **125** (1), 67–82 (1962).
- [89] A. Göhl. *Feldinduzierte Elektronenemission von Diamantschichten und Kohlenstoff-Nanostrukturen*. Dissertation, Universität Wuppertal (2000).
- [90] K. L. Jensen. *Electron emission theory and its application: Fowler-Nordheim equation and beyond*. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **21** (4), 1528–1544 (2003).
- [91] S. Evans. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, S. 181. Academic Press, London (1992).
- [92] O. Groening, O. M. Küttel, P. Gröning und L. Schlapbach. *Field emission properties of nanocrystalline chemically vapor deposited-diamond films*. *Journal of Vacuum Science and Technology B* **17** (5), 1970–1986 (1999).
- [93] A. V. Karabutov, V. G. Ralchanko, I. I. Vlasov, R. A. Khmel'nitsky, M. A. Negodaev, V. P. Varnin und I. G. Teremetskaya. *Surface engineering of diamond tips for improved field electron emission*. *Diamond and Related Materials* **10**, 2178–2183 (2001).
- [94] J. L. Davidson, W. P. Kang und A. Wisitoro-At. *Diamond field emission devices*. *Diamond and Related Materials* **12**, 429–433 (2003).
- [95] V. Semet, V. T. Binh, P. Vincent, D. Guillot, K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, P. Legegneux und D. Pribat. *Field electron emission from individual carbon nanotubes of a vertically aligned array*. *Applied Physics Letters* **81** (2), 343–345 (2002).
- [96] J.-M. Bonard, C. Klinke, K. A. Dean und B. F. Coll. *Degradation and failure of carbon nanotube field emitters*. *Physical Review B* **67** (11), 115406 (2003).
- [97] W. J. Yu, Y. S. Cho, G. S. Choi und D. Kim. *Patterned carbon nanotube field emitter using the regular array of an anodic aluminium oxide template*. *Nanotechnology* **16**, S291–S295 (2005).

- [98] J.-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli und L.-O. Nilsson. *Field emission from carbon nanotubes: the first five years*. Solid-State Electronics **45**, 893–914 (2001).
- [99] W. Eidelloth und R. L. Sandstrom. *Wet etching of gold films compatible with high  $T_C$  superconducting thin films*. Applied Physics Letters **59** (13), 1632–1634 (1991).
- [100] A. A. Talin, K. A. Dean und J. E. Jaskie. *Field emission displays: a critical review*. Solid-State Electronics **45**, 963–976 (2001).
- [101] F. Lacher, C. Wild, D. Behr und P. Koidl. *Electron field emission from thin fine-grained CVD diamond films*. Diamond and Related Materials **6** (9), 1111–1116 (1997).
- [102] A. V. Karabutov, V. D. Frolov, S. M. Pimenov und V. I. Konov. *Grain boundary field electron emission from CVD diamond films*. Diamond and Related Materials **8** (2-5), 763–767 (1999).
- [103] Die nanokristallinen Diamantfilme wurden von Dr.-Ing. Kai Brühne, Institut für Mikro- und Nanomaterialien der Universität Ulm, zur Verfügung gestellt.
- [104] M. Oettinger und J. Eisenmenger. Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [105] A. Kaless, U. Schulz, P. Munzert und N. Kaiser. *NANO-motheye antireflection pattern by plasma treatment of polymers*. Surface and Coatings Technology **200**, 58–61 (2005).
- [106] T. N. Krupenkin, J. A. Taylor, T. M. Schneider und S. Yang. *From Rolling Ball to Complete Wetting: The Dynamic Tuning of Liquids on Nanostructured Surfaces*. Langmuir **20**, 3824–3827 (2004).
- [107] J. P. Spatz, S. Mössmer, C. Hartmann, M. Möller, T. Herzog, M. Krieger, H.-G. Boyen, P. Ziemann und B. Kabius. *Ordered Deposition of Inorganic Clusters from Micellar Block Copolymer Films*. Langmuir **16**, 407–415 (2000).
- [108] A. Ethirajan, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, R. J. Behm, A. Romanyuk, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek und U. Kaiser. *A Micellar Approach to Magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage Media: Extending the Limits of Current Colloidal Methods*. Advanced Materials **19**, 406410 (2007).
- [109] B. Koslowski, C. Dietrich, F. Weigl und P. Ziemann. *Dynamic charging at room temperature of Au nanoparticles prepared by a micellar technique*. Physical Review B **75**, 085407 (2007).
- [110] H.-G. Boyen, A. Ethirajan, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, M. Büttner und P. Oelhafen. *Alloy formation of supported Gold nanoparticles at their transition from clusters to solids: Does size matter?* Physical Review Letters **94**, 016804 (2005).

- [111] H.-G. Boyen, G. Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Ziemann, O. Mayer, C. Jerome, M. Möller, J. P. Spatz, M. G. Garnier und P. Oelhafen. *A micellar route to ordered arrays of magnetic nanoparticles - from size-selected pure cobalt dots to cobalt-cobaltoxide core-shell systems*. *Advanced Functional Materials* **13**, 359–364 (2003).
- [112] A. Manzke. *Nanostrukturierung durch reaktives Ionen-Ätzen mit Fluorgasen unter Verwendung von Nanoteilchen-Masken*. Diplomarbeit, Universität Ulm (2006).
- [113] B. Kern. *Mizellare Herstellung und Charakterisierung von magnetischen Nanopartikeln*. Diplomarbeit, Universität Ulm (2006).
- [114] D. G. Westlake, C. B. Satterthwaite und J. H. Weaver. *Hydrogen in Metals*. *Physics Today* **31** (11), 32–39 (1978).
- [115] K. Christmann. *Interaction of hydrogen with solid surfaces*. *Surface Science Reports* **9** (1-3), 1–163 (1988).
- [116] Z. R. Dai, S. Sun und Z. L. Wang. *Phase Transformation, Coalescence, and Twinning of Monodisperse FePt Nanocrystals*. *Nano Letters* **1** (8), 443–447 (2001).
- [117] J. Luo, P. N. Njoki, Y. Lin, D. Mott, L. Wang und C.-J. Zhong. *Characterization of Carbon-Supported AuPt Nanoparticles for Electrocatalytic Methanol Oxidation Reaction*. *Langmuir* **22** (6), 2892–2898 (2006).
- [118] M. M. Maye, N. N. Kariuki, J. Luo, L. Han, P. Njiki, L. Wang, Y. Lin, H. R. Naslund und C.-J. Zhong. *Electrocatalytic Reduction of Oxygen: Gold and Gold-Platinum Nanoparticle Catalysts Prepared by Two-Phase Protocol*. *Gold Bulletin* **37** (3-4), 217–223 (2004).



# Liste der Veröffentlichungen

1. **H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen**  
*Chemically induced metal-to-insulator transition in Au55 clusters: effect of stabilizing ligands on the electronic properties of nanoparticles*  
Physical Review Letters 87, 276401-276404 (2001).
2. **G. Kästle, H.-G. Boyen, B. Koslowski, A. Plettl, F. Weigl, P. Ziemann**  
*Growth of thin, flat, epitaxial (111) oriented gold films on c-cut sapphire*  
Surface Science 498, 168-174 (2002).
3. **H.-G. Boyen, T. Herzog, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, J. P. Spatz, M. Möller, R. Wahrenberg, M. G. Garnier, P. Oelhafen**  
*X-ray photoelectron spectroscopy study on gold nanoparticles supported on diamond*  
Physical Review B 65, 75412-75416 (2002).
4. **H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen**  
*Oxidation-resistant Gold-55 clusters*  
Science 297, 1533-1536 (2002).
5. **G. Kästle, H.-G. Boyen, F. Weigl, P. Ziemann, S. Riethmüller, C. Hartmann, J. P. Spatz, M. Möller, M. G. Garnier, P. Oelhafen**  
*The selforganization of metal loaded micelles - an approach to prepare ordered arrays of metallic nanoislands*  
Phase Transitions 76, 307-313 (2003).
6. **H.-G. Boyen, G. Kästle, K. Zürn, T. Herzog, F. Weigl, P. Ziemann, O. Mayer, Ch. Jerome, M. Möller, J. P. Spatz, M. G. Garnier, P. Oelhafen**  
*A micellar route to ordered arrays of magnetic nanoparticles - from size-selected pure cobalt dots to cobalt-cobaltoxide core-shell systems*  
Advanced Functional Materials 13, 359-364 (2003).

7. **G. Kästle, H.-G. Boyen, F. Weigl, G. Lengl, T. Herzog, P. Ziemann, S. Riethmüller, O. Mayer, C. Hartmann, J.P. Spatz, M. Möller, M. Ozawa, F. Banhart, M.G. Garnier, P. Oelhafen**  
*Micellar nanoreactors - preparation and characterization of hexagonally ordered arrays of metallic nanodots*  
Advanced Functional Materials 13, 853-861 (2003).
8. **H.-G. Boyen, A. Ethirajan, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, G. Schmid, M. G. Garnier, M. Büttner, P. Oelhafen**  
*Alloy formation of supported Gold nanoparticles at their transition from clusters to solids: Does size matter?*  
Physical Review Letters 94, 016804 (2005).
9. **H.-G. Boyen, G. Kästle, F. Weigl, P. Ziemann, K. Fauth, M. Heßler, G. Schütz, B. Stahl, N. S. Gajbhiye, J. Ellrich, H. Hahn, F. Banhart, M. Büttner, M. G. Garnier, P. Oelhafen**  
*Electronic and Magnetic Properties of Ligand-Free FePt Nanoparticles*  
Advanced Materials 17, 574-578 (2005).
10. **G. L. Katona, Z. Erdelyi, D. L. Beke, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, P. Ziemann**  
*Experimental evidence for a nonparabolic interface shift on the nanoscale during the dissolution of Ni into bulk Au(111)*  
Physical Review B 71, 115432 (2005).
11. **G. L. Katona, Z. Erdelyi, Ch. Dietrich, F. Weigl, H.-G. Boyen, B. Koslowski, P. Ziemann, D. L. Beke**  
*Non-parabolic shift of phase boundaries on nanoscale in binary systems with restricted solubility: theory and experiment*  
Defect and Diffusion Forum, Vols. 237-240, 1216-1221 (2005)
12. **U. Wiedwald, K. Fauth, M. Heßler, H.-G. Boyen, F. Weigl, M. Hilgendorff, M. Giersig, G. Schütz, P. Ziemann, and M. Farle**  
*From Colloidal Co/CoO Core/Shell Nanoparticles to Arrays of Metallic Nanomagnets: Surface Modification and Magnetic Properties*  
ChemPhysChem, 6, 2522-2526 (2005).
13. **Ch. Dietrich, B. Koslowski, F. Weigl, and P. Ziemann**  
*Preparation of arrays of metallic nanoparticles exhibiting coulomb blockade at room temperature: an approach based on the self-organization of metal-loaded diblock-copolymers*  
Surface and Interface Analysis 38, 1034 - 1038 (2006).
14. **S. Kielbassa, A. Häbich, J. Schnaidt, J. Bansmann, F. Weigl, H.-G. Boyen, P. Ziemann, and R. J. Behm**  
*On the morphology and stability of Au nanoparticles on TiO<sub>2</sub>(110) prepared from micelle-stabilized precursors*  
Langmuir 22, 7873 - 7880 (2006).

15. **F. Weigl, S. Fricker, H.-G. Boyen, Ch. Dietrich, B. Koslowski, A. Plettl, O. Pursche, P. Ziemann, P. Walther, Ch. Hartmann, M. Ott, M. Möller**  
*From Self-Organized Masks to Nanotips: A New Concept for the Preparation of Densely Packed Arrays of Diamond Field Emitters*  
Diamond and Related Materials, 15, 1689 - 1694 (2006).
16. **I. Beszeda, T. Kocsis, G. Imreh, F. Weigl, H.-G. Boyen, P. Ziemann, and D. L. Beke**  
*Behaviour of discontinuous gold films on SrTiO<sub>3</sub> substrates under annealing*  
Applied Surface Science 253, 1160 (2006).
17. **A. Ethirajan, U. Wiedwald, H.-G. Boyen, B. Kern, L. Han, A. Klimmer, F. Weigl, G. Kästle, P. Ziemann, K. Fauth, J. Cai, R. J. Behm, A. Romanyuk, P. Oelhafen, P. Walther, J. Biskupek, and U. Kaiser**  
*A Micellar Approach to Magnetic Ultrahigh-Density Data-Storage Media: Extending the Limits of Current Colloidal Methods*  
Advanced Materials 19, 406410 (2007).
18. **B. Koslowski, Ch. Dietrich, F. Weigl, and P. Ziemann**  
*Dynamic charging at room temperature of Au nanoparticles prepared by a micellar technique*  
Physical Review B 75, 085407 (2007).
19. **J. Bansmann, S. Kielbassa, H. Hoster, F. Weigl, H.-G. Boyen, U. Wiedwald, P. Ziemann, R. J. Behm and M. Möller**  
*Controlling the inter-particle spacing of Au-salt loaded micelles and Au nanoparticles on flat surfaces*  
Langmuir (zur Veröffentlichung angenommen)



# Danksagung

Im Zuge einer Promotion ist in den verschiedensten Situationen die Unterstützung durch so manchen Kollegen nötig, es ergeben sich viele interessante Diskussionen, Kooperationen und Kontakte und man schließt so manche Freundschaft.

All den netten Menschen, die mich auf meinem Weg zu dieser Dissertation unterstützt haben, sei an dieser Stelle aufs Herzlichste gedankt!

- Bei Herrn Prof. Dr. Paul Ziemann möchte ich mich ganz herzlich für die interessante Aufgabenstellung, das rege Interesse am Fortgang meiner Projekte sowie die vielen hilfreichen Diskussionen bedanken. Er gab auch nie die Hoffnung auf, dass ich es schaffen werde, den Nanoteilchen doch noch die Geheimnisse der thermischen Stabilität entlocken zu können. Großer Dank auch für die Möglichkeit, während des Forschungsaufenthalts in Debrecen neue Erfahrungen und Eindrücke zu sammeln.
- Herrn Prof. Dr. Rolf-Jürgen Behm gilt mein Dank für die Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens sowie für die interessante Zusammenarbeit im Bereich der katalytischen Eigenschaften kleiner Teilchen.
- Ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Hans-Gerd Boyen für die Betreuung meiner Arbeiten, die Unterstützung bei allen Problemen, die Motivation nach so mancher missglückter TDS-Messung sowie die vielen interessanten Diskussionen.
- Besonderer Dank gilt auch Dr. Gerd Kästle für seine stete Bereitschaft, über glückte und missglückte Experimente zu diskutieren, für seine vielen hilfreichen Ratschläge und Anregungen sowie für die Hilfe bei so manchem Problem. Auch für die vielen Unternehmungen außerhalb der Physik ein großes Danke!
- Mein herzlicher Dank gebührt Anitha Ethirajan für die gemeinsam gemeisterte Optimierungsarbeit bei der Herstellung der Nanoteilchen aus eigenen Mizelllösungen und der „Erkundung“ der Spielwiese der kommerziell erhältlichen Polymere. Außerdem möchte ich ihr für die vielen Versuche mit unterschiedlichsten Metallsalzen sowie die interessanten Einblicke in die Welt der Polymerchemie danken, die mir während ihrer Masterarbeit gewährt wurden.
- Bei Dr. Alfred Plettl, Sabrina Brieger, Sebastian Fricker, Christian Pfahler und Achim Manzke möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit und die Hilfe im Reinraum sowie die gemeinsame Lösung der Probleme beim RIE und der Strukturierung von Oberflächen bedanken.

- Außerdem möchte ich mich bei Dr. Ulf Wiedwald, Birgit Kern und Luyang Han für die gemeinsamen Arbeiten an den magnetischen Nanoteilchen sowie für das angenehme Klima im gemeinsamen Büro und die vielen interessanten Diskussionen bedanken. Mögen Euch die Mizelllösungen nie ausgehen!
- PD Dr. Berndt Koslowski, Anna Tschetschetkin und Dr. Christof Dietrich gilt mein Dank für die gemeinsam gelösten Probleme am UHV-Cluster sowie zusammen mit Oliver Pursche für die Unterstützung bei den Arbeiten mit den Diamantsubstraten und die Durchführung der STM/STS-Messungen.
- Herrn Prof. Dr. Paul Walther gilt mein Dank für die Bereitstellung „seines“ Hitachi S5200 HR-SEM. In oft stundenlangen Messzeiten konnte ich mit diesem Wundergerät den verschiedenen Nanostrukturen so manches Geheimnis entlocken.
- Mein Dank gilt auch Dr. Joachim Bansmann und Stefan Kielbassa aus dem Institut für Oberflächenchemie und Katalyse für die erfolgreiche Zusammenarbeit bei den Experimenten auf Titandioxid.
- Herrn Prof. Dr. Dezső Beke, Dr. Zoltán Erdélyi, Dr. Imre Beszeda und Gábor Katona sowie den übrigen Mitgliedern der Abteilung Festkörperphysik der Universität Debrecen möchte ich für die herzliche Aufnahme in ihre Abteilung sowie die gute Zusammenarbeit danken.
- Danke auch Herrn Prof. Dr. Martin Möller und der ehemaligen Abteilung Organische Chemie III, besonders Silke Riethmüller, Oliver Mayer, Christoph Hartmann und Marcel Ott, für die Versorgung mit so mancher Mizelllösung zu Beginn meiner Arbeiten, viele hilfreiche Tipps bei der Herstellung eigener Lösungen und die gute Zusammenarbeit.
- Walter Kaufmann, Hans-Dieter Kerpes und Volker Besserer gebührt mein Dank für die vielen schnellen Reparaturen, Konstruktionen, Hilfeleistungen, die Unterstützung jeglicher Art, die super Zusammenarbeit und die ausgezeichnete Versorgung bei so manchem Abteilungsfest. „Dr. Knapp“, Sie verstehen ja an Spaß, oder?!?!
- Ein herzliches Dankeschön auch an Gabi Dinger, die gute Seele der Abteilung, die mir immer mit Rat und Tat zur Seite stand, wenn es darum ging, die Beschaffung eines neuen Gerätes, so manche Reisekostenabrechnung oder sonstige verwaltungstechnische Probleme zu bewältigen.
- Herrn Prof. Dr. Hartmut Jex möchte ich für die interessanten Diskussionen und die Möglichkeit, bei so manchem Prüfungsbeisitz die Kenntnisse in den Grundlagen der Physik auffrischen zu können, herzlich danken. Danke auch an das „Team R128“ für die gemeinsamen Erlebnisse, Ihr wisst schon, was ich meine!
- Mein besonderer Dank gilt auch Dr. Roland Steiner. Gemeinsam haben wir den Kampf gegen die Unwissenheit aufgenommen und das Physik-Studium in Ulm begonnen und auch beendet. Was wäre die Universität Ulm, die Diplom- und Doktorarbeit sowie so manche Unternehmung ohne ihn gewesen? Ein Danke auch an Dr. Thomas Müller und Andreas Klimmer für die gemeinsamen Unternehmungen und für die Freundschaft.

- 
- Allen bisher nicht namentlich genannten Kollegen des Instituts für Festkörperphysik danke ich für die angenehme Zusammenarbeit und die vielen netten Erlebnisse, die den Alltag angenehmer machten.
  - Bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchte ich mich für die Finanzierung meiner Arbeiten im Rahmen des SFB 569 bedanken.
  - Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Familie, allen voran meinen Eltern, bedanken, die mich stets auf meinem Weg unterstützt und bestärkt haben. Danke für Alles! Ganz herzlichen Dank auch an meine Freundin Manuela für die Geduld, Unterstützung und Motivation in der Schlussphase dieser Arbeit!



# Lebenslauf

Name:	Frank Werner Weigl
Geburtsdatum:	25.01.1975
Geburtsort:	Dillingen/Donau
Eltern:	Ingrid und Werner Weigl
Staatsangehörigkeit:	deutsch
1981 - 1985	Grundschule Gundelfingen
1985 - 1994	Albertus-Gymnasium Lauingen Abschluss: Allgemeine Hochschulreife
Juli 1994 - Juni 1995	Grundwehrdienst in Dillingen/Donau
Juli - September 1995	Werkstudent bei der Firma Röhm, Sontheim
Okt. 1995 - Dez. 2000	Studium der Physik an der Universität Ulm Abschluss: Diplom Physik
Jan. 2001 - Sept. 2006	Promotion an der Universität Ulm Institut für Festkörperphysik
Aug. - Sept. 2002	Forschungsaufenthalt an der Universität Debrecen (Ungarn)
seit 01.Oktober 2006	Rodenstock GmbH, München Forschung & Entwicklung Brillengläser, Beschichtungen