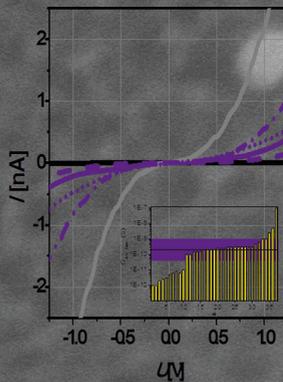
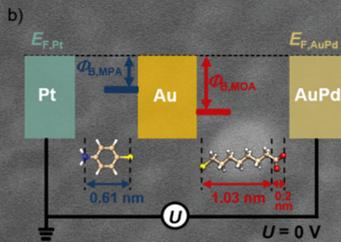
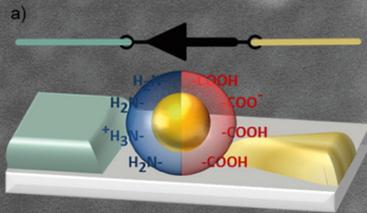


# Ladungstransportuntersuchungen an nanofunktionalen Bauelementen mit Diodencharakteristik basierend auf funktionalisierten Nanopartikeln

Ninet Babajani



Information  
Band/ Volume 42  
ISBN 978-3-95806-026-5





Forschungszentrum Jülich GmbH  
Peter Grünberg Institut (PGI)  
Elektronische Materialien (PGI-7)

# Ladungstransportuntersuchungen an nanofunktionalen Bauelementen mit Diodencharakteristik basierend auf funktionalisierten Nanopartikeln

Ninet Babajani

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Information / Information

Band / Volume 42

---

ISSN 1866-1777

ISBN 978-3-95806-026-5

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Herausgeber  
und Vertrieb:           Forschungszentrum Jülich GmbH  
                                  Zentralbibliothek, Verlag  
                                  52425 Jülich  
                                  Tel.:   +49 2461 61-5368  
                                  Fax:   +49 2461 61-6103  
                                  E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
                                  [www.fz-juelich.de/zb](http://www.fz-juelich.de/zb)

Umschlaggestaltung:   Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck:                    Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright:              Forschungszentrum Jülich 2015

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Information / Information, Band / Volume 42

D 82 (Diss., RWTH Aachen University, 2014)

ISSN 1866-1777

ISBN 978-3-95806-026-5

Vollständig frei verfügbar über das Publikationsportal des Forschungszentrums Jülich (JuSER)  
unter [www.fz-juelich.de/zb/openaccess](http://www.fz-juelich.de/zb/openaccess).

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

## Kurzfassung

Der bisherige Erfolg der Silizium-basierten Informationstechnologie ist hauptsächlich durch die kostengünstige sowie effektive Informationsspeicherung in Halbleiter-Speicherzellen begründet. Die Miniaturisierung der elektronischen Bauelemente ist ein Schlüsselement in der Halbleitertechnologie und steht vor neuen technologischen Herausforderungen, so dass alternative Technologien untersucht werden. Eine Möglichkeit die bestehende Silizium-basierte Elektronik zu ergänzen, bieten Hybridtechnologien, wie z. B. die Molekularelektronik, in der Moleküle oder funktionalisierte Nanopartikel, untersucht werden.

In dieser Arbeit werden unterschiedliche Elektrode-Molekül/Nanopartikel/Molekül-Elektrode-Anordnungen auf ihre Eignung als Dioden-Bauelement in einem CMOS kompatiblen System untersucht. Hierfür wurden diese Anordnungen systematisch variiert und die Transporteigenschaften von unterschiedlich funktionalisierten (mono- oder bifunktionalisierten) Goldnanopartikeln (AuNPn) zwischen homo- oder heterometallischen Nanoelektroden (HoNE oder HeNE) analysiert. Als bifunktionalisierte AuNP werden gemischt funktionalisierte AuNP sowie Janus-AuNP ( $d = 14 \pm 1$  nm), deren beiden Hemisphären mit unterschiedlichen Molekülen belegt sind, verwendet. Für das Verständnis des Elektronentransportes durch diese Elektrode-Molekül/AuNP/Molekül-Elektrode-Anordnung müssen zunächst die einzelnen Komponenten der Anordnung charakterisiert und optimiert werden. Basierend auf der Charakterisierung der AuNP sowie Adsorptionsuntersuchungen der AuNP auf unterschiedlichen Metallen kann die Bindung von Einzel-Janus-AuNPn mittels pH der Pufferlösung gesteuert werden. Des Weiteren kann mittels oberflächenempfindlicher Methoden (XPS) die Funktionalität der Moleküle nach dem Immobilisieren und Trocknen bestätigt sowie die gerichtete Orientierung der Janus-AuNP nachgewiesen werden. Durch Optimierung des Prozesses zur Herstellung von HeNE durch Elektronenstrahl-Lithographie in Kombination mit einer Hartmaske, können reproduzierbare HeNE mit einem Abstand von  $d = 13 \pm 2$  nm und einer Ausbeute von über 50 % hergestellt werden. Die elektrische Charakterisierung der Anordnungen beinhaltet die Analyse der Transportmechanismen, wie Arrhenius-, Superaustausch- oder Tunneltransport. Der Tunneltransport wird zusätzlich mittels Simmons-Modell, Landauer-Formel sowie „Transition Voltage Spectroscopy“ analysiert. Nach der Immobilisierung der AuNP zwischen den Nanoelektroden mittels Dielektrophorese zeigen die Ladungstransportuntersuchungen der gemischt funktionalisierten AuNP zwischen den HeNE Dioden-Charakter aufgrund der unterschiedlichen HOMO/LUMOs der beiden Moleküle. Jedoch liegt bei diesen AuNPn eine unkontrollierte Orientierung des AuNPn zwischen den HeNE vor und somit eine zufällige, asymmetrische Anbindung. Für die Dioden-Charakteristik, erzeugt durch gezielte asymmetrische Kontakte, d. h. unterschiedliche Metall-Molekül-Bindungen werden monofunktionalisierte AuNP zwischen HeNE immobilisiert. Allerdings bleibt die Dioden-Charakteristik aufgrund von  $H_2O$ -Molekülen, adsorbiert in der Ligandenhülle, die eine ungefähr gleiche Bindungsenergie an beiden Metall-Molekül-Kontakten haben, unbeobachtet. Wohingegen für Janus-AuNP die gezielte, gerichtete asymmetrische  $I/U$ -Kennlinie, durch die unterschiedlichen Transmissionskoeffizienten bei der Molekül-Metall-Kontakte und die deutlich verschiedenen HOMO/LUMOs der Moleküle auf beiden Hemisphären, nachgewiesen werden kann. Neben dem Tunnelprozess können für die Janus-AuNP-Anordnungen unter Helium oder Vakuum thermisch aktivierte Transportprozesse beobachtet werden.



## Abstract

The success of silicon-based information technology is mainly based on its cost effectiveness and on its efficient information storage in semiconductor memory cells. The miniaturization of electronic components is a key element in semiconductor technology that drives operating speed and energy efficiency. However, further shrinking of device structures will face huge technological challenges, so that alternative technologies have to be considered. So called hybrid concepts combine the existing silicon-based electronics with new technologies such as molecular electronics in which molecules or functionalized nanoparticles are studied as electronic components. In this work, different electrode-molecule/nanoparticle/molecule-electrode devices were investigated for their suitability as a diode device in a CMOS compatible system. These arrangements were systematically varied and the transport properties of different mono- or bifunctionalized gold nanoparticles (AuNPs) were characterized between homo- or heterometallic nanoelectrodes (HoNE or HeNe). Mixed functionalized AuNPs and Janus AuNPs ( $d = 14 \pm 1$  nm), with different molecules on opposite hemispheres, were used as bifunctionalized AuNP. The first step for understanding the electron transport through these electrode-molecule/AuNP/molecule-electrode devices was the optimization and characterization of the individual components of the devices. Investigations of the AuNPs and AuNP adsorption on the different metals showed that the binding of single-Janus-AuNPs can be controlled by the pH buffer solution. Furthermore, surface-sensitive methods (XPS) confirmed the functionality of the molecules after the immobilization and drying and demonstrated the directed orientation of the Janus-AuNPs. Optimizations in the process of fabrication of HeNE, which involves electron-beam lithography in combination with a hard mask, allowed to produce HeNE, with a distance of  $d = 13 \pm 2$  nm, and a yield of about 50%. The AuNPs were immobilized between the nano-electrodes by dielectrophoretic trapping. The electrical characterization of the devices included the analysis of the transport mechanisms, such as Arrhenius, superexchange or tunneling transport. The tunnelling transport was additionally analyzed by the Simmons model, Landauer formula and by „Transition Voltage Spectroscopy“. The charge transport studies of mixed functionalized AuNPs between the HeNe showed diode characteristic due to the different HOMO/LUMO energies of the two molecules. However, mixed AuNPs showed an uncontrolled orientation between the nanoelectrodes and thus, random asymmetrical contacts are expected. Also monofunctionalized AuNP were immobilized in order to obtain diode characteristics. In this case the resulting asymmetric contacts between the different metals and the ligands should cause a rectifying behavior. However, the diode characteristics remained unobserved due to water molecules adsorbed to the ligand shell, which have an approximately equal binding energy at both metal -molecule contacts. Whereas for Janus AuNPs the targeted, directed asymmetric I/U-characteristic can be proved due to the different transmission coefficients of both molecule-metal-contacts and the significantly different HOMO/LUMO levels of the molecules on both hemispheres. In addition to the tunneling process for the Janus-AuNP devices, thermally activated transport processes were observed under helium or vacuum atmosphere.



---

# Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Miniaturisierung elektronischer Anordnungen	1
1.2. Molekülanordnungen	2
1.3. Zukünftige Möglichkeiten	3
1.4. Gliederung der Dissertation	6
2. Grundlagen der Molekularelektronik	9
2.1. Transporteigenschaften der Moleküle	9
2.2. Elektronische Struktur an der Metall-Molekül-Grenzfläche	14
2.3. Ladungstransport in der Metall-Molekül-Metall-Anordnung	15
2.4. Einzel-Elektron-Transport	19
2.5. Temperaturabhängige Transportmechanismen	20
2.6. Lichtinduzierte Phänomene	22
3. Grundlagen zur Test-Bauelement Herstellung	25
3.1. Verfahren zur Nanoelektroden-Herstellung	25
3.2. Immobilisierung der Nanopartikel zwischen Nanoelektroden	34
4. Synthese und Charakterisierung von AuNP	43
4.1. Synthese der AuNP	44
4.1.1. Synthese der 4-Mercaptophenylamin-AuNP	44
4.1.2. Synthese der Mercaptooctansäure-AuNP	45
4.1.3. Synthese der MOA/MPA-AuNP (Janus-AuNP)	46
4.2. Analyse der funktionalisierten AuNP	47
4.3. Adsorptionsuntersuchungen auf AuPd- und Pt-Oberflächen	52
4.4. Rasterelektronenmikroskop (REM)	56
4.5. XPS-Messungen	56

# Inhaltsverzeichnis

---

5. Messverfahren zur elektronischen Charakterisierung von AuNPn	67
5.1. Herstellung heterogener Nanoelektroden . . . . .	68
5.2. Dielektrophoretisches Immobilisieren . . . . .	71
5.3. Messvorrichtung . . . . .	76
6. Elektronische Charakterisierung von AuNP	83
6.1. Transporteigenschaften der Spiropyran/MES-AuNP . . . . .	84
6.2. Transporteigenschaften der MPA-AuNP . . . . .	93
6.3. Transporteigenschaften der MOA-AuNP . . . . .	103
6.4. Transporteigenschaft der Janus-AuNP (MPA/MOA) . . . . .	108
6.5. XPS-Messungen der vorbehandelten Substrate . . . . .	118
6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP . . . . .	119
7. Zusammenfassung	133
Abbildungsverzeichnis	I
Tabellenverzeichnis	IX
Literaturverzeichnis	XI
A. Anhang	XXXV
A.1. Zusammenfassung unterschiedlicher Immobilisierungsverfahren . . .	XXXV
A.2. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd" Anordnungen	XLII
A.3. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd" Anordnungen	XLII
A.4. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd" Anordnungen	XLV
Danksagung	XLVII

## Einleitung

### 1.1. Miniaturisierung elektronischer Anordnungen

Der bisherige Erfolg der Silizium-basierten Informationstechnologie ist hauptsächlich durch die kostengünstige sowie effektive Informationsspeicherung in Halbleiter-Speicherzellen begründet. Die Miniaturisierung der elektronischen Bauelemente hat sich in den vergangenen Jahren beschleunigt. In dieser Zeit hat die Anzahl der Speicherzellen pro Chip ein exponentielles Wachstum erfahren, welche durch das Moore'sche Gesetz beschrieben wird. Die Größe der Halbleiterbauelemente von 10  $\mu\text{m}$  auf unter 30 nm konnte durch Fortschritte in der Prozesstechnologie erreicht werden. Zusätzlich konnte die Leistung erhöht sowie die Kosten reduziert werden [1]. Die Miniaturisierung ist ein Schlüsselement in der Halbleitertechnologie. Jedoch führt die Miniaturisierung in jeder neuen Generation zu einer Steigerung der Prozesskomplexität sowie der wirtschaftlichen Anforderungen. Basierend auf dem ITRS 2013 [2] steht die Technologie nun vor der Herausforderung, dass Verarbeitungsmodule, Geräte sowie Materialeigenschaften nahezu ihre Grenzen erreicht haben. Die meisten Schlüsselherausforderungen können auf ungenügende Auflösung sowie notwendige Mehrfachstrukturierung zurückgeführt werden. Die Extrem-Ultraviolette (EUV) Masken-Lithographie bietet eine Möglichkeit, diese Herausforderungen zu bewältigen. Bereits im Jahr 2013 konnte gezeigt werden, dass mittels eines EUV-Pilotgeräts 2 bis 3 Wafer pro Stunde hergestellt werden konnten [3]. Da technologische, physikalische sowie wirtschaftliche Einschränkungen vorliegen,

müssen alternative Technologien untersucht werden, welche die CMOS-Technologie ergänzen oder ersetzen können. Mittels neuer Technologien sollten Komplexität als auch Kosten reduziert und gleichzeitig die Funktionalität gesteigert werden.

Ein vielversprechendes alternatives Konzept für Speicherzellen ist die Ausnutzung des „Resistiven Schaltens“, beispielsweise von Metall-Oxiden. Hierbei wird der Widerstand eines Materials zwischen zwei oder mehreren Widerstandszuständen geschaltet. Dies kann mittels thermischer, chemischer oder elektronischer Impulse hervorgerufen werden.

### 1.2. Molekülanordnungen

Eine weitere Möglichkeit, die bestehende Silizium-basierte Elektronik zu ergänzen, bieten Hybridtechnologien, welche auf funktionalen Objekten basieren, wie beispielsweise Moleküle oder funktionalisierte Nanopartikel im Nanometerbereich. Diese Vision der Molekularelektronik ist auf die Arbeit von A. Aviram und M. A. Ratner [4] zurückzuführen. In ihrer theoretischen Arbeit postulieren sie, dass ein einzelnes Molekül mit einer Donator-Brücke-Akzeptor-Struktur ein Gleichrichtungsverhalten aufweist, sobald es zwischen Elektroden immobilisiert wird. Die experimentelle Bestätigung dieser Theorie konnte erst 1999 erbracht werden [5].

Die elektronischen Eigenschaften der Molekülstrukturen können mittels chemischer Synthese maßgeschneidert werden. Weitere Vorteile der Moleküle liegen in ihrer natürlichen Größe im Sub-Nanometerbereich, ihrer Reproduzierbarkeit und ihrer Fähigkeit des selektiven Bindens, welche für die Selbstanordnung eingesetzt werden kann. Dadurch können kostengünstige Herstellungsverfahren entwickelt werden. Elektronische Anordnungen, die auf organischen Molekülen basieren, finden Anwendung in Flüssigkristall-Bildschirmen, lichtemittierenden Dioden-Displays oder organischen Transistoren [6].

Zukünftige Anforderungen fordern die Integration der molekularen elektronischen Anordnungen in die traditionelle CMOS-Technologie. Dabei ist das Verständnis des Elektronentransportes durch die Moleküle der Schlüssel zur Integration der Moleküle oder von funktionalisierten Goldnanopartikel (AuNP) in die Nanoelektronik. Hierfür müssen der Einfluss der Nanoelektroden-Molekül-Kontakte sowie der Elektronentransport durch die Metall-Molekül-Metall-Anordnung untersucht werden [7].

Es existieren verschiedene Verfahren zur Immobilisierung der unterschiedlich funk-

tionalisierten Moleküle zwischen Metall-Elektroden. Diese sind jedoch meist nicht CMOS-kompatibel. Dieses Problem kann mittels funktionalisierten AuNP, die zwischen Metall-Elektroden immobilisiert werden, umgangen werden. Im Kapitel 3.2 werden verschiedenen Verfahren zur Immobilisierung funktionalisierter Nanopartikel aufgelistet. Ein besonderes Verfahren ist die Immobilisierung unterschiedlich funktionalisierter AuNP zwischen Nanoelektroden mittels Dielektrophorese.

In dieser Arbeit werden verschiedene funktionalisierte AuNP zwischen Nanoelektroden auf ihre Eignung als Diode untersucht. Ziel ist es, die Methodik zu entwickeln, einen Prototypen eines Dioden-Bauelementes mit vorbestimmter Durchlassrichtung herzustellen und diesen zu charakterisieren.

### 1.3. Zukünftige Möglichkeiten

Moleküle können viel mehr. Sind sie auf der atomaren Skala kontrollierbar sowie ihre Quanteneigenschaften verstanden, können neue Anwendungen und Einsatzgebiete erschlossen werden. Mithilfe von unterschiedlichen Stimulationen: mechanisch, optisch, thermisch oder magnetisch werden neue Erkenntnisse gewonnen, die im Folgenden erläutert werden.

#### **Mechanisch**

Die mechanische Stimulation der Moleküle wird mittels einem Rastertunnelmikroskop (STM) oder einem Rasterkraftmikroskop (AFM) erreicht. Diese Methoden sind zwar nicht in CMOS integrierbar, ermöglichen aber die Charakterisierung der Moleküle. Beispielsweise konnte mithilfe von AFM festgestellt werden, dass der Stromfluss sowie die Kraftwirkung auf die Moleküle mit dem Abstand zwischen AFM-Spitze und Substrat skalieren. Hierbei erfahren beide Größen einen exponentiellen Abfall mit steigender Distanz zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat [8, 9].

Ein Anwendungsgebiet dieser mechanischen Kraftmessung mittels AFM ist die Untersuchung der Verteilung der van-der-Waals Wechselwirkung von Einzelmolekülen [10, 11]. Beispielsweise könnte der Einfluss der van-der-Waals-Wechselwirkung auf die Metall/Organische Moleküle-Grenzfläche untersucht werden. Zusätzlich ermöglicht dieses Verfahren ein besseres Verständnis der Selbstanordnung von Molekül-Monoschichten (SAM) und kann genutzt werden, um große nicht-leitende Biomoleküle zu charakterisieren [12].

Des Weiteren weisen Moleküle viele Bewegungsfreiheiten (Vibration, Rotation) auf,

die einen Einfluss auf den elektronischen Transport ausüben. Mittels Kraftmessungen könnten diese untersucht und neue mögliche Anwendungen für die Mechanochemie geschaffen werden [13].

### **Optisch**

Die Motivation der optischen Stimulation ist durch zwei Argumente begründet: Zum einen ermöglicht die optische Spektroskopie, besonders die Raman-Spektroskopie, eine Charakterisierung der lokalen Bindungsstruktur. Die hohe laterale Auflösung ist durch die Metall-Molekül-Metall-Messanordnung begründet, bei der die Metallelektroden die lokale Feldverstärkung ermöglichen.

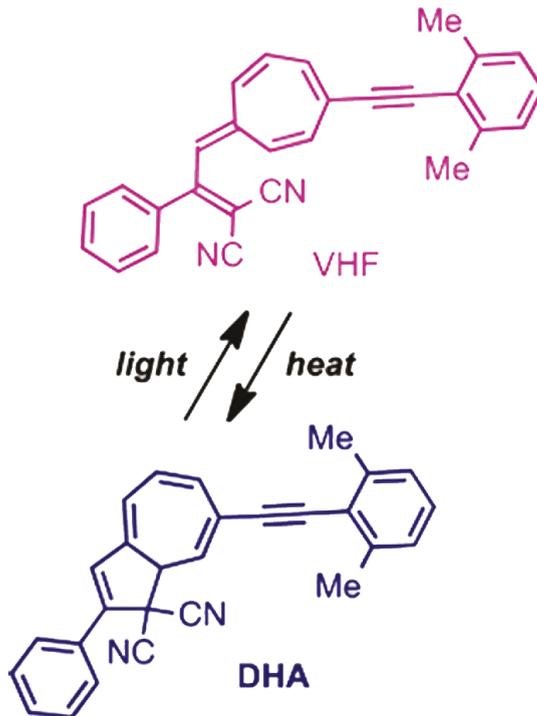
Zum anderen wird die Steuerung der elektronischen Transporteigenschaften unter Verwendung von Licht als externen Stimulus als eine attraktive Alternative zu einem Feldeffekttransistor im molekularen Maßstab gesehen [14].

Die optische Stimulation einer Metallelektrode-Molekül-Metallelektrode-Anordnung wird in den Arbeiten von Ward *et al.* [15, 16] mittels einer Raman-Spektroskopie untersucht. Hierbei wird zunächst Licht mit einer Wellenlänge nahe der Plasmonenresonanz von Gold auf die Goldelektrode-Molekül-Goldelektrode-Anordnung bestrahlt. Es kann eine Korrelation zwischen der Intensität der Raman-Signatur und der Größe der Kontaktleitfähigkeit beobachtet werden.

Eine weitere mögliche Molekül-Transistor-Anwendung bietet die Metallelektrode-photochromes Molekül-Metallelektrode-Anordnung. Hierbei existieren zwei oder mehr stabile und optisch ansteuerbare Zustände. Als Moleküle können beispielsweise Azobenzene verwendet werden, die bei Bestrahlung mit Licht zwischen *cis*- oder *trans*-Form schalten. Vorteilhafter können jedoch Diarylethene verwendet werden, die einen Schaltmechanismus zwischen leitender und nicht-leitender Form bei Bestrahlung mit Licht zeigen und daher als resistive Schalter betrachtet werden können. Die Arbeit von Lara-Avila *et al.* [17] untersucht den Schaltvorgang eines weiteren Schalt-Moleküls, Dihydroazulene (DHA), in einer Metall-Molekül-Metall-Anordnung (vgl. Abb. 1.1). Dabei zeigt sich, dass bei optischer Anregung mit 353 nm das Molekül von DHA zu Vinylheptafulvene (VHF) schaltet und die Leitfähigkeit steigt. Das Zurückschalten zum DHA-Molekül wird mittels thermischer Stimulation erreicht, wodurch die Leitfähigkeit wieder abnimmt.

### **Thermoelektrisch**

Die Integration der Thermoelektrizität in die Molekularelektronik basiert auf dem fundamentalen Verständnis des Einflusses von Wärme auf die elektronische Leitfähigkeit



**Abb. 1.1.:** Schalten des Moleküls von Dihydroazulene zu Vinylheptafulvene bei Bestrahlung von Licht. Durch Einspeisung von Wärme kann das Molekül in den Ursprungszustand zurückgeschaltet werden. Abbildung entnommen aus [17]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2011.

in Einzel-Molekül-Anordnungen. Das Ziel hierbei ist, mittels thermoelektronischer Effekte die ungenutzte Wärme in der Molekularelektronik in Elektrizität zu konvertieren. [18] Dabei wird der Effekt genutzt, dass die Temperaturdifferenz zwischen zwei Seiten einer Anordnung einen Spannungsabfall generiert. [14] Die Effizienz einer solchen Anordnung ist abhängig von seiner Thermoleistung  $S$  (Seebeck-Koeffizient) sowie den elektronischen und thermischen Leitfähigkeiten des Systems.

Der Seebeck-Koeffizient  $S = -(\Delta V/\Delta T) |_{I=0}$  bestimmt die Größe des Spannungsabfalls entlang einer Verbindung, wenn eine Temperaturdifferenz  $\Delta T$  angelegt wird. Mittels des Vorzeichens des Seebeck-Koeffizienten kann die Natur des Ladungstransportes in einer Metallelektrode-Moleküle-Metallelektrode-Anordnung bestimmt werden. Erste Thermoleistungsmessungen in einer Metallelektrode-Moleküle-Metallelektrode-Anordnung in einer STM-Anordnung wurden von Ludoph und Ruitenbeek vorgenommen [19]. Basierend auf dem Verfahren von Ludoph und Ruitenbeek konnten Reddy *et al.* zeigen, dass für Oligophenylene mit 1-3 Phenyl-Gruppen und Thiol als Endgruppe die Thermoleistung mit der Länge des Moleküls steigt und ein Lochtransport vorliegt [20].

### **Magnetisch**

Mittels Spintronik könnten unter anderem neue Speicher ohne klassische Analogie geschaffen werden. Die Kontrolle des Spinzustands eines Moleküls oder der Elektronen, die durch die Molekülanordnung fließen, ermöglichen den Einsatz der Spintronik in Quantencomputern oder neue Verfahren zur Datenspeicherung [21]. Zum Verständnis des Spin-abhängigen Transportes sind drei Varianten der Elektrode-Molekül-Elektrode-Anordnung von Bedeutung. Hierfür müssen die Spin-abhängigen Transporte der Varianten nicht magnetische Elektroden und magnetisches Molekül, nicht magnetisches Molekül und magnetische Elektroden sowie magnetisches Molekül und magnetische Elektrode untersucht werden. [14]

## 1.4. Gliederung der Dissertation

Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert in [22, 23]. Die Dissertation ist wie folgt gegliedert:

In Kapitel 2 werden zunächst die Transporteigenschaften der Moleküle betrachtet. Anschließend wird der Ladungstransport-Mechanismus der Moleküle in Metall-Molekül-Metall-Anordnungen erläutert. Der Einfluss unterschiedlicher Stimulatio-

nen auf diese Anordnungen, wie Temperatur und Lichteinstrahlung, werden betrachtet.

Kapitel 3 ist in zwei Abschnitte gegliedert: Im ersten Abschnitt werden die unterschiedlichen Verfahren zur Nanoelektroden-Herstellung zusammengefasst. Der zweite Abschnitt betrachtet die unterschiedlichen Verfahren zur Positionierung der Nanopartikel zwischen den Nanoelektroden.

Die unterschiedlichen Synthese-Verfahren sowie die Charakterisierung der Goldnanopartikel (AuNP) werden in Kapitel 4 verdeutlicht. Zusätzlich wird die Analyse sowie die Selektivität der unterschiedlich funktionalisierten-AuNP diskutiert. Des Weiteren werden in diesem Kapitel oberflächenempfindliche Analysen (XPS, REM) der unterschiedlich funktionalisierten AuNP, immobilisiert auf Pt- und AuPd-Substrate, dokumentiert.

Das Messverfahren zur elektronischen Charakterisierung von AuNP wird in Kapitel 5 zusammengefasst. Hierbei wird zunächst die Herstellung von heterometallischen Nanoelektrodenlücken sowie die dielektrische Immobilisierung der funktionalisierten AuNP zwischen diesen Nanoelektroden dokumentiert. Anschließend wird die Messvorrichtung erläutert.

In Kapitel 6 wird die elektronische Charakterisierung der funktionalisierten AuNP, immobilisiert zwischen homometallischen und heterometallischen Nanoelektroden, zusammengefasst. Die elektronischen Transporteigenschaften der funktionalisierten AuNP werden unter dem Einfluss von Licht bzw. in einer Transistoranordnung oder in temperaturabhängige Messungen untersucht und ihre Eignung als molekulare Dioden-Bauelemente geprüft.



## Grundlagen der Molekularelektronik

Das Ziel der Molekularelektronik besteht darin, die Integration der Moleküle als funktionale Bauelemente in die CMOS-basierte Elektronik zu realisieren. Im Abschnitt 2.1 werden zunächst Moleküle aufgeführt, die im Prinzip als elektronische Bauelemente mit unterschiedlichen Funktionen eingesetzt werden können. Für den Einsatz der Moleküle in der Molekularelektronik müssen diese mit der Außenwelt verbunden werden, welches durch metallische Elektroden realisiert wird. Der Einfluss der Metall-Oberfläche auf die elektronischen Eigenschaften des Moleküls wird im Abschnitt 2.2 (vgl. S. 14) beschrieben. Wird eine Spannung an die Elektroden angelegt, kann durch die Metall-Molekül-Metall-Anordnung ein Strom gemessen werden und somit das Molekül elektronisch charakterisiert werden. Der Elektronen-Transportmechanismus dieser Metall-Molekül-Metall-Anordnung wird im Abschnitt 2.3 (vgl. S. 15), erläutert. Im Abschnitt 2.4 (vgl. S. 19) wird der Einzel-Elektron-Transport in AuNP beschrieben. Grundlagen des Einflusses der Temperaturänderung auf die Leitfähigkeit werden im Abschnitt 2.5 (vgl. S. 20), betrachtet. Im letzten Abschnitt 2.6 (vgl. S. 22) werden lichtinduzierte Phänomene geschildert.

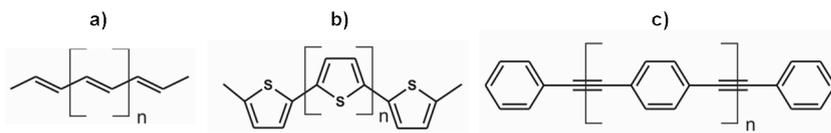
### 2.1. Transporteigenschaften der Moleküle

Durch die chemische Struktur sind die elektronischen Eigenschaften der Moleküle als molekulare Leiter, Isolatoren, Schalter oder Dioden festgelegt. Die Leitfähigkeit der Moleküle hängt stark von der Größe des delokalisierten elektronischen Systems

der Moleküle ab. Molekulare Orbitale entstehen durch Überlappung der Atomorbitale einzelner Atome. Zwischen dem höchst besetzten Zustand (HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Zustand (LUMO) existiert eine HOMO-LUMO-Lücke, die ähnlich wie die Bandlücke in einem Halbleitermaterial von Elektronen überwinden werden muss, damit das Molekül leitfähig wird.

Leiter:

Ein wichtiges Bauelement ist ein Leiter, bei dem es sich um ein eindimensionales Objekt handelt, das elektrische Ladungen von einem Ende zum anderen transportiert. Dieser Elektronentransport wird durch das elektronische System (MO) des inneren Teils des Moleküls mitbestimmt. Die Energie dieses MOs sollte sich in der Nähe des Fermi-niveaus der Elektrode befinden, so dass es zur Überlagerung der molekularen Orbitale mit den metallischen elektronischen Zuständen kommt, wodurch Energiebarrieren für die Elektroden verringert werden. Der leitfähige innere Teil des Moleküls ist bestimmt durch ein delokalisiertes  $\pi$ -System. Nimmt die Größe des delokalisierten  $\pi$ -Systems zu, so verringert sich die Differenz des Fermi-niveaus und der molekularen Orbitale, d. h. die HOMO-LUMO-Lücke nimmt ab [6]. Gute Leiter sind beispielsweise Moleküle mit einer HOMO-LUMO-Lücke ab 1,56 eV. Die Endgruppen des Moleküls können zusätzlich eine gute Leitfähigkeit ermöglichen. Für einen guten Kontakt an der Metall-Molekül-Grenzfläche sollte eine starke Kopplung vorliegen. In Abbildung 2.1 sind Beispiele für Leiter-Moleküle aufgeführt. Eine einfache Struktur der Leiter-Moleküle besteht aus der Kombination von alternierenden Einzel- und Doppelbindungen, bei denen das delokalisierte  $\pi$ -System entlang der gesamten Länge des Moleküls vorliegt (Polyene) [24]. Weitere Beispiele sind aromatische Basiskomponenten, wie Polybenzene [25], Polythiophene [26] und Kombinationen aus aromatischen Basiskomponenten, und konjugierten Zweifach- und Dreifach-Bindungen, wie beispielsweise Polyphenylenethynylene [27].

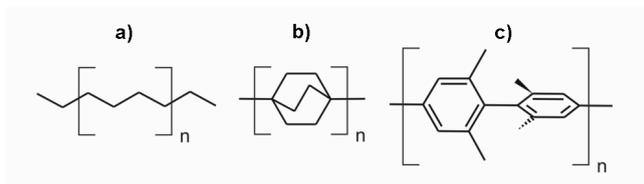


**Abb. 2.1.:** Drei Beispiele für Leiter-Moleküle: a) Polyene, b) Polythiophene, c) Polyphenylenethynylene. [6].

Isolator:

## 2.1. Transporteigenschaften der Moleküle

Auch die elektronisch isolierenden Eigenschaften der Moleküle sind wichtig, da sie die Trennung von leitenden Elementen ermöglichen. Hierfür müssen die Molekülorbitale lokalisiert sein, d. h. keine frei beweglichen Elektronen vorliegen, wodurch die Energiebarriere für den Elektronentransfer von einem Ende zum anderen Ende des Moleküls erhöht wird. Ein einfaches Beispiel für molekulare Isolatoren bieten Alkane (Abb. 2.2a), vgl. S. 11), welche aus  $\sigma$ -Bindungen bestehen. Ihr Widerstand liegt im Bereich von 100 G $\Omega$  pro Einheit [28]. Die Moleküle in Abbildung 2.2 stellen Beispiele für Isolatoren dar. Das Molekül in Abbildung 2.2c) besteht aus zwei aromatischen Ringen mit jeweils einem delokalisiertem  $\pi$ -System. Aufgrund der vier meta-funktionalisierten Methylgruppen wird ein Torsionswinkel von ca.  $90^\circ \pm 30^\circ$  induziert, wodurch die beiden  $\pi$ -Systeme gegeneinander verdreht werden und somit die Elektronen-Leitfähigkeit reduziert wird. Dadurch zeigt dieses Molekül isolierende Eigenschaften.



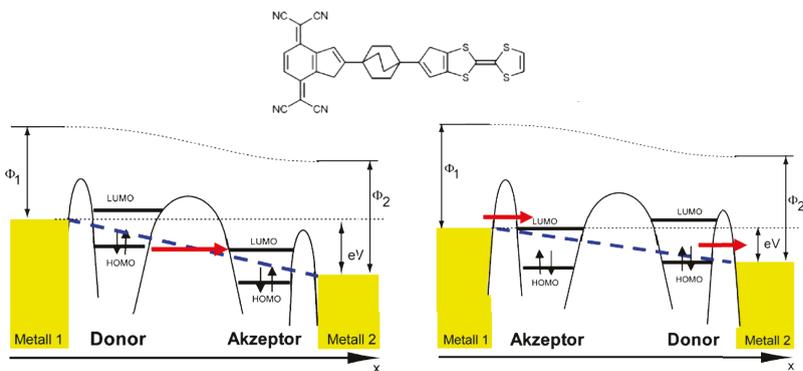
**Abb. 2.2.:** Beispiele für Isolator-Moleküle: Alkane und Methylen. [6].

Diode:

Die Metall-Diode-Metall-Anordnung ermöglicht in eine Richtung einen Stromdurchlass, während in die andere Richtung der Strom gesperrt wird. Das von Aviram und Ratner [4] aufgeführte Molekül (siehe Abb. 2.3) funktioniert theoretisch als Dioden-Molekül. Hierfür werden ein elektronenarmes (Akzeptor) und elektronenreiches (Donator)  $\pi$ -System mit einer isolierenden Brücke zu einem Molekül verbunden. Die Brücke dient als Potentialbarriere zwischen Akzeptor und Donator. Dieses Molekül ähnelt einem pn-Übergang und sollte bei Verknüpfung des Donors mit der Anode und des Akzeptors mit der Kathode die Leitung von Elektronen ermöglichen, während es in entgegengesetzter Richtung den Strom sperren sollte. Als Beispiel hierfür wird das in der Arbeit von Aviram und Ratner verwendete Donator-Brücke-Akzeptor-System zwischen zwei Metallen (vgl. Abb. 2.3) betrachtet. Um nun einen Elektronentransfer von Anode zur Kathode zu erreichen, muss eine sehr hohe negative Spannung an die rechte Metall-Elektrode angelegt werden. Im Gegensatz dazu muss für einen Elektronentransfer von links nach rechts nur eine kleine positive Spannung an die

## Kapitel 2: Grundlagen der Molekularelektronik

rechte Metall-Elektrode angelegt werden. Beim Anlegen einer kleinen positiven Spannung an die Anode wird die Energie des HOSOs relativ zum LUSO verschoben, so dass Elektronen durch den höchst besetzten System-Zustand (HOSO) des Donators über den niedrigst unbesetzten System-Zustand (LUSO) des Akzeptors zur Kathode fließen können. Dabei werden die Donator- und Akzeptor-Orbitale durch die  $\sigma$ -Brücke separiert, welche von den Elektronen als Potentialbarriere gesehen und durch Tunneln überwunden werden. Experimentell wurden Dioden-Kennlinien dieser Art bei molekularen Strukturen in Langmuir-Blodgett-Filmen, die sich zwischen Platin- und Magnesium-Elektroden befanden, nachgewiesen [5]. Da unterschiedliche Metall-Molekül-Grenzflächen vorliegen, kann nicht ausgeschlossen werden, dass diese auch einen Einfluss auf die Dioden-Charakteristik ausüben. Dieser Einfluss wird im Abschnitt 2.2 (vgl. S. 14) betrachtet.



**Abb. 2.3.:** Beispiele für ein Dioden-Molekül (in Anlehnung an Abbildung aus [4]).  
Mit freundlicher Genehmigung der Elsevier B. V., Copyright 1974.

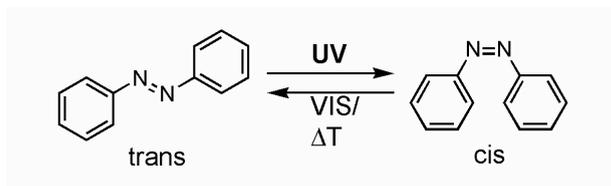
Schalter:

Moleküle, die durch externe Stimulation zwischen zwei nahezu unterschiedlichen Leitfähigkeitszuständen schalten können, werden als Schalter-Moleküle bezeichnet. Im Folgenden werden Eigenschaften der Moleküle aufgeführt, welche das Schalten der Moleküle in zwei stabile Zustände ermöglicht. Beispielsweise kann eine Redox-Reaktion die Akzeptor/Donator-Gruppe eines Moleküls von einem neutralen zu einem geladenen Zustand verändern und dadurch die physikalischen Eigenschaften verändern. Eine Konfigurationsänderung kann durch eine reversible Neuarrangementsreaktion stattfinden. Ein Beispiel hierfür ist die Änderung eines Moleküls von cis- in eine trans-Konfiguration (vgl. Abb. 2.4). Durch diese Konformationsänderung wird

## 2.1. Transporteigenschaften der Moleküle

der Bereich zwischen den Elektroden verkürzt. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass eine Elektrode frei beweglich in einer Raumrichtung ist (STM-Spitze). Eine weitere Konfigurationsänderung kann dadurch kontrolliert werden, dass beide Zustände für unterschiedliche Betriebstemperaturen stabil sind. Auch elektronisch angeregte Zustände können für den bistabilen Prozess verwendet werden. Dafür muss die Lebenszeit vom angeregten Zustand ausreichend hoch sein. Eine weitere Möglichkeit, dass zwei stabile Zustände im Molekül existieren, ist durch den Spinzustand gegeben. [6]

Externe Stimulationen können beispielsweise Licht, chemische Parameter (pH) oder elektrische und magnetische Felder sein. Stimulationen mit Licht sind ausschlaggebend für photochrome Moleküle. Ein Beispiel hierfür sind Azobenzene, die bei Bestrahlung mit UV-Licht von einer trans- in eine cis-Konfiguration übergehen können. Der umgekehrte Prozess kann mittels sichtbarem Licht oder Wärme induziert werden [29, 30].



**Abb. 2.4.:** Beispiele für ein Schalter-Molekül.

Als molekularer Isolator wird in dieser Dissertation das Molekül 1,8- Mercaptooctansäure (MOA) verwendet, das einen Wert von 8,05 eV für die HOMO-LUMO-Lücke zeigt. Die chemische Struktur des Moleküls ist in Abbildung 4.2 (vgl. S. 46) dargestellt. Während das Molekülgerüst aus einer Alkankette besteht, werden eine Carboxylgruppe und eine Thiolgruppe als Endgruppen verwendet. Die Carboxylgruppe verfügt über eine kleine Bindungsenergie bei der Anbindung zu Gold ( $E_{Au-O} = 0,09$  eV) [31], wodurch zusätzlich die Eigenschaft des Moleküls als Widerstand verstärkt wird.

Als molekularer Leiter wird das Molekül 4-Mercaptophenylamin (MPA) untersucht, welches in Abbildung 4.1 (vgl. S. 45) gezeigt ist. Die HOMO-LUMO-Lücke des MPA-Moleküls hat einen Wert von 5,85 eV. Während das Molekülgerüst aus einem Benzolring besteht, werden die Endgruppen mit einer Thiolgruppe und einer Aminogruppe versehen. Im Vergleich zu Gold-Aminogruppe liegt eine sehr hohe Bindungsenergie für Platin-Amin vor. Diese Bindungsenergie wird für die gerichtete Bindung genutzt

und später näher diskutiert.

Das asymmetrische Verhalten wird mithilfe eines Janus-AuNPs, immobilisiert zwischen heterometallischen Nanoelektroden, untersucht. Das Janus-AuNP wird mit zwei unterschiedlichen Molekülen funktionalisiert. Während eine Hemisphäre des Janus-AuNPs mit dem Isolator-Molekül (MOA) belegt ist, ist die gegenüberliegende Hemisphäre mit dem Leiter-Molekül (MPA) bedeckt. Die Funktionsweise des Janus-AuNPs wird im Abschnitt 6.4 (vgl. S. 108) erläutert.

Als Schalter-Molekül wird in dieser Arbeit das photochrome Molekül (4-(3,3'-dimethyl-6-nitrospiro [chromene-2,2'-indole]-1'-yl) butanethiol) (Spiropyran) betrachtet. Durch Lichtbestrahlung ändert das Molekül seine Konfiguration und somit auch seine Leitfähigkeit (siehe Abschnitt 6.1, vgl. S. 84).

## 2.2. Elektronische Struktur an der Metall-Molekül-Grenzfläche

Wie bereits erwähnt, hat die Metall-Molekül-Grenzfläche einen zusätzlichen Einfluss auf den Elektronentransport in der Metall-Molekül-Metall-Anordnung (MMM-Anordnung). In der Arbeit von S. Karthäuser [32] wird dieser Einfluss interpretiert und im Folgenden zusammengefasst. Für die Metall-Molekül-Grenzfläche spielt die Art der Adsorption der Moleküle an den Elektroden eine wichtige Rolle und kann in zwei Bereiche differenziert werden: Physisorption und Chemisorption.

Bei der Physisorption ist die Überlappung der Wellenfunktionen des Moleküls und der Elektrode nicht vorhanden. Beispielsweise wechselwirken Alkane nur schwach mit der Metall-Oberfläche. Bei der Chemisorption hingegen findet ein starker Überlapp zwischen den molekularen Orbitalen und den elektronischen Wellenfunktionen der Elektrode statt. Dies kann durch eine kovalente Bindung beschrieben werden. Beispiele hierfür sind Thiolankergruppen an Silber oder Gold. Zwischen diesen beiden extremen Grenzflächen-Effekten können weitere Effekte, wie beispielsweise Oberflächendipole, induziert durch Polarisationsladungen, oder polare kovalente Bindungen, induziert durch einen partiellen Ladungstransfer, vorliegen.

Die starke Überlappung der molekularen Orbitale mit den Oberflächenzuständen hat einen starken Einfluss auf die Energieniveaus des Moleküls, d. h. dass die HOMO-LUMO-Lücke eines chemisorbierten Moleküls im Gegensatz zu dem physisorbierten Molekül eine Veränderung erfährt. Die starke Überlappung führt dazu, dass die lokale Zustandsdichte (LDOS) des Systems, das aus dem kombinierten Metall-Molekül-

Systemorbital besteht, betrachtet werden muss. Das niedrigste unbesetzte Systemorbital des Metall-Molekül-Systems (LUSO) und das höchste besetzte Systemorbital des Metall-Molekül-Systems (HOSO) können sich stark von dem LUMO und HOMO des isolierten Moleküls in der Gasphase unterscheiden. Die starke elektronische Kopplung, welche durch delokalisierte kombinierte Metall-Molekül-Orbitale begleitet wird, führt gegenüber physisorbierten Molekülen zwischen Metall-Elektroden zu einem Anstieg in der Leitfähigkeit (100-10000) [7]. Dieser Effekt ist durch einen hohen Transmissionskoeffizienten ( $\Gamma_L$  oder  $\Gamma_R$ ) gekennzeichnet.

## 2.3. Ladungstransport in der Metall-Molekül-Metall-Anordnung

Zur Beschreibung des Ladungstransportes durch die MMM-Anordnung müssen alle Komponenten (Metallelektroden, Metall-Molekül-Grenzflächen und die Struktur des Moleküls) berücksichtigt werden. Mit anderen Worten müssen die elektronischen Systeme der einzelnen Komponenten sowie die Interaktionen untereinander betrachtet und zusammengeführt werden.

Die Elektronenzustandsdichte (DOS) der Metallelektroden unterliegt der Fermi-Dirac-Verteilung

$$f(E, \mu) = \frac{1}{e^{\frac{E-\mu}{k_B T}} + 1} \quad (2.1)$$

mit  $\mu$  dem elektrochemischen Potential der linken oder rechten Elektrode,  $k_B$  der Boltzmann-Konstante,  $E$  der Energie und  $T$  der Temperatur. Bei den Molekülen hingegen besteht das elektronische System aus diskreten Energiezuständen.

Die Abbildung 2.5a) (vgl. S. 17) skizziert eine schematische Darstellung der Metall-Molekül-Metall-Anordnung für das MOA-Molekül zwischen den heterometallischen Nanoelektroden Platin (Pt) und Goldpalladium (AuPd). Die AuPd-Legierung wird gewählt, um die Stabilität der Elektroden bei hohen angelegten Spannungen zu ermöglichen. Die Abbildungen 2.5b) und c) spiegeln das Energiediagramm dieser Anordnung für verschiedene Spannung wider.

Im Gleichgewichtszustand ( $U = 0$  V) ist das elektrochemische Potential beider Elektroden gleich ( $\mu_l = \mu_r$ ), welches in Abbildung 2.5b) (vgl. S. 17) durch die gestrichelte Linie (Fermi-niveau) gekennzeichnet wird. Die Molekülzustände (HOMO) unterhalb des Fermi-niveaus sind vollständig mit Elektronen besetzt.

### Simmons-Modell

In Analogie zum Simmons-Modell für dünne isolierende Schichten zwischen heterometallischen Nanoelektroden wird hier der Tunnelprozess der MMM-Anordnung beschrieben. Der Tunnelstrom bei angelegter Spannung  $U > 0$  V durch eine Metall-Molekül-Metall-Anordnung mit einer Barrierenhöhe  $\phi_B$  [33] wird betrachtet.

Wird nun eine positive Spannung  $U > 0$  V an die rechte Elektrode angelegt, so kommt es zu einer Verschiebung der elektrochemischen Potentiale um den Wert  $\mu_L - \mu_R = eU$ . In dem sich öffnenden Spannungsfenster  $eU$  kann der Ladungstransport von der linken zur rechten Elektrode erfolgen. Für den Fall, dass kein Molekülniveau in diesem Spannungsfenster vorliegt, erfolgt der Ladungstransport zwischen den beiden Elektroden durch einen nicht-resonanten Tunnelprozess (= direktes Tunneln) [32]. Liegt jedoch ein Molekülniveau in diesem Spannungsfenster vor, so kann dieses Molekülorbital für den Ladungstransport genutzt werden und der Ladungstransport gilt als resonant. In diesem einfachen Modell ändert die Potentialbarriere ihre Form von trapezförmig zu dreiecksförmig (Fowler-Nordheim-Tunneln). Die Metall-Molekül-Grenzflächen können als Barrieren für den Elektronentransport wirken. Um diese Barrieren zu verringern, sollten die Ankergruppen der Moleküle so gewählt sein, dass eine starke Überlappung zwischen den Oberflächenzuständen der Elektroden und den an den Endgruppen lokalisierten molekularen Orbitalen vorliegt.

Das Simmons-Modell ist in drei Bereiche  $eU \ll \phi_B$ ,  $eU < \phi_B$  und  $eU > \phi_B$  unterteilt, wobei  $eU$  die unterschiedlichen Spannungsbereiche kennzeichnen. Dabei charakterisiert der Wert  $\overline{\phi_B}$  die gemittelte Barrierenhöhe über die Metall-Molekül-Metall-Anordnung.

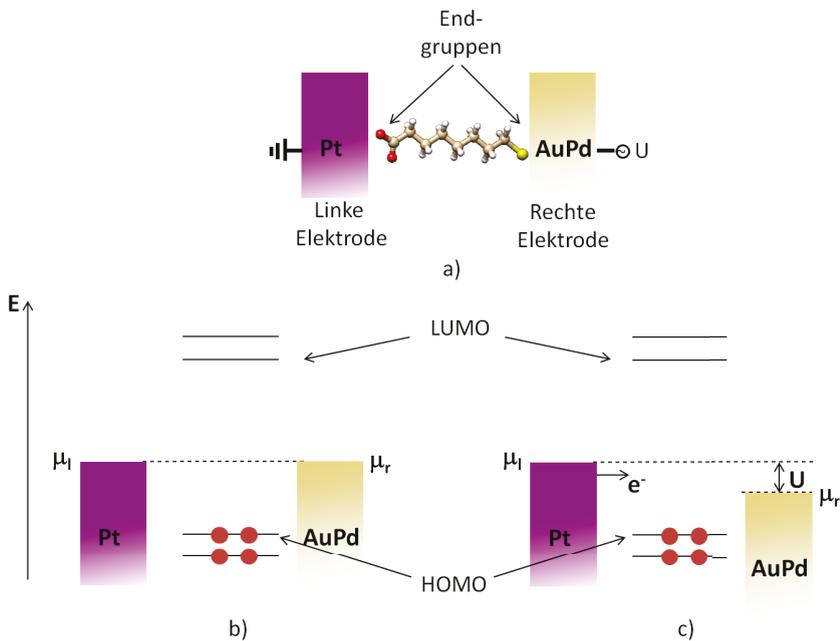
Im Bereich  $eU < \phi_B$  gilt für den Tunnelstrom nach dem Simmons-Modell folgender Zusammenhang:

$$I = \frac{eA}{2\pi h \overline{d}^2} \left[ \left( \overline{\phi_B} - \frac{eU}{2} \right) \exp \left( -\frac{4\pi \overline{d} \sqrt{2m^*}}{h} \sqrt{\overline{\phi_B} - \frac{eU}{2}} \right) - \left( \overline{\phi_B} + \frac{eU}{2} \right) \exp \left( -\frac{4\pi \overline{d} \sqrt{2m^*}}{h} \sqrt{\overline{\phi_B} + \frac{eU}{2}} \right) \right] \quad (2.2)$$

wobei  $A$  die Kontaktfläche,  $\overline{\phi_B}$  die gemittelte Barrierenhöhe,  $\overline{d}$  den gemittelten Tunnelabstand,  $m^*$  die effektive Elektronenmasse und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum kennzeichnet.

Im Bereich  $eU \ll \phi_B$  liegt kein Energieniveau des Moleküls im Spannungsfenster vor. Der Tunnelstrom hängt linear von der angelegten Spannung  $eU$  ab und Gleichung

## 2.3. Ladungstransport in der Metall-Molekül-Metall-Anordnung



**Abb. 2.5.:** a) Schematische Darstellung eines MOA-Moleküls zwischen der linken Pt-Elektrode und der rechten AuPd-Elektrode. b) Energiediagramm der in a) aufgeführten Darstellung bei  $U = 0$  V beidseitig geerdet. c) Energiediagramm bei Anlegen einer Spannung  $U > 0$  V.

2.2 kann wie folgt genähert werden:

$$I \propto U \exp(-\beta d) \quad \text{mit} \quad \beta = \frac{4\pi\sqrt{2m^*\phi_B}}{h} \quad (2.3)$$

Im Bereich  $eU > \phi_B$  befinden sich Energieniveaus im Spannungsfenster, folglich liegt eine dreieckige Barrierenform vor [33–35], die mit Fowler-Nordheim-Tunneln (FNT) bezeichnet wird:

$$I \propto U^2 \exp(-\beta_{FN} d) \quad \text{mit} \quad \beta_{FN} = \frac{8\pi\sqrt{2m^*}}{3heU} \phi_B^{3/2} \quad (2.4)$$

Mithilfe dieser beiden Formeln kann  $A$ ,  $\phi_B$ ,  $\beta$  und  $\bar{d}$  bestimmt werden. Aus diesen gemittelten Werten werden in dieser Arbeit durch Vergleich mit der Landauer-Formel molekulspezifische Interpretationen abgeleitet.

### Landauer Formel

Um die Leitfähigkeit eines einzelnen Moleküls in der MMM-Anordnung abzuschätzen, wird die Single-Channel-Landauer-Formel für die Leitfähigkeit betrachtet. Hierbei wird das Molekül als ein Widerstand zwischen Metallelektroden angesehen, dessen Leitfähigkeit ( $G_{Molekül}$ ) [32, 36, 37] wie folgt definiert ist:

$$G_{Molekül} = \frac{I}{U} = G_0 * \exp(-\beta d) * T_L * T_R \quad (2.5)$$

mit  $G_0 = 77\mu S$  als Leitfähigkeitsquantum,  $\beta$  als Abklingkonstante,  $d$  als Moleküllänge und  $T_{L,R}$  als Transmissionskoeffizient für den linken Metall-Molekül- und rechten Metall-Molekül-Kontakt. Der exponentielle Teil der Gleichung beinhaltet die spezifischen Eigenschaften des Moleküls. Die Transmissionskoeffizienten charakterisieren die Bindung an der Metall-Molekül-Grenzfläche und wurden im Abschnitt 2.2 (vgl. S. 14) erläutert. Dabei hängt der Transmissionskoeffizient ( $T$ ) von der elektrischen Wechselwirkung an der Metall-Molekül-Grenzfläche ab. Die Single-Channel-Landauer-Formel wird hier auch erfolgreich für Kombinationen von Molekülen eingesetzt. Hierfür werden die Moleküle als Bauelemente aufgefasst, die in Serie- oder in Parallelschaltung vorliegen.

### Transition Voltage Spectroscopy (TVS)

Die TVS ist eine spezielle Auftragsform, bei dem der Übergang von direktem zu Fowler-Nordheim-Tunneln auch ohne das Anlegen einer großen Spannung bestimmt werden kann [37, 38]. Hierfür werden der Tunnelprozess und die Verformung der Potentialbarrieren in den beiden Bereichen  $eU \ll \phi_B$  und  $eU > \phi_B$  betrachtet. Während nach Gleichung 2.3 ein linearer Zusammenhang zwischen dem Strom  $I$  und der Spannung  $U$  vorliegt, hängt nach Gleichung 2.4 im Bereich  $eU > \phi_B$  der Strom  $I$  proportional von  $U^2 \exp(c/U)$  ab, wobei  $c < 0$  ist.

In diesem Bereich (FNT) nimmt die Potentialbarriere eine Dreiecksform an und der Strom hängt von der Höhe und dem Abstand der Barriere ab.

Wird nun  $\ln(I/U^2)$  vs.  $1/U$  aufgetragen, so erscheint für  $eU \ll \phi_B$  ein positive Steigung und für  $eU > \phi_B$  eine negative Steigung. Das sich dabei ergebende Minimum  $V_m$  gibt somit den Übergang von direktem Tunneln zu FNT wieder. Nach Beebe *et al.* ist dieses Minimum  $V_m$  proportional zu  $\phi_B = E_F - E_{HOMO}$  oder  $\phi_B = E_{LUMO} - E_F$ , je nach Transportprozess, und kennzeichnet die Potentialbarriere des Moleküls. Liegt kein Minimum vor, so ist dies ein Hinweis darauf, dass nur ein Tunnelprozess vorliegt [38].

## 2.4. Einzel-Elektron-Transport

Allgemein gilt für Gated-Metall-Molekül-NP-Molekül-Metall-Anordnungen (MMNMM-Anordnungen), dass eine schwache Kopplung des NPs an die Gate-Elektrode vorliegt. Dieser Fall kann als Einzel-Elektron-Transistor (SET) angesehen werden. Für den SET wird der Ladungstransport durch eine MMNMM-Anordnung, welche zusätzlich mit einer ganzflächigen Gate-Elektrode versehen ist, betrachtet. Die ganzflächige Gate-Elektrode koppelt an das NP durch eine isolierende Schicht, durch welche die Elektronen nicht durchtunneln können. Das leitende NP mit unter 4,4 nm Durchmesser befindet sich in einer räumlichen Distanz von ungefähr einem Nanometer zu den Elektroden. Zwischen dem NP und der Elektrode befindet sich das Molekül, welches als nicht leitende Barrierschicht angesehen wird. In diesem Fall ergeben sich Tunnel-Grenzflächen mit einer elektrischen Kapazität von weniger als  $10^{-18}$  F [39]. Die Abnahme der NP-Größe ist mit einem Anstieg der aufzubringenden Ladungsenergie ( $E_C$ ) vom Elektron verbunden. Eine festgelegte Anzahl an Elektronen liegt im NP vor. Unter der Bedingung, dass beide Elektroden geerdet sind, wird die Anzahl der Elektronen auf dem NP als 0 festgelegt. Wird nun ein ausreichend kleines NP betrachtet, bei der die aufzubringende Energie  $E_C$  viel größer als die thermische Energie  $k_B T$  ist, so wird der Ladungstransfer von einer Elektrode über das Molekül auf das NP über das zweite Molekül zur anderen Elektrode blockiert. Der Fall, dass die aufzubringende Energie nicht ausreichend ist, um dem NP ein Extra-Elektron hinzuzufügen und somit der Ladungstransfer blockiert wird, wird als Coulomb-Blockade bezeichnet. In Formeln ausgedrückt, bedeutet diese Bedingung, dass  $E_C = e^2/2C \gg k_B T$  gilt, wobei  $C$  die effektive Kapazität des NPs ist.

Im Folgenden wird dieser Effekt unter Anlegen einer Spannung betrachtet. Wird eine Spannung angelegt, so gilt für den Fall, dass die angelegte Spannung  $|U|$  kleiner als  $2E_C/e$  ist, dass der Ladungstransport durch die elektrostatische Abstoßung blockiert wird [40] (Coulomb-Blockade). Nimmt die Spannung zu, so dass  $|U|$  größer als  $2E_C/e$  ist, haben folglich die Elektronen aus der Elektrode genügend Energie, um den möglichen Energiezustand  $N+1$  im NP zu besetzen. Dadurch kann der Strom fließen und ein Sprung in der  $I/U$ -Kurve gemessen werden. Anschließend beginnt ein neuer Ladungszyklus. Dieser Effekt wird über die Gate-Elektrode gesteuert. Dabei wird eine konstante  $U_{SD}$ -Spannung und zusätzlich eine Gate-Spannung angelegt. Durch die Verschiebung der NP-Zustände relativ zum Fermi-niveau, hervorgerufen durch die Gate-Spannung, kann die Coulomb-Blockade überwunden werden. Die

Ladungsenergie  $E_C$  ist wie folgt definiert:

$$E_C = e^2/2(C_L + C_R + C_{Bg}) = e^2/2C_\Sigma. \quad (2.6)$$

Dabei spiegeln  $C_L, C_R$  die kapazitive Kopplung zur linken und rechten Elektrode,  $C_{Bg}$  die kapazitive Kopplung zur Gate-Elektrode und  $C_\Sigma$  die Summe aller kapazitiver Kopplungen wider. Die Form und die Breite der Coulomb-Stufen hängen von der Ladung  $Q_0$  auf dem NP ab. Nach Tinkham *et al.* [41] folgt aus der Schwellspannung  $\Delta U_\pm$ , um ein Elektron hinzuzufügen oder abzuziehen, folgender Zusammenhang:

$$\Delta U_\pm(Q_0) = \frac{(Q_0 \pm e)^2}{2eC_\Sigma} - \frac{Q_0^2}{2C_\Sigma} = \frac{e \pm 2Q_0}{2C_\Sigma}. \quad (2.7)$$

Anders ausgedrückt kann eine vorhandene Ladung  $Q_0$  auf dem NP bei  $U = 0$  V zu einer relativen Distanzänderung zwischen den Stufen führen. Die Ladungsenergie wird durch die Spannungsdifferenzen zwischen zwei Peaks berechnet:

$$e \cdot \Delta U_C = (\Delta U_+ - \Delta U_-) = \frac{2Q_0e}{C_\Sigma} = \frac{4E_C \cdot Q_0}{e}. \quad (2.8)$$

Da das Phänomen des Einzel-Elektron-Transistors nur für kleine NP ( $d < 4,4$  nm) zu beobachten ist und in dieser Arbeit jedoch größere AuNP ( $d \approx 13$  nm) verwendet werden, könnte dieses Phänomen nur für sehr tiefe Temperaturen auftreten. Diese Beobachtung bleibt jedoch aus.

## 2.5. Temperaturabhängige Transportmechanismen

Für zukünftige elektronische MMM-Anordnungen im Nanometerbereich ist das detaillierte Verständnis sowie die Kontrolle des elektronischen Transportes in MMM-Anordnungen von essentieller Bedeutung. Im Vergleich zu makroskopischen Anordnungen zeigen diese Anordnungen, wie beispielsweise molekular funktionalisierte-Metall-Nanopartikel-Anordnungen, unterschiedliche elektronische Transportmechanismen. Zum tieferen Verständnis der Leitfähigkeit der Moleküle in der MMM-Anordnung werden Transportmechanismen temperaturabhängig untersucht.

Mögliche temperaturabhängige Transportprozesse für die hier vorgesehenen Anordnungen von NP zwischen Elektroden sind Hopping-Prozesse [42, 43], Superaustausch-Kopplung (variable Bereichs-Hopping) [44–46] und das Granular-Metall-Leitfähigkeits-

## 2.5. Temperaturabhängige Transportmechanismen

modell (GMM) [47]. Da das GMM nur für Bulk-Materialien gilt, findet es hier keine Anwendung und wird nicht näher behandelt.

Der Hopping-Prozess beschreibt den thermisch aktivierten Ladungstransfer bei Temperaturen  $\geq 200$  K. Hierbei werden lokalisierte Zustände im Molekül, die bei Raumtemperatur mit Elektronen belegt sind, betrachtet. Die Barriere zwischen zwei benachbarten, lokalisierten Zuständen wird thermisch durch die Elektronen-Phononen-Wechselwirkung gesenkt, so dass die Elektronen genügend Energie aufbringen können, um von einem Zustand zum benachbarten Zustand hüpfen zu können. Die Aktivierungsenergie  $E_A$  kann durch die Arrhenius-Relation für die Leitfähigkeit  $G$  bestimmt werden:

$$G \propto \frac{V}{d} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.9)$$

Die thermische Aktivierungsenergie schwankt üblicherweise zwischen 0,1 und 0,4 eV [48]. Mit abnehmender Temperatur nimmt die Temperaturabhängigkeit ab, da der Hüpf-Prozess über mehrere stochastisch verteilte Zustände erfolgt. Dieser Ladungstransport-Mechanismus, auch Superaustausch-Kopplung (SE) genannt, ist charakterisiert durch den Transfer von Elektronen oder Löchern in einem Schritt von einem Donator- zu einem Akzeptor über Brückenorbitale. Diese Brückenorbitale werden dazu verwendet, um das elektronische Koppeln zu ermöglichen. Während der Donator- und Akzeptor-Teil dieselbe Energie aufweisen, liegt für den Brücken-Teil eine deutlich unterschiedliche Energie vor. Als Beispiel wird das Modell von Berlin *et al.* [45] aufgeführt, das den thermisch aktivierten Ladungstransport einer MMM-Anordnung untersucht. Hierbei besteht das Molekül aus  $\pi$ -konjugierten Teilen, die durch einen  $\sigma$ -gebundenen Abstandshalter verbunden sind. Betrachtet wird ein Ladungsträger in einem Molekül, das eine schwache Kopplung zu den Nachbarn vorweist. Bei einer schwachen Wechselwirkung zwischen der Wellenfunktion des Ladungsträgers und den angrenzenden Nachbar-Zentren kann jeder Hopping-Prozess als ein Ladungstransfer zwischen einem neutralen ( $C_i$ ) und einem ionischen Nachbarn ( $C_{i+1}$ ) der  $\pi$ -konjugierten Teile betrachtet werden. Diese Superaustausch-Kopplung kann wie folgt ausgedrückt werden:



In der Gleichung 2.10 ist der Hopping-Prozess für den Elektronentransfer dargestellt, sie gilt in entsprechender Weise auch für den Lochtransfer. Hierbei kennzeichnet  $i$  die Position des Moleküls. Die Gleichung 2.10 impliziert, dass keine Ionenpaare gebildet

werden, sondern der Ladungstransport durch die Ladungsverlagerung erfolgt. Da  $\pi$ -konjugierte Moleküle ein niedriges Ionisierungspotential sowie eine hohe Elektronenaffinität im Vergleich zu  $\sigma$ -gebundenen Molekülen aufweisen, werden Ladungsträger ausschließlich auf  $\pi$ -konjugierten Teilen des Moleküls lokalisiert sein. Das Entfernen des Ladungsträgers von einem  $\pi$ -konjugierten Nachbarn ( $C_i$ ) (Donator) und die Hinzugabe dieses Ladungsträgers auf einen anderen  $\pi$ -konjugierten Nachbarn ( $C_{i+1}$ ) (Akzeptor) wird durch die Reorganisationsenergie ( $E_{SE}$ ) charakterisiert. Die Hoppingrate des Hopping-Prozesses zwischen benachbarten  $\pi$ -konjugierten Teilen kann wie folgt beschrieben werden:

$$Y_{SE} = \frac{\Delta E^2}{\hbar} \left( \frac{\pi}{E_{SE} * k_B T} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_{SE}}{4k_B T}\right) \quad (2.11)$$

Dabei reflektiert die Kopplungsmatrix  $\Delta E$  die Stärke der Kopplung zwischen den  $\pi$ -konjugierten Teilen.

## 2.6. Lichtinduzierte Phänomene

Die Photoleitfähigkeit wird durch die Erzeugung der Ladungsträger im Valenz- oder Leitungsband mittels einfallendem Licht ermöglicht, die zur Steigerung der Leitfähigkeit führt. Der Beitrag von Nakanishi *et al.* betrachtet die Photoleitfähigkeit und inverse Photoleitfähigkeit einer dreidimensionalen Schicht aus funktionalisierten Metall-Nanopartikeln zwischen Metall-Elektroden [49]. Die Gold- oder Silber-Nanopartikel (Durchmesser  $d = 5,6 \pm 0,8$  nm), die mit unterschiedlichen Molekülhüllen funktionalisiert sind, werden auf einer Glas- oder Teflonfläche immobilisiert. Die Schichtdicke der Nanopartikel (NP) beträgt ca. 120-300 nm. Auf diese NP-Schicht werden Gold-Palladium-Elektroden mit einem Abstand von  $50 \mu\text{m}$  zueinander gesputtert. Anschließend wird der Einfluss des Lichts bei unterschiedlichen Wellenlängen (nahe der Plasmonenresonanz der Nanopartikel) untersucht. Dabei zeigt sich, dass abhängig von den jeweiligen Molekülhüllen die Leitfähigkeit steigt oder fällt. Hierbei spielt die elektrische Ladung der Molekülhüllen eine entscheidende Rolle. Während für eine nicht geladene Molekülhülle die Leitfähigkeit bei Lichtbestrahlung steigt, zeigen geladene Moleküle einen Abfall der Leitfähigkeit. Beide Szenarien können mittels eines Modells erklärt werden, bei dem die Nanopartikel-Schicht und die Molekülschicht durch eine Dichte aus diskreten Einfang-Zuständen charakterisiert werden, welche im thermischen Gleichgewichtszustand mit gefangenen Ladungsträgern gefüllt sind. Zunächst wird die NP-Schicht mit einer ungeladenen Molekülschicht betrachtet.

Hierbei gilt, dass sich die Einfang-Zustände nur auf den NPn befinden, da die LUMOs der ungeladenen Molekülschicht (z. B. Endgruppe -COOH) deutlich höher liegen (3-5 eV [50, 51]) als unbesetzte Zustände von Gold oder Silber.

Wird nun Licht nahe der Plasmonenresonanz eingestrahlt, so werden Elektronen aus dem Valenzband der NP-Schicht in das Leitungsband der NP-Schicht angeregt. Somit füllen photoinduzierte Elektronen energetisch angeregte Zustände (ca. 2 eV) im NP auf, wodurch die Zahl der freien Ladungsträger steigt und schlussfolgernd die Leitfähigkeit des Systems erhöht wird.

Ist das NP mit geladenen Molekülen (z. B. Endgruppen -COO<sup>-</sup>) stabilisiert, treten zusätzlich zu den Einfang-Zuständen der NP-Schicht auch Einfang-Zustände der Molekül-Schicht hinzu. Die Voraussetzung hierfür ist, dass die Leitungsorbitale dieser Einfang-Zustände kleiner sind als die Plasmonenresonanz des NPs. Ohne Lichteinstrahlung liegen diese Zustände oberhalb der Fermienergie des NPs. Bei Bestrahlung mit Licht werden diese Einfang-Zustände der geladenen Molekülschicht von freien Ladungsträgern gefüllt, welche nicht mehr zum Ladungstransport beitragen können, und die Leitfähigkeit des Systems wird verringert.



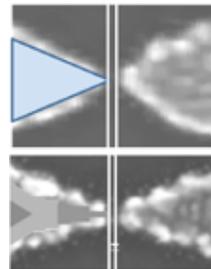
# Grundlagen zur Test-Bauelement Herstellung

Viele Herausforderungen sind noch zu überwinden, um molekulare Nanoobjekte in die Nanoelektronik zu implementieren. Die Herausforderungen bestehen darin, sowohl reproduzierbare nanoelektronische Strukturen herzustellen, als auch die kontrollierte Immobilisierung molekularer Elemente in diese nanoelektronischen Strukturen zu ermöglichen. Im Folgenden werden zunächst die verschiedenen Verfahren der Nanostrukturierung betrachtet und anschließend verschiedene Methoden zur Immobilisierung molekularer Elemente vorgestellt.

### 3.1. Verfahren zur Nanoelektroden-Herstellung

Elektronenstrahl-Lithographie (EBL) [52, 53]

Die EBL ist ein spezielles Verfahren zur Strukturierung gewünschter Formen im Nanometerbereich. Die Strukturierung erfolgt durch einen Elektronenstrahl, der durch die lokale Belichtung einer elektronenstrahlempfindlichen Schicht (Photolackschicht) zur lokalen chemischen Änderung der Photolackschicht führt, so dass dieser belichtete Bereich durch einen Entwicklungsprozess entfernt werden kann. Verschiedene Einflussfaktoren, wie bei-



**Abb. 3.1.:** Erläuterung siehe Text.  
Entnommen aus [52].  
Mit freundlicher Genehmigung der IOP Publishing, Copyright 2012.

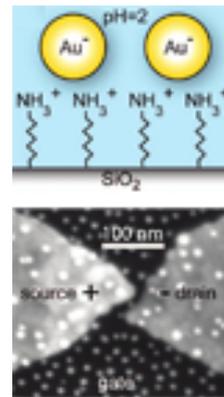
spielsweise der Durchmesser des Strahles, die Elektronenstreuung im Substrat (Proximity-Effekt) und die Photolackentwicklung, limitieren die Auflösung der Elektronenstrahl-Lithographie.

Der Proximity-Effekt wird durch zwei Komponenten beeinflusst: der Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen des Strahls untereinander sowie der Wechselwirkung der Elektronen des Strahls mit den Elektronen des Substrates. Dadurch kommt es zu einer Überstrahlung der vorgesehenen Strukturen. In ihrem Artikel zeigen M. Manheller *et al.* [52] siehe Abbildung 3.1 (Tabelle A.1, vgl. S. XLI), dass durch die Optimierung des Photolacksystems und des Proximity-Effektes Nanoelektrodenpaare mit Abständen von 3 nm hergestellt werden können. Dadurch ermöglicht diese Methode die gleichzeitige Kontaktierung vieler Nanoobjekte an die Außenwelt.

Manfrinato *et al.* [53] gelang es, Nanoelektrodenabstände von ca. 2 nm herzustellen. Dabei verwendeten sie den Elektronenstrahl eines Aberration-korrigierten Rasterelektronenmikroskops, der einen Durchmesser von 0,15 nm hat. Als die zu beschreibende Schicht wird Wasserstoff-Silsesquioxane (HSQ) verwendet, da es ein besonders hohes Auflösungsvermögen aufweist.

### Elektromigration [54–60]

Eine mögliche Methode zur Herstellung von Nanoelektroden mit Abständen im Nanometerbereich ist die Elektromigration. Diese Methode beruht auf dem Prinzip, dass durch Anlegen einer großen Stromdichte in einem metallischen Draht, die Diffusion der Atome eingeleitet wird [61]. Die Kontrolle über die Wanderung der Atome ermöglicht die Herstellung von Sub-Nanometer-Lücken [62, 63], wodurch die Kontaktierung von einer abzählbaren Anzahl an Molekülen ermöglicht wird. Die Abbildung 3.2 zeigt Nanoelektroden, die durch Elektromigration (entnommen aus [55]) hergestellt wurden. Die obere Abbildung von 3.2 skizziert den Selbstanordnungsprozess, bei dem sich negativ geladene Nanopartikel aus einer sauren Lösung an die protonierten Aminogruppen (Endgruppe der selbstorganisierenden Monoschicht (SAM)) bin-



**Abb. 3.2.:** Erläuterung siehe Text. Entnommen aus Abbildung [55]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2008.

### 3.1. Verfahren zur Nanoelektroden-Herstellung

den. Die untere Abbildung aus 3.2 zeigt ein REM-Bild eines Einzelnanopartikels (10 nm), das den Stromfluss zwischen der Quelle- und Senke-Elektrode ermöglicht. In dem Bericht zeigen Kuemmeth *et al.* [55], dass durch die Immobilisierung von Einzelnanopartikeln (durch Anwendung von SAM) zwischen diesen Nanoelektroden die elektrischen Eigenschaften der Moleküle untersucht werden können (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [55]).

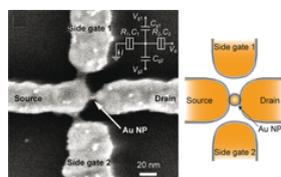
Der Bericht von Xiang *et al.* [57] zeigt die reproduzierbare Trennung und Wiederverbindung von Nanoleitungen mit sub-5nm Elektrodenabständen durch den Elektromigrationsprozess. Das wiederholte Schließen der Nanoleitungen wurde durch das Anlegen einer Rampenspannung ermöglicht.

#### Elektrochemische Deposition [64–69]

Eine weitere Methode zur Herstellung der Nanoelektroden mit Abständen im Nanometerbereich bietet die elektrochemische Depositionsmethode. Diese Methode basiert darauf, dass zwei isolierte Elektroden mit unterschiedlichen Redox-Potentialen in Kontakt gebracht werden und dabei der Austausch von Elektronen ermöglicht wird. Während die Abgabe von Elektronen als Oxidation bezeichnet wird, ist die Aufnahme von Elektronen durch die Reduktion charakterisiert [70].

Mithilfe der EBL werden zunächst Metallelektroden mit einer relativ großen Elektrodenlücke (50 nm) auf einem Substrat hergestellt. Bei einer elektrochemischen Reaktion werden die Metallionen aus der Elektrolytlösung reduziert und auf der Oberfläche einer Metallelektrode deponiert.

Dabei können die Materialien der Elektrode dem deponierten Stoff entsprechen oder sich von diesem unterscheiden. Mittels dieser Methode können Nanoelektrodenlücken von mehreren Ångström bis 10 nm geschaffen werden [71]. Die Herstellung heterometallischer Nanoelektroden mit Abständen im Nanometerbereich wird in der Arbeit von Kashimura *et al.* [65] thematisiert. In ihrem Bericht verwenden Mada *et al.* die elektrochemische Deposition, um einen Doppeltor-Einzel-Elektronen-Transistor zu formen (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [67]), der als logischer Operator eingesetzt werden kann. Während in der linken Abbildung 3.3 das REM-



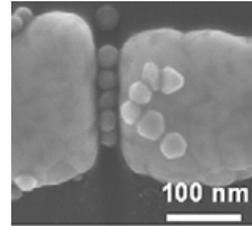
**Abb. 3.3.:** Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [67]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2012.

Bild des Doppeltor-Einzel-Elektronen-Transistors gezeigt wird, zeigt die rechte Abbildung die schematische Illustration dieser Anordnung.

### Fokussierte Ionenstrahl-Lithographie (FIB) [72–78]

Ein weiteres Herstellungsverfahren der Nanoelektroden mit Abständen im Nanometerbereich ist die FIB [72].

Dabei übernimmt der fokussierte Ionenstrahl die Funktion eines Messers, das eine Leiterbahn durchtrennt. Der Durchmesser des Strahls (ca. 10 nm) ermöglicht Elektrodenabstände im Sub-20-Nanometer-Bereich [79]. Vorteile dieser Methode liegen in der guten Reproduzierbarkeit sowie in der hohen Geschwindigkeit des Schneidens der Nanoelektroden [71]. In dem Artikel von Jafri *et al.* werden REM-Bilder von Nanopartikeln zwischen Nanoelektroden (Nanoelektrodenabstände von 11 bis 25 nm), die durch FIB hergestellt wurden (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [73]), gezeigt. Das Ziel dieser Untersuchung ist es, stabile Metall-Molekül-Verbindungen für molekular-elektronische Anordnungen zu schaffen. Dazu werden Monolagen von selbstorganisierenden Molekülen und die Funktionalitäten der AuNP variiert. Anschließend werden die AuNP zwischen den Nanoelektroden immobilisiert und die Kontaktwiderstände der unterschiedlichen Metall-Molekül-Anordnungen gemessen.



**Abb. 3.4.:** Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [73]. Mit freundlicher Genehmigung der Elsevier B.V., Copyright 2010.

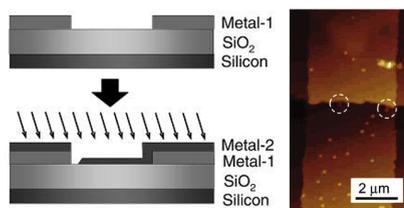
### Aufdampfprozess unter einem Winkel [80–83]

Die Herstellung von kleineren Abständen zwischen Metallelektroden wird durch die Kombination der Optischen Lithographie mit einem Aufdampfprozess unter einem Winkel ermöglicht. Hierbei ist der entscheidende Schritt der kontrollierte Winkel, unter dem die Deposition des Metalls zur Oberflächennormale des Substrats stattfindet. Dank des schrägen Einfallswinkels des Aufdampfprozesses, entstehen kleinere Nanometerabstände. Dieser Prozess ermöglicht die reproduzierbare Herstellung von Nanoelektroden mit Abständen kleiner als 10 nm [83]. Durch die Abfolge eines Aufdampfprozesses, Optischer Lithographie, einem Ätzverfahren und dem Strippen des Photolackes werden zunächst Metall-Elektroden mit großen Abständen hergestellt (20  $\mu\text{m}$ ). Im Anschluss wird in einem schrägen Winkel in Bezug auf die

### 3.1. Verfahren zur Nanoelektroden-Herstellung

Oberflächennormale des Substrates der ganzflächige Aufdampfprozess des zweiten Metalls durchgeführt. Hierbei wird eine Kante des ersten Metalls als Schattenmaske verwendet. Dabei entstehen die kleinen Nanometerabstände. In den letzten Schritten wird der Photolack aufgebracht und die unerwünschten Bereiche des zweiten Metalls durch einen Ätzzvorgang entfernt. Zum Schluss wird der Photolack mittels eines Stripp-Verfahrens entfernt. Sun *et al.* [82] zeigen in ihrer Arbeit die Herstellung von Nanoelektroden mit Elektrodenabständen von 3 nm.

Im Artikel von Chu *et al.* werden Nanoelektroden verwendet, die durch den Aufdampfprozess unter einem Winkel hergestellt wurden (vgl. Abb. 3.5), um Ladungstransporteigenschaften von funktionalisierten AuNP mit Alkanketten mit unterschiedlicher Länge sowie Thiol- und Amino-Endgruppen dieser unterschiedlich langen Alkanketten zu untersuchen (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [80]).



**Abb. 3.5.:** Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [80]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2007.

#### Lithographie mit Masken [84–86]

Die Verwendung von Masken ermöglicht die Herstellung von zueinander gerichteten Nanoelektroden mit Abständen von 2 bis 10 nm. Dabei können die Masken aus Metallen, die in Kontakt mit Luft oxidieren (z. B. Aluminium [87]) und sich ausbreiten, oder aus selbstorganisierenden Molekülschichten (MEL = englischer Name) bestehen. Die Lithographie mit Masken verwendet die Masken als Abstandshalter, so dass die Herstellung von zueinander gerichteten metallischen Nanoelektroden, die aus denselben oder unterschiedlichen Materialien bestehen, ermöglicht wird.

MEL ist ein Verfahren zur Herstellung von Nanoelektroden mit Abständen im Bereich von 10 nm, das auf der Verwendung einer Molekülschicht (16-Mercaptohexadecansäure) als Photolackschicht basiert [84, 85]. Vorteilhaft ist hierbei die bevorzugte Bindung der Moleküle an die unterschiedlichen Metalle, wie beispielsweise Aluminium oder Nb, die für supraleitende Transportuntersuchungen wichtig sind. In dem Beitrag von Nishino *et al.* (Tabelle A.1, vgl. S. XLI) wird MEL verwendet, um homogene Nanoelektroden aus verschiedenen Materialien (Al, Au, Ni, Nb und Co) sowie heterogene Nanoelektroden (HENE), bestehend aus Nb und Co, herzustellen. Als selbstorganisierende Molekülschichten werden Moleküle verwendet, die eine Thiol-Endgruppe

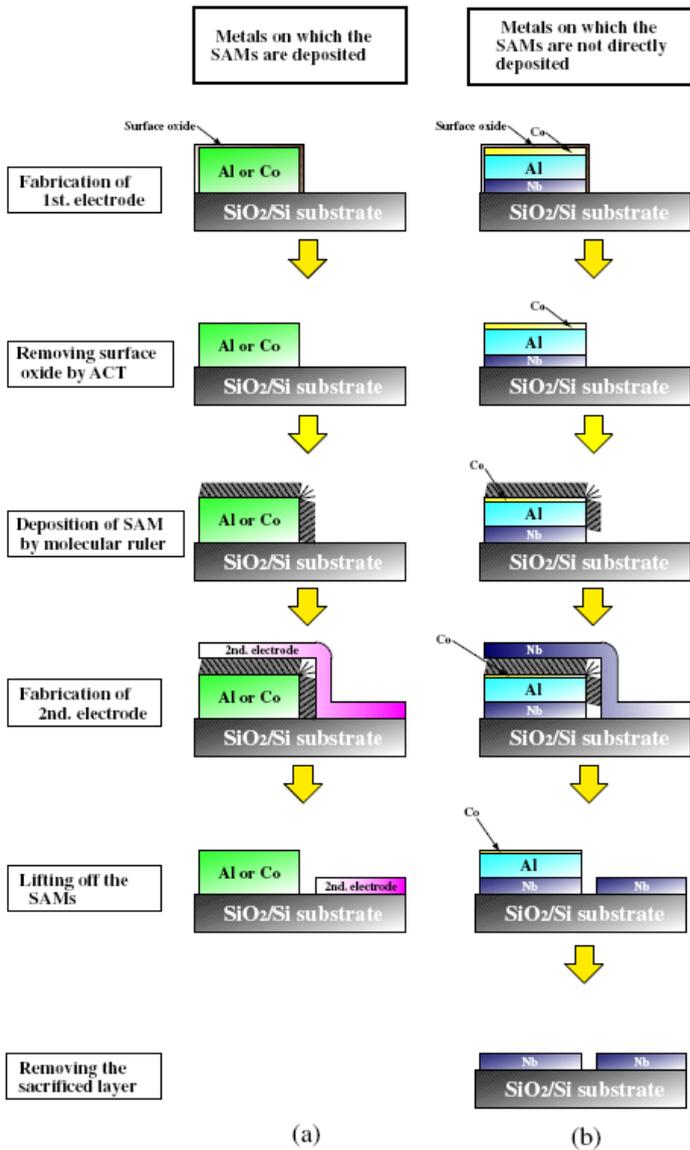
besitzen, da dadurch eine gute chemische Bindung an die Metalle gewährleistet wird. Die Schrittabfolge zur Herstellung der Nanoelektroden ist in Abbildung 3.6 (31) dargestellt. Die Nanoelektroden werden durch folgende Prozessschritte hergestellt: Aufdampfen der ersten Elektrode, Entfernung der oxidierten Schicht, Deponierung der selbstorganisierenden Molekülschicht, Aufdampfen der zweiten Elektrode und Lift-off-Prozess der Molekülschicht.

### Vertikale Nanoelektroden-Anordnung (Sandwich-Struktur) [71, 88–92]

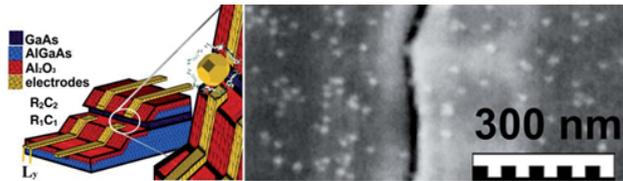
Die Herstellung einer großen Anzahl von Nanobauelementen wird mittels der vertikalen Nanoelektroden-Anordnung ermöglicht. Der Vorteil dieser Methode besteht darin, dass ohne den Einsatz von teuren Elektronenstrahl-Systemen Elektrodenlücken mit unter 10 nm Präzision hergestellt werden können. Die Hauptelemente dieses Herstellungsverfahrens beruhen auf der Optischen Lithographie sowie einem Ätzvorgang. Das Verfahren wird anhand der Sandwich-Strukturen (AlGaAs-GaAs-AlGaAs) basierend auf dem Bericht von [88] erläutert.

Zunächst wird durch Molekularstrahl-Epitaxie die Schichtfolge AlGaAs, GaAs und AlGaAs auf einem Substrat gewachsen. Durch den Einsatz von Optischer Lithographie sowie einem Nassätz-Prozess wird aus dieser Schichtfolge eine Mesastruktur geformt. Anschließend wird durch selektives Ätzen unter Verwendung von Zitronensäure und  $H_2O_2$  die GaAs-Schicht auf der Mesaseite einige 10 Nanometer weggeätzt, wodurch eine Kuhle entsteht. Im letzten Schritt werden mittels Optischer Lithographie die Elektroden definiert und aufgedampft. Die linke Abbildung von 3.7 zeigt eine schematische Illustration einer solchen vertikalen Nanoelektrodenanordnung, in der zwischen den Nanoelektroden ein Goldnanopartikel ( $d = 5$  nm) immobilisiert ist. Die rechte Abbildung von 3.7 repräsentiert ein REM-Bild der schematischen Illustration. Dieses Verfahren kann auch auf andere Materialien, wie beispielsweise einer Sandwich-Struktur bestehend aus Silizium-SiO<sub>2</sub>-Silizium, angewendet werden [91, 92]. Dadurch können typische molekulare oder nanokristalline Charakteristika, wie z. B. Coulomb-Blockaden [88] oder magneto-elektrische Eigenschaften [93] (Tabelle A.1), untersucht werden. Diese Methode bietet eine einfache, gut reproduzierbare und wirtschaftlich vorteilhafte Möglichkeit, metallische Elektroden herzustellen, deren Lückenabstand im Nanometerbereich liegt. Zusätzlich ist es eine vielversprechende Konstruktionsmethode, um eine große Anzahl von Nanoverbindungen zu fabrizieren [71].

### 3.1. Verfahren zur Nanoelektroden-Herstellung



**Abb. 3.6.:** Schemaskizze des molekularen selbstorganisierenden Herstellungsverfahrens. Entnommen aus [85]. Mit freundlicher Genehmigung der IOP Publishing, Copyright 2011.



*Abb. 3.7.: Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [93]. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2012.*

### Methodenvergleich:

In dieser Arbeit wird die Herstellung der Nanoelektroden unter Verwendung von EBL in Kombination mit einer Maske verwirklicht. Die genaue Beschreibung der Herstellung der Nanoelektroden wird im Abschnitt 5.1 (vgl. S. 68) erläutert. Die hier verwendete Methode ist zwar für die Großserienproduktion nicht geeignet, zeigt jedoch im Vergleich zu den in diesem Abschnitt beschriebenen Methoden die optimalen Bedingungen für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Metall-Molekül-Metall-Anordnungen. Im Folgenden werden die Nachteile der jeweiligen Methoden für die hier verwendeten Metall-Molekül-Metall-Anordnungen aufgeführt. Die Elektromigration hat den Nachteil, dass mögliche Ablagerung von Metallpartikeln mit Durchmessern im Bereich von 1-3 nm zwischen den Elektrodenlücken [71] verbleiben. Die Nano-Metallreste können Einfluss auf die Transportphänomen-Untersuchungen von Nanosystemen (z. B. durch Verkürzung des Abstandes, SET-Effekt) nehmen und dadurch die Messungen verfälschen [94]. Da in dieser Arbeit die molekularen Eigenschaften untersucht werden und Nano-Metallreste diese verfälschen könnten, eignet sich die Elektromigration nicht für diese Arbeit.

Nachteile der elektrochemischen Deposition sind durch die unebene oder klumpige Beschichtungsschicht auf den Elektroden gegeben, wodurch die reproduzierbare Herstellung der Nanoelektroden nicht möglich ist. Auch die Langzeit-Stabilität sowie die Haltbarkeit der Elektroden-Materialien können aufgrund der extrem dünnen Beschichtungsschicht nicht gewährleistet werden [95].

Mittels FIB können in die Grenzflächen der zueinander gerichteten Elektroden Fremdionen intrinsisch eingebaut werden. Diese Fremdionen können die charakteristischen Transporteigenschaften der zwischen den Elektroden funktionalisierten AuNP überlagern und somit verfälschen.

Die vertikale Nanoelektroden-Anordnung bietet im Gegensatz zu den bisher genannten Methoden für die hier zu untersuchende Metall-Molekül-Metall-Anordnungen

### **3.1. Verfahren zur Nanoelektroden-Herstellung**

---

keine Nachteile. Zusätzlich bietet sie die Möglichkeit der Großserienproduktion. Daher wäre diese Methode auch für zukünftige Herstellungsverfahren geeignet.

### 3.2. Immobilisierung der Nanopartikel zwischen Nanoelektroden

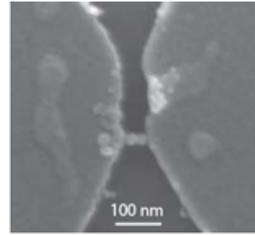
Um die erfolgreiche Charakterisierung der molekularen Transporteigenschaften zu ermöglichen, müssen die Moleküle zunächst in die Nanoelektronik integriert werden. Hierfür müssen die Moleküle an die Nanoelektroden adsorbiert werden, so dass eine Metall-Molekül-Grenzfläche entsteht. Die Größe der Moleküle (1 bis 2 nm) führt dazu, dass Nanoelektroden mit Abständen von 1 bis 2 nm benötigt werden. Die Herstellung dieser Abstände ist jedoch mit aufwendigen Prozessen begleitet. Eine elegante Möglichkeit diese Größenunterschiede zu überwinden, bieten funktionalisierte Goldnanopartikel. Ein funktionalisierter Nanopartikel kann unter Verwendung unterschiedlicher Methoden, die im Folgenden aufgeführt werden, zwischen den Elektroden (mit Abständen von 10 -100 nm) immobilisiert werden. Durch die Immobilisierung der funktionalisierten Nanopartikel zwischen den Nanoelektroden können verschiedene Phänomene der Nanopartikel sowie der Moleküle untersucht werden. Diese umfassen zusätzlich zu den Charakterisierungen der Leitfähigkeit auch Untersuchungen der Korrelation zwischen Leitfähigkeit und Kraft während einer Bildung und Trennung einer Molekül-Metall-Grenzfläche [96], der optoelektronischen molekularen Eigenschaften [97], der thermodynamischen Stabilitäten sowie den magnetischen Eigenschaften der Moleküle für den Einsatz in der Spintronik [21]. Auch das Coulomb-Blockade-Verhalten der Nanopartikel (z. B. aus CdSe, Au, Ag, Pt) mit Durchmessern kleiner als 5 nm, immobilisiert in einer Transistor-Anordnung bei Temperaturen  $< RT$ , können untersucht werden [98–100].

#### Dielektrophoretische Immobilisierung (DEPT) [54, 58, 92, 101–120]

Zur Durchführung der dielektrischen Immobilisierung wird ein Tropfen der Lösung von Nanopartikeln auf die Nanoelektrodenpaare gegeben, zwischen denen anschließend ein elektrisches Feld (E-Feld) angelegt wird. Das angelegte E-Feld zwischen den metallischen Nanoelektroden führt dazu, dass die ungeladenen Objekte, die sich in einem flüssigen dielektrischen Medium befinden, polarisiert werden. Die Wechselwirkung mit dem inhomogenen elektrischen Feld bewirkt eine Kraft auf die Nanopartikel. Diese Kraft führt dazu, dass die Nanopartikel sich in den Bereich hoher Feldstärke bewegen und somit zwischen den metallischen Nanoelektroden immobilisiert werden.

### 3.2. Immobilisierung der Nanopartikel zwischen Nanoelektroden

Abhängig davon, ob es sich um ein ungeladenes oder geladenes Nanopartikel handelt, wird ein Gleichstrom oder Wechselstrom angelegt. Die Immobilisierung eines Einzelnanopartikels durch dielektrophoretische Immobilisierung zwischen den metallischen Nanoelektroden zeigen beispielsweise Cheon *et al.* [101]. Der Bericht von Dadosh *et al.* dokumentiert die dielektrophoretische Immobilisierung eines einzelnen Dimers (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [102]). Das zugehörige REM-Bild Abbildung 3.8 zeigt nachweislich einen Dimer zwischen den metallischen Nanoelektroden.

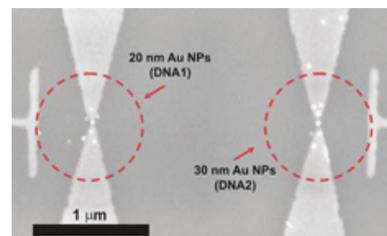


**Abb. 3.8.:** Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [102]. Mit freundlicher Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 2005.

#### Immobilisierung durch Verwendung einer selbstorganisierenden Monoschicht (SAM) [55, 59, 66–68, 73, 80, 85, 90, 93, 111, 121–131]

Selbstorganisierende Monoschichten aus Molekülen organisieren sich in großen wohldefinierten Domänen auf Oberflächen [132]. Sie bilden sich spontan beim Eintauchen der Oberflächen in die molekulare Lösung. Hierbei spielen die Molekül-Molekül- und Molekül-Substrat-Interaktionen eine Schlüsselrolle. Dabei können Molekül-Molekül-Interaktionen auf van-der-Waals-Kräften, elektrostatischen Effekten, Dipol-Dipol-,  $\pi$ - $\pi$ -Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrückenbindungen beruhen.

Die Molekül-Substrat-Interaktionen können in die beiden Typen: Chemisorption und Physisorption (Abschnitt 2.2) unterteilt werden. SAMs spielen eine entscheidende Rolle in der Nanotechnologie. Moleküle bilden Monolagen auf der Oberfläche von Metallen, Metalloxiden und Halbleitern. Durch geeignete Wahl der Kopfgruppen der Moleküle können Substratoberflächen funktionalisiert werden, indem Nano- oder Mikroobjekte selektiv an die SAM gebunden werden. Beispielswei-



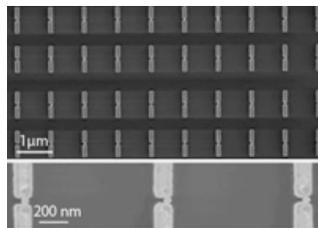
**Abb. 3.9.:** Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [124]. Mit freundlicher Genehmigung vom WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright 2005.

se untersuchten Chung *et al.* in ihrer Arbeit Coulomb-Blockaden von immobilisierten DNA-modifizierten Goldnanopartikel zwischen metallischen Nanoelektroden unter Verwendung der SAM-Methode (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [124]). Dabei werden zunächst Nanoelektroden durch Elektronenstrahl-Lithographie hergestellt (Abb. 3.9). Anschließend werden sie in eine Lösung getaucht, die aus der ersten Sequenz der DNA besteht. Im nächsten Schritt wird unter Verwendung einer AFM-Spitze auf die Ränder der zueinander gerichteten Elektrodenspitzen die zweite Sequenz der DNA angebracht. Im letzten Schritt werden die mit DNA-modifizierten Goldnanopartikel hinzugegeben, die sich an die zweite DNA-Sequenz binden [124].

### Einkerbungsmethode [133]

Die Einkerbungsmethode nutzt die Kapillarkräfte, die durch eine geeignete strukturierte Vorlage, bestehend aus Löchern und Lücken, erzeugt werden.

Hierbei werden unter Verwendung der Optischen Lithographie metallische Nanoelektroden auf einer Substratoberfläche hergestellt, welche einen Abstand von 50 nm zueinander aufweisen (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [133]). Im nächsten Schritt werden diese mit einer Polymerlackschicht bedeckt und anschließend unter Verwendung von Lithographie, kleine Fenster über den Elektrodenslücken vom Lack befreit. Dieses strukturierte Substrat wird unter einem kleinen Winkel (10 - 30°) in eine Nanopartikellösung eingelegt. Kapillarkräfte bewirken beim Verdampfen des Lösungsmittels, dass die Nanopartikel in die Löcher diffundieren.



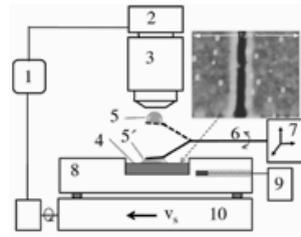
**Abb. 3.10.:** Erläuterung siehe Text.  
Entnommen aus [133].  
Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2004.

### Tröpfchenmethode [74–78]

Die Tröpfchenmethode ermöglicht die kontrollierte Positionierung von Einzelnanopartikeln zwischen metallischen Nanoelektroden (Tabelle A.1, vgl. S. XLI, [76]). Eine schematische Illustration dieser Methode ist in der rechten Abbildung 3.11 gezeigt. Die Ziffern 1-4 kennzeichnen folgende Geräte: 1-Computer, 2-Kamera, 3-Mikroskop und 4-Sonde. Das Tröpfchen mit der Nanopartikellösung befindet sich zunächst in der oberen Position (5) auf der Nadel (6).

### 3.2. Immobilisierung der Nanopartikel zwischen Nanoelektroden

Anschließend wird die Nadel über die Nanoelektrodenlücke positioniert und gedreht (7). Dabei wird darauf geachtet, dass sich der Rand des Tröpfchens auf der Nanoelektrodenlücke befindet. Anschließend wird die Probe auf 20-40° geheizt. Zusätzlich wird der Rand des Tröpfchens mit den angesammelten Nanopartikeln in die Richtung der Nanoelektrodenlücke feinjustiert und dadurch die Positionierung der Nanopartikel in der Nanoelektrodenlücke verwirklicht. Der obere rechte Quadrant der Abbildung 3.11 zeigt das REM-Bild eines Nanopartikels zwischen den Nanoelektroden, welches durch die Tröpfchenmethodik immobilisiert wurde.

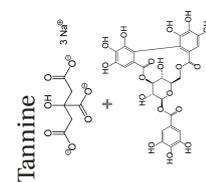


**Abb. 3.11.:** Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [76]. Mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing LLC, Copyright 2010.

#### Methodenvergleich:

Um die funktionalisierten AuNP zwischen den Nanoelektroden zu immobilisieren, wird in dieser Arbeit die dielektrische Immobilisierung angewendet. Vorteil dieser Methode ist die gezielte Immobilisierung von Einzelnanopartikeln zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. Ein weiterer Vorteil dieser Methode gegenüber der Immobilisierung durch Verwendung der SAM ist dadurch begründet, dass die Moleküle nicht überall auf der Elektrode deponiert sind. Somit liegen nur an der Molekül-Nanopartikel-Grenzfläche Kontaktstellen vor. Genau wie die vertikalen Nanoelektrodenanordnung bietet die Einkerbungsmethode eine einfache, gut reproduzierbare und wirtschaftlich vorteilhafte Möglichkeit, metallische Elektroden mit immobilisierten Nanopartikel zwischen diesen herzustellen. Zusätzlich ist es eine vielversprechende, kostengünstige Konstruktionsmethode, um eine große Anzahl von Nanoverbindungen herzustellen. Um jedoch Anwendung in der Elektronik finden zu können, müssen sowohl die Abstände der zueinander gerichteten Elektroden als auch das Fenster über den Elektrodenlücken auf wenige Nanometer verkleinert werden. Die Tröpfchenmethode ist im Vergleich zur dielektrischen Immobilisierung komplizierter sowie zeitaufwändiger.

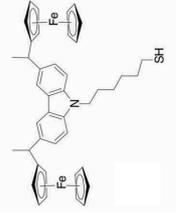
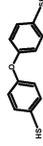
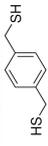
### Kapitel 3: Grundlagen zur Test-Bauelement Herstellung

Ref.	Herstellungsverfahren	NP-Positionierung	Elektrodenmaterial	Elektrodenabstand	NP-Material, Größe	NP-Ligandenhülle	Σ NP im Gap
[52]	EBL		AuPd	3 nm			
[55]	Elektromigration	SAM: APTES	Au	15 nm	Au, 5-15 nm	Mixtur: Natriumcitrat + Tannine 	1
[67]	Elektrodeposition	SAM: 1,10-Decandithiol	Au	10 nm	Au, 9 nm	1-Decanthiol 	1
[73]	FIB	SAM: 1. 1-Octanthiol (OT) 2. 4,4'-Biphenyldithiol + OT 3. 1-Dodecanethiol 4. DEPT	Au	10-30 nm	1.-2.: Au, 30, nm 3.-4.: Au, 5-10 nm	1.-2.: BBI, (kommerziell) 3.-4.: 1-Dodecanthiol 	1, 5, 8-10

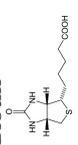
### 3.2. Immobilisierung der Nanopartikel zwischen Nanoelektroden

[80]	Aufdampfprozess mit Maske	SAM: 1. 1-Hexanethiol (C <sub>6</sub> SH), 2. 1-Decanethiol (C <sub>10</sub> SH), 3. 1-Dodecanethiol (C <sub>12</sub> SH), 4. 1-Aminohexane (C <sub>6</sub> NH), 5. 1-Aminodecane (C <sub>10</sub> NH), 6. 1-Aminododecane (C <sub>12</sub> NH), 7. 1-Aminooctadecane (C <sub>18</sub> NH).	Au	50 nm	Au, 80 nm	Citrat	Einzel
[85]	Lithographie mit Masken	SAM: 1,8-Octandithiol	Au, Co, Nb, Al, Ni; HENE (Co/Nb)	10 nm	Au, 5 nm	Citrat	1

### Kapitel 3: Grundlagen zur Test-Bauelement Herstellung

[93]	Vertikale Nano-elektroden-Anordnung	SAM: 1,6-Hexandithiol	Au	10 nm	Au, 6,25 nm	Bisferrocene 	2-3
[101]	EBL	DEPT	Au	20 nm	Au, 5, 10, 20 nm	Citrat	Einzel bis abzählbar
[102]	EBL	DEPT	Au	40-50 nm	Au, 10 nm	4,4'-Biphenyldithiol, bis-(4-mercaptophenyl)-ether  1,4- Benzenedimethanethiol 	Dimer

### 3.2. Immobilisierung der Nanopartikel zwischen Nanoelektroden

[124]	EBL	SAM: Hexylthiol+DNA1 [134], DPN-Methode: DNA2	Au	20-100 nm	Au, 20, 30 nm	Oligonucleotide + DNA3 [135]	1
[130]	EBL	SAM: APTES	Au	2,5 $\mu\text{m}$	Au, 25, 45, 58; CdSe, 5 nm	Natriumcitrat + Streptavidin + Biotin 	Viele
[133]	EBL	Kapillarkräfte	Au	50 nm	Au, 50 nm	Citrat	1
[76]	FIB	Tröpfchen-Methode	Au	60-70 nm	Au, 20 nm	Citrat	1
[136]	Litho	AFM+ Antikörper- bindung	Au	10 nm	2*Au, 5 nm; CdSe, 3 nm	Antikörper1 + konjugierter Antikörper2	1(2 AuNP + 1 CdSe- NP)

**Tab. 3.1.:** Beispiele für die verschiedenen Herstellungsverfahren der metallischen Nanoelektroden der unterschiedlichen Referenzen.



# Synthese und Charakterisierung von AuNP

In diesem Kapitel werden die Synthese sowie Charakterisierung der funktionalisierten AuNP vorgestellt.

Zunächst müssen die unterschiedlich funktionalisierten AuNP synthetisiert werden. Ziel ist es, möglichst Einzelpartikel zu synthetisieren, so dass die Immobilisierung von Einzelpartikeln zwischen den Nanoelektroden ermöglicht wird. In den ersten Abschnitten 4.1 und 4.2 werden die Synthese sowie die Analyse der drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP beschrieben. Die Synthese sowie chemische Analyse der drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP wurde von Dr. Corinna Kaulen in der Gruppe von Prof. Ulrich Simon am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen Universität, unserem Kooperationspartner in einem JARA-FIT-Projekt (DINA), vorgenommen. Durch verschiedene Optimierungsprozesse kann die Ausbeute von Einzelnanopartikeln erhöht werden, die in Abschnitt 4.3 vorgestellt wird. Zusätzlich wurde die Charakterisierung der Molekül-Nanopartikel-Metall-Anordnungen mittels oberflächenempfindlicher Methoden (REM, XPS) betrachtet. Teile dieser Arbeit wurden bereits publiziert in [22, 23].

### 4.1. Synthese der AuNP

#### 4.1.1. Synthese der 4-Mercaptophenylamin-AuNP

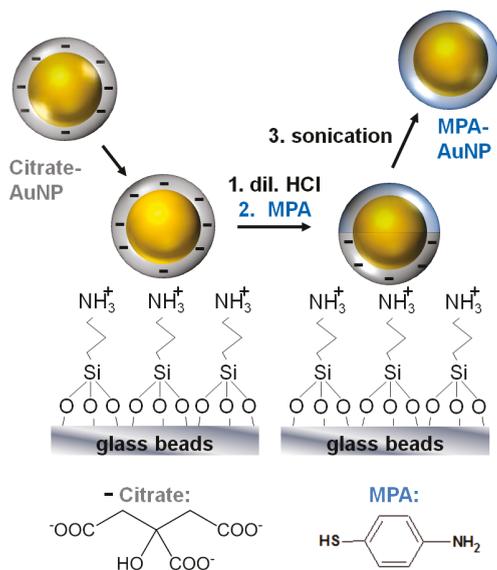
Die Synthese von 4-Mercaptophenylamin-AuNP (MPA-AuNP) erfolgt durch die Anwendung eines Festphasen-unterstützten Ansatzes [22, 23] und kann in drei Schritte unterteilt werden (Abb. 4.1).

Zunächst werden citratstabilisierte AuNP (Cit-AuNP) gemäß der Turkevich-Methode synthetisiert. Dabei werden zu 250 ml kochendem Wasser 50 mg  $\text{HAuCl}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$  gelöst in 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  und 125 mg Na-Cit gelöst in 12,5 ml  $\text{H}_2\text{O}$ , gegeben. Die Lösung wird eine Stunde gekocht und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Größe der so hergestellten Cit-AuNP wird im Rasterelektronenmikroskop (REM) bestimmt, wobei sich ein mittlerer Durchmesser von  $12,2 \pm 1,3$  nm ergibt. Die rote Cit-AuNP-Lösung kann bei 4 °C für mehrere Wochen gelagert werden.

Für die Anwendung des Festphasen-unterstützten Ansatzes werden zunächst 2,5 g aminosilanisierte Glasperlen mit 1 mL Wasser gewaschen und zu den Glasperlen werden 1 mL Wasser und 1 mL der Cit-AuNP-Lösung hinzugefügt und über Nacht stehen gelassen. Danach wird die überstehende Lösung entfernt und die Glasperlen werden dreimal mit Wasser gespült. Die erfolgreiche Immobilisierung der Cit-AuNP auf den Glasperlen lässt sich durch den Farbwechsel der Glasperlen von farblos (vor der Immobilisierung) zu rot (nach der Immobilisierung) feststellen. Im zweiten Schritt werden zu den immobilisierten Cit-AuNP 1 mL Wasser, 50  $\mu\text{L}$  MPA (2 mM Lösung in Ethanol) und 50  $\mu\text{L}$  HCl (0,1 mM) hinzugegeben, wodurch der Ligandenaustausch auf der AuNP-Hemisphäre, die nicht an den aminosilanisierten Glasperlen physisorbiert ist, partiell initiiert wird. Der Vorteil dieses Festphasen-unterstützten Ansatzes liegt darin, dass die irreversible Aggregation, die sonst in saurer Lösung (pH = 5,5) stattfinden würde, unterbunden wird (Abb. 4.1, 45). Durch die Immobilisierung der AuNP auf den Glasperlen werden irreversible Agglomerationen aufgrund der elektrostatischen Interaktion zwischen negativ geladenen Cit-Liganden und positiv geladenen Aminliganden verhindert [137].

Im letzten Schritt werden die in einer MPA-Lösung befindlichen Glasperlen in ein Ultraschallbad gesetzt, wodurch die partiell belegten AuNP von der Oberfläche gelöst werden. Nun kann an der Cit-Hemisphäre des AuNPs der Ligandenaustausch mit den MPA-Molekülen stattfinden. Die Lösung wird für zwei Stunden stehen gelassen, wodurch der vollständige Ligandenaustausch der Cit-Moleküle mit den MPA-Molekülen abgeschlossen wird. Ungebundene Cit-Moleküle sowie überschüssige Thiolliganden

werden durch wiederholtes Zentrifugieren und Redispersieren in saurem Wasser entfernt. Um pH-abhängige Messungen sowie die Optimierung des dielektrophoretischen Immobilisierens zu erreichen, werden die AuNP in HEPES-Pufferlösung oder Phosphat-Pufferlösung redispersiert. Pufferlösungen bestehen aus einer Mischung aus Säure und Base und in diesem Fall werden sie verwendet, da sie eine hohe Stabilität des pH-Werts gewährleisten. Die synthetisierten MPA-AuNP werden durch das Elektronenstrahl-Mikroskop (STEM, REM), pH-abhängige UV-Vis-Spektroskopie, dynamische Lichtstreuung und Zeta-Potential-Messungen charakterisiert (siehe Abschnitt 4.2, vgl. S. 47).



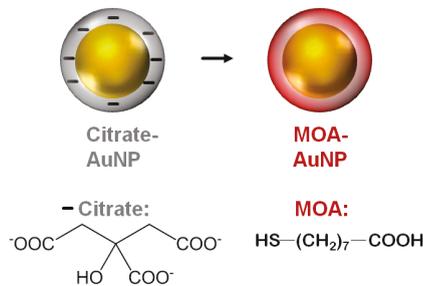
**Abb. 4.1.:** Synthese der MPA-AuNP, gekennzeichnet durch die blaue Hülle um die gelbe Kugel. Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

#### 4.1.2. Synthese der Mercaptooctansäure-AuNP

MOA-AuNP werden ausgehend von Cit-AuNPn synthetisiert [23]. 1 mL der kolloidalen Lösung (Cit-AuNP) wird mit 1 mL Wasser verdünnt und danach 40  $\mu$ L MOA (2 mM Lösung in Ethanol) hinzugegeben (Abb. 4.2). Die Suspension wird über Nacht stehen gelassen, so dass der Ligandenaustausch erfolgen kann. Danach werden die

## Kapitel 4: Synthese und Charakterisierung von AuNP

MOA-AuNP dreimal zentrifugiert und in Wasser redispersiert. Nach dem letzten Zentrifugieren werden die Partikel in Pufferlösungen (Phosphat oder Hepes) mit unterschiedlichen pH-Werten redispersiert. Charakterisierung der MOA-AuNP erfolgt ebenfalls durch Elektronstrahl-Mikroskopie (STEM, REM), pH-abhängiger UV-Vis-Spektroskopie, dynamischen Lichtstreuung und Zeta-Potential Messungen (siehe Abschnitt 4.2, vgl. S. 47).



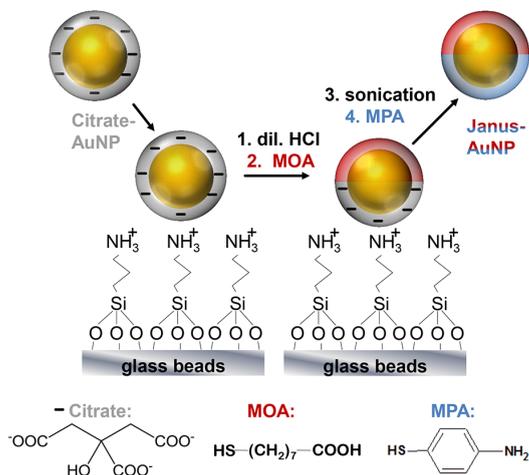
**Abb. 4.2.:** Synthese der MOA-AuNP, gekennzeichnet durch die rote Hülle um die gelbe Kugel.

### 4.1.3. Synthese der MOA/MPA-AuNP (Janus-AuNP)

Die Synthese der Janus-AuNP erfolgt durch die Anwendung eines Festphasen-unterstützten Ansatzes und setzt sich aus den MPA- und MOA-Liganden zusammen (Abb. 4.3). Für die Synthese der Janus-AuNP werden zunächst nach der Turkevich-Methode Cit-AuNP synthetisiert. Im nächsten Schritt erfolgt die Anwendung des Festphasen-unterstützten Ansatzes, bei der die mit Wasser verdünnten Cit-AuNP ( $c = 8,03 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ) zu den aminosilanisierten Glasperlen hinzugegeben werden, so dass die AuNP an die Aminogruppen physisorbieren. Im Anschluss wird die MOA-Lösung ( $5 \mu\text{L}$  2 mM Lösung in Ethanol) hinzugegeben. Hierdurch werden die Cit-Moleküle auf der nicht physisorbierten Hemisphäre des AuNPs mit dem MOA-Molekülen ausgetauscht.

Nach zwei Stunden wird die Ligandenlösung entfernt und die Glasperlen mehrfach mit ultrareinem Wasser gespült. Für den zweiten Ligandenaustausch werden zunächst die Glasperlen mit ultrareinem Wasser und der MPA-Lösung ( $50 \mu\text{L}$  2 mM Lösung in Ethanol) bedeckt. Anschließend werden die halb-funktionalisierten MOA-AuNP durch den Einsatz des Ultraschallbades sowie  $50 \mu\text{L}$  0,1 M NaOH von der Oberfläche gelöst. Die dabei freigelegten Cit-Moleküle des AuNPs werden durch

die MPA-Moleküle ausgetauscht. Die ungebundenen Ligandenmoleküle und die Cit-Moleküle werden, wie in den Schritten zuvor, durch wiederholtes Zentrifugieren und Redispersieren in ultrareinem Wasser entfernt. Die Charakterisierung der Janus-AuNP erfolgt mit denselben Methoden, wie bereits in den vorherigen Abschnitten beschrieben (siehe Abschnitt 4.2).



**Abb. 4.3.:** Synthese der (MOA/MPA) Janus-AuNP. Eingereicht im *Journal of Physical Chemistry C*.

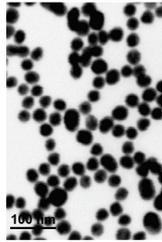
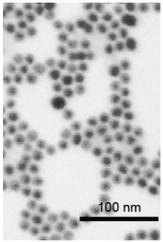
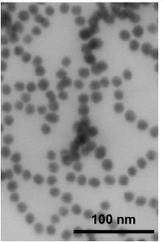
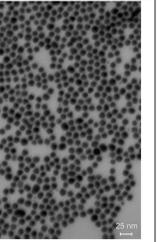
## 4.2. Analyse der funktionalisierten AuNP

In diesem Abschnitt wird eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Dr. C. Kaulen *et al.* aus der Gruppe von Prof. Ulrich Simon an der RWTH Aachen Universität gegeben [23]. Zunächst wird die Charakterisierung der unterschiedlich funktionalisierten AuNP mittels Elektronenstrahl-Mikroskopie (STEM, REM), pH-abhängiger UV-Vis-Spektroskopie, dynamischer Lichtstreuung und Zeta-Potential-Messung betrachtet. Anschließend werden die Ergebnisse bzgl. der pH-abhängigen Adsorptionen unterschiedlich funktionalisierter AuNP (Molekülendgruppe: Amin- oder Carbonsäure) auf den Metallen Platin oder Goldpalladium (30% Pd) vorgestellt. AOT-AuNP sind repräsentativ für die Endterminierung mit Amin-Gruppen. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass die aufgeführten Ergebnisse des Adsorptionsverhaltens der AOT-AuNP für MPA-AuNP übernommen werden können. Die Ergebnisse dieser

## Kapitel 4: Synthese und Charakterisierung von AuNP

Messreihe werden genutzt, um die gerichtete Immobilisierung einzelner bifunktionalisierter AuNP zwischen den Nanoelektroden, bestehend aus Platin und AuPd, zu bestätigen.

Die Ergebnisse der REM-Analysen der unterschiedlich funktionalisierten AuNP sind in Tabelle 4.1 dargestellt. Die Durchmesser der AuNP liegen zwischen 12,7 nm und 15,2 nm.

MPA-AuNP	AOT-AuNP	MOA-AuNP	Janus-AuNP
mittlerer Durchmesser $d$ in nm			
$15,2 \pm 2,1$	$12,7 \pm 0,9$	$13,9 \pm 1,6$	$14,7 \pm 1,1$
			

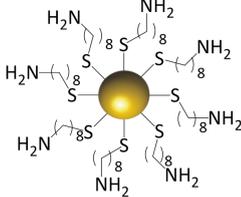
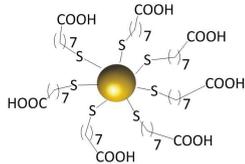
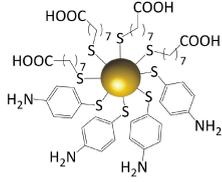
**Tab. 4.1.:** REM-Bilder der MPA-AuNP, AOT-AuNP, MOA-AuNP und Janus-AuNP aus ultrareinem Wasser bei pH = 5,5 mit den dazugehörigen Durchmessern.

In Tabelle 4.2 (vgl. S. 49) sind die Ergebnisse der Charakterisierung der synthetisierten Mercaptophenylamin- (MPA), Aminoctanthiol- (AOT), Mercaptooctansäure- (MOA) und Janus-AuNP zusammengefasst.

Die UV-Vis-Spektroskopie zeigt die typische Plasmonenresonanz für MPA-AuNP. Allgemein gilt, dass bei auftretender Agglomeration der AuNP die spektrale Position des Plasmonenpeak-Maximums ( $\lambda_{max}$ ) rotverschoben ist. Da abhängig vom pH-Wert der Lösung die Aminogruppe des MPA-Moleküls protoniert oder deprotoniert sein kann, werden pH-abhängige Untersuchungen des Agglomerationsverhaltens vorgenommen. Die UV-Vis-Messungen ergeben für pH = 3 eine eindeutige Absorption bei  $\lambda_{max} = 524$  nm, während für pH-Werte  $\geq 5$  eine Rotverschiebung sowie eine größer werdende Halbwertsbreite des Plasmonenpeaks zu beobachten sind. Dies weist daraufhin, dass bei pH = 3 mehr Einzelnanopartikel bis kleinere Agglomerate von AuNP vorliegen, während die Rotverschiebungen und die Halbwertsbreiten bei pH-Werten  $\geq 5$  eine Agglomeration der AuNP kennzeichnen.

Der hydrodynamische Durchmesser ist der Durchmesser des metallischen AuNPs inklusiver der Ligandenhülle und der umgebenden diffusen Ionenschicht. Der hy-

## 4.2. Analyse der funktionalisierten AuNP

		pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
<b>MPA-AuNP</b> 	$\lambda_{max}/nm$ (FWHM/nm)	524 (69)	542 (159)	637 (208)	637 (214)
	$D_h/nm$	91	129	833	907
	$\zeta$ -pot./mV	36,8 ± 3,5	24,3 ± 2,2	0,7 ± 2,5	-8,8 ± 2,2
	AuNP-Lösung				
<b>AOT-AuNP</b> 	$\lambda_{max}/nm$ (FWHM/nm)	522 (112)	525 (116)	545 (153)	580 (191)
	$D_h/nm$	64,2	91,9	560,9	1545,0
	$\zeta$ -pot./mV	60,7 ± 8,4	37,3 ± 9,8	13,5 ± 2,6	8,5 ± 2,8
	AuNP-Lösung				
<b>MOA-AuNP</b> 	$\lambda_{max}/nm$ (FWHM/nm)	650 (214)	528 (75)	522 (92)	528 (107)
	$D_h/nm$	1193	25,3	32	27
	$\zeta$ -pot./mV	12,4 ± 2,2	-37,2 ± 10,7	-40 ± 8,6	-42,5 ± 9,8
	AuNP-Lösung				
<b>Janus-AuNP</b> 	$\lambda_{max}/nm$ (FWHM/nm)	592 (184)	575 (132)	524 (66)	544 (138)
	$D_h/nm$	997,6	271,5	75,3	94,0
	$\zeta$ -pot./mV	20,8 ± 4,8	-28,3 ± 8,4	-32,5 ± 8,7	-39 ± 8,7
	AuNP-Lösung				

**Tab. 4.2.:** Plasmonenresonanz  $\lambda_{max}$  und ihre Halbwertsbreite (FWHM), hydrodynamischer Durchmesser  $D_h$  und  $\zeta$ -Potential der MPA-, AOT-, MOA- und Janus-AuNP in Hepes-Pufferlösungen. Entnommen aus [22, 23]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013 und American Chemical Society, Copyright 2014.

hydrodynamische Durchmesser wird durch die dynamische Lichtstreuung gewonnen und weist bei MPA-AuNP bei pH = 3 einen kleineren Wert als bei pH-Werten  $\geq 5$  auf. Dadurch wird zusätzlich bestätigt, dass bei pH = 3 einzelne bis kleinere Agglomerate von MPA-AuNP existieren, während bei pH-Werten  $\geq 5$  große Agglomerate in der Lösung vorliegen.

Das Zeta-Potential ( $\zeta$ -Potential) ist das elektrische Potential an der Abscherschicht eines bewegten Partikels in einer Suspension. Das  $\zeta$ -Potential ergibt für pH = 3 einen maximalen positiven Wert. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine positive Ligandenhülle aufgrund der protonierten Aminogruppe vorliegt. Da der Wert des Zeta-Potentials für den pH-Wert = 3 maximal ist, folgt daraus, dass die elektrostatische Abstoßung zwischen den positiv geladenen Ligandenhüllen besonders stark ist, wodurch das Vorliegen der Einzelgoldnanopartikel erklärt werden kann. Dies zeigt auch die rot gefärbte AuNP-Lösung, während ab pH  $\geq 5$  eine blaue AuNP-Lösung vorliegt, die auf agglomerierte AuNP hinweist.

Aus diesen Messungen ergibt sich, dass für die dielektrophoretische Immobilisierung einzelner MPA-AuNP zwischen heterometallischen Nanoelektroden bevorzugt MPA-Nanopartikellösungen mit einem pH-Wert  $\leq 3$  verwendet werden sollten. Da in diesem pH-Bereich einzelne oder kleinere Agglomerate von AuNP in der Lösung vorliegen, erhöht es die Wahrscheinlichkeit, einzelne MPA-AuNP zwischen den Nanoelektroden zu immobilisieren. Tatsächlich zeigen die Immobilisierungsversuche, dass bei MPA-Nanopartikellösungen mit pH = 2 eher einzelne bis kleinere Agglomerate zwischen den Nanoelektroden vorliegen als bei MPA-Nanopartikellösungen mit pH = 7,5, bei denen große Agglomerate von AuNP zwischen den Nanoelektroden immobilisiert wurden.

Da bei den AOT-AuNP (redispersiert in 10 mmol Hepes) als Endgruppe Amin vorliegt, werden ähnliche Ergebnisse für die Charakterisierung erwartet wie für die MPA-AuNP. Tatsächlich zeigen sowohl AOT- als auch MPA-AuNP dieselben pH-abhängigen Tendenzen. In beiden Fällen nimmt die Peakposition sowie die Verbreiterung der UV-Vis-Spektren mit steigendem pH-Wert zu. Der hydrodynamische Durchmesser ist in beiden Fällen, MPA und AOT, bei pH = 3 im Vergleich zu den anderen pH-Werten am kleinsten. Das  $\zeta$ -Potential nimmt sowohl für die MPA-AuNP als auch für die AOT-AuNP mit steigendem pH-Wert ab. Somit kann für die AOT-AuNP die Schlussfolgerung gezogen werden, dass während große Agglomerate bei den pH-Werten  $\geq 5$  vorliegen, einzelne bis kleinere Agglomerate bei pH = 3 existieren. Die AOT-AuNP werden nicht für die elektronische Charakterisierung verwendet. Sie werden ausschließlich zur Untersuchung der pH-abhängigen Adsorption auf Platin und

AuPd-Oberflächen eingesetzt.

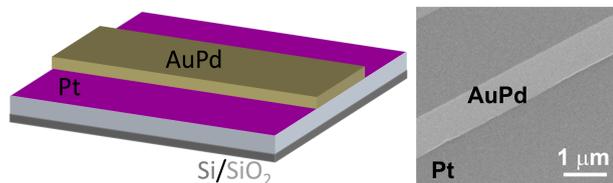
Die UV-VIS-Messungen der MOA-AuNP (redispersiert in 10 mmol Hepes) ergeben, dass bei pH = 3 eine Rotverschiebung sowie die größte Halbwertsbreite des Plasmonenpeaks vorliegen. Bei einem pH-Wert  $\geq 5$  liegt der Plasmonenpeak  $\lambda_{max}$  bei 522 nm, somit liegen die MOA-AuNP als Einzelpartikel vor. MOA-AuNP redispersiert in 10 mmol Phosphat-Pufferlösung bei pH = 5 zeigen die gleichen charakteristischen Eigenschaften wie MOA-AuNP redispersiert in 10 mmol Hepes-Pufferlösung bei pH = 5. Das  $\zeta$ -Potential ergibt für den pH-Wert = 3 einen positiven Wert, während es für die pH-Werte  $\geq 5$  einen negativen Wert aufweist. Folglich liegen für pH-Werte  $\geq 5$  deprotonierte Carboxylgruppen vor, wodurch es zu einer gegenseitigen Abstoßung der negativ geladenen Partikel kommt. Der hydrodynamische Durchmesser bestätigt, dass für den pH-Wert = 3 Agglomerate vorliegen, während für die pH-Werte  $\geq 5$  Einzelnanopartikel oder kleinere Agglomerate der MOA-AuNP vorliegen. Basierend auf dem  $\zeta$ -Potential und zusätzlich den STEM-Bildern wird die Annahme bestätigt, dass bei pH  $\geq 5$  Einzelpartikel vorliegen. Die pH-abhängigen Untersuchungen der MPA- und MOA-AuNP in Lösung zeigen, dass einzelne MPA-AuNP bei pH = 3 und einzelne MOA-AuNP bei pH > 5 in Lösung existieren.

Nun werden die Janus-AuNP betrachtet. Der Vergleich der UV-VIS-Spektren der Janus-AuNP (redispersiert in Hepes) in unterschiedlichen pH-Lösungen zeigt, dass bei den pH-Werten 3,5 und 9 eine Rotverschiebung sowie große Werte für die Halbwertsbreiten der Plasmonenpeaks vorliegen. Der Plasmonenpeak bei pH = 7 zeigt ein Maximum bei  $\lambda_{max} = 524$  nm. Der Vergleich des hydrodynamischen Durchmessers für unterschiedliche pH-Werte offenbart, dass für den pH-Wert = 7 der hydrodynamische Durchmesser am kleinsten ist. Somit bestätigen sowohl die UV-VIS-Spektren als auch die hydrodynamischen Durchmesser, dass bei pH = 7 Einzelnanopartikel oder kleinere Agglomerate der Janus-AuNP vorliegen. Das  $\zeta$ -Potential stellt dar, dass für diesen pH-Wert eine deprotonierte Hülle existiert. Auch für die Janus-AuNP redispersiert in Phosphat-Pufferlösung bei pH = 5 werden dieselben Charakteristika beobachtet wie für Janus-AuNP redispersiert in Hepes-Pufferlösung mit pH = 5. Aus diesen Ergebnissen ist zu schlussfolgern, dass die Immobilisierung einzelner Janus-AuNP aus einer neutralen Lösung (pH = 7) sowie durch Anlegen einer Wechsellspannung zu den besten Ergebnisse führen sollte.

### 4.3. Adsorptionsuntersuchungen auf AuPd- und Pt-Oberflächen

Die pH-abhängigen Adsorptionsuntersuchungen auf den AuPd- und Pt-Oberflächen wurden mit MOA- und AOT-AuNP [23] von Dr. Corinna Kaulen in der Gruppe von Prof. Ulrich Simon an der RWTH Aachen Universität vorgenommen. AOT-AuNP wurden statt MPA-AuNP für die Adsorptionsversuche verwendet, da sie stabiler sind als MPA-AuNP. Da sowohl AOT als auch MPA eine endständige Aminogruppe besitzen, können die Ergebnisse der Adsorption von AOT-AuNP auf die von MPA-AuNP übertragen werden. Die hierfür verwendeten Substrate wurden im Forschungszentrum Jülich GmbH hergestellt. Die Interpretation der Ergebnisse erfolgte in Zusammenarbeit. Diese Adsorptionsuntersuchungen wurden durchgeführt, um später die gerichtete Immobilisierung der Janus-AuNP zwischen den Pt- und AuPd-Nanoelektroden zu steuern.

Für die pH-abhängigen Adsorptionsuntersuchungen wurden spezielle Substrate hergestellt. Hierfür wurde auf Si/SiO<sub>2</sub>-Substraten (1x1 Zoll<sup>2</sup>, 1-5 Ωcm<sup>-1</sup>, SiO<sub>2</sub> = 430 nm) ganzflächig Platin mit einer Dicke  $d = 100$  nm aufgedampft. Anschließend wurden auf die Platinschicht AuPd-Stege mit einer Dicke von 15 nm und einer Breite zwischen 500 nm bis 1 μm aufgedampft. In Abbildung 4.4 ist im linken Bild eine Skizze und im rechten Bild ein REM-Bild der Substrate dargestellt.



**Abb. 4.4.:** Links: Schemazeichnung des Aufbaus der für Adsorptionsuntersuchungen verwendeten Substrate; rechts: REM-Bild der Substrate. In Anlehnung an [23]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

In Tabelle 4.3 (vgl. S. 55) werden die pH-abhängigen Adsorptionsergebnisse der MOA- und AOT-AuNP auf Platin sowie die Ionenstärke  $I$ , der Debye-Radius  $\kappa^{-1}$ , die Partikeldichte pro μm<sup>2</sup> auf der jeweiligen Pt- und AuPd-Oberfläche  $\Gamma_{Pt}$  und  $\Gamma_{AuPd}$  und die Selektivität  $S$  (Pt:AuPd) angegeben, die nun kurz erläutert werden.

### 4.3. Adsorptionsuntersuchungen auf AuPd- und Pt-Oberflächen

Die Ionenstärke einer Lösung hat einen entscheidenden Einfluss auf die Aktivität der Ionen und ist daher bedeutend für die Reaktivität und für die elektrische Leitfähigkeit der Lösung [138, 139]. Die Steigerung der Ionenstärke wird z. B. mittels Hinzugabe von NaCl zur Hepes-Pufferlösung bewirkt. Der Debye-Radius  $\kappa^{-1}$  ist die charakteristische Länge, auf welcher das elektrische Potential einer lokalen Überschussladung auf das  $\frac{1}{e}$ -fache abfällt. Dieser Debye-Radius ist von der Umgebung der Ionen, d. h. den Lösungsmittelmolekülen (z. B. Wasser), und der zur Verfügung stehenden Gegenionen abhängig. Diese bilden eine elektrostatische Schicht um das geladene Teilchen, die notwendig ist, um die Ladung abzuschirmen (m. a. W. die Abschirmlänge). Mit steigender Konzentration von Ionen entgegengesetzter Ladung in der Lösung, die in die Hydrathülle eingebaut werden können, verringert sich die Abschirmlänge.

Die Partikeldichte pro  $\mu\text{m}^2$  auf der jeweiligen Pt- und AuPd-Oberfläche wird durch  $\Gamma_{Pt}$  und  $\Gamma_{AuPd}$  beschrieben. Die REM-Bilder in Tabelle 4.3 werden dazu verwendet, um die Partikeldichte pro  $\mu\text{m}^2$  auf der jeweiligen Oberfläche zu bestimmen. Die Selektivität  $S$  (Pt:AuPd) spiegelt das Verhältnis der Partikeldichte pro  $\mu\text{m}^2$  auf der jeweiligen Pt- und AuPd-Oberfläche wider. Gemäß der Tabelle 4.3 (vgl. S. 55) wird deutlich, dass durch die Erhöhung der Ionenstärke das selektive Verhalten der unterschiedlich funktionalisierten AuNP verstärkt wird.

Bei pH = 3 zeigen die positiv geladenen AOT-AuNP, deren Kopfenden aus einer Aminogruppe bestehen, eine bevorzugte Adsorption auf der Pt-Oberfläche. Grund hierfür ist die N-Pt-Bindungsenergie ( $E_{N-Pt} = 1,42$  eV) [140], die im Vergleich zur N-Au-Bindungsenergie ( $E_{N-Au} = 0,35$  eV) [141] ausgesprochen hoch ist. Hier wird durch die Erhöhung der Ionenstärke von  $0,002$  mol/L<sup>-1</sup> auf  $0,02$  mol/L<sup>-1</sup> die Selektivität um ca. das Dreifache erhöht. Die erhöhte Ionenstärke führt zu einer kleineren Hydrathülle, so dass die Reaktivität und somit die Bindungsbildung zwischen der Aminogruppe und der Platin-Oberfläche verstärkt wird.

Bei pH = 5 zeigen die negativ geladenen MOA-AuNP eine bevorzugte Adsorption auf der AuPd-Oberfläche und dieser Effekt ändert sich kaum mit Erhöhung der Ionenstärke (siehe Selektivität in Tab. 4.3, S. 55). Während bei geringer Ionenstärke ( $1,2 \cdot 10^{-5}$  mol/L<sup>-1</sup>) ein Verhältnis der Selektivität von  $S$  (Pt:AuPd) = 1:12 zu beobachten ist, ergibt sich bei Erhöhung der Ionenstärke ( $0,02$  mol/L<sup>-1</sup>) ein Verhältnis der Selektivität von  $S$  (Pt:AuPd) = 1:14,3. Giesbers *et al.* [142] stellten fest, dass der isoelektrische Punkt (IEP) einer Goldfläche bei pH 4,5 liegt. Während für pH-Werte  $\leq 4,5$  ein positives Zeta-Potential vorliegt, ergibt sich ein negatives Zeta-Potential für pH-Werte  $\geq 4,5$ . Demnach werden bei pH  $\leq 4,5$  H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Hydronium Ionen und

bei  $\text{pH} > 5$  Hydroxidionen auf der AuPd-Oberfläche adsorbiert. Bei  $\text{pH} = 5$  findet die Adsorption der negativ geladenen MOA-AuNP auf der nicht belegten, neutralen AuPd-Oberfläche statt, da der  $\text{pH}$ -Wert nahe dem isoelektrischen Punkt (für Au bei  $\text{pH} = 4,5$ ) liegt. Hingegen liegt der IEP der Platin-Oberfläche bei 3,6, so dass bei  $\text{pH} = 5$  Hydroxidionen die Oberfläche bedecken und keine (oder nur geringe) Adsorption der negativ geladenen MOA-AuNP auf der Pt-Oberfläche stattfindet.

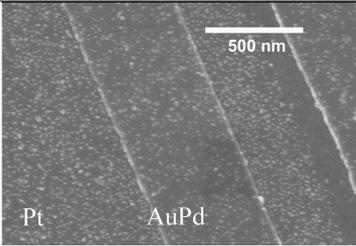
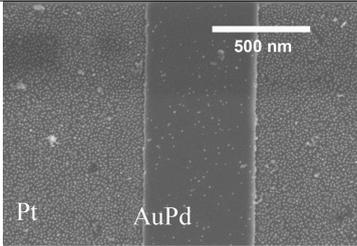
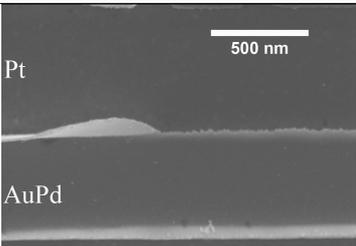
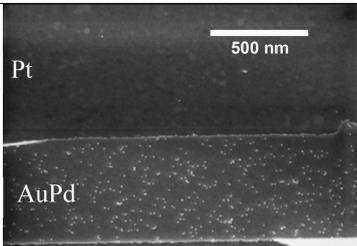
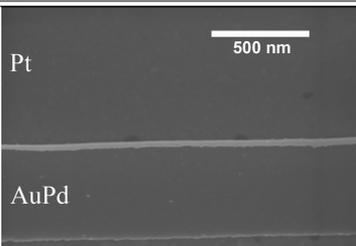
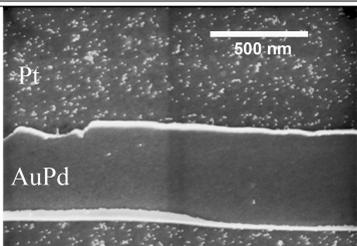
Ein selektives Verhalten der MOA-AuNP bei  $\text{pH} = 9$  für niedrige Ionenstärken ( $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$ ) kann nicht beobachtet werden. Jedoch zeigt sich eine deutliche bevorzugte Adsorption auf der Pt-Oberfläche bei Zunahme der Ionenstärke ( $0,02 \text{ mol/L}^{-1}$ ).

Die Erhöhung der Ionenstärke impliziert eine Zunahme der Desorption- und Adsorptionsvorgänge der hydratisierten Hydroxidionen auf den Metall-Oberflächen. Es wird angenommen, dass diese erhöhte Austauschdynamik die Adsorption der negativ geladenen MOA-AuNP auf der „weniger edlen“ Pt-Oberfläche verstärkt.

### Zusammenfassung:

Für die gerichtete Immobilisierung von AuNP müssen diese einzeln in Lösung vorliegen. Die  $\text{pH}$ -Bedingungen hierfür werden anhand der Analysen der verschiedenen funktionalisierten AuNP festgelegt. Zudem zeigen MOA-AuNP und AOT-AuNP ein, von  $\text{pH}$  und Ionenstärke abhängiges Adsorptionsverhalten an AuPd und Pt-Oberflächen. Somit kann zusätzlich zur Bindungsenergie die  $\text{pH}$ -abhängige Selektivität genutzt werden, um die gerichtete Orientierung des Janus-AuNPs zwischen den heterometallischen Nanoelektroden zu steuern.

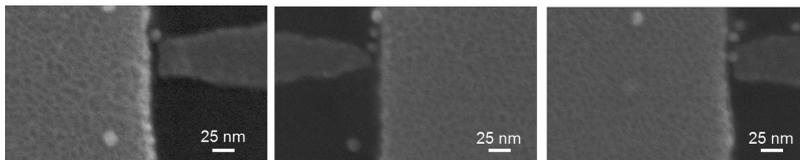
### 4.3. Adsorptionsuntersuchungen auf AuPd- und Pt-Oberflächen

	Niedriger Ionenstärkebereich	Hoher Ionenstärkebereich
pH 3 AOT-AuNP		
$I/\text{molL}^{-1}$	0,002	0,02
$\kappa^{-1}/\text{nm}$	6,91	2,18
$\Gamma_{Pt}/\mu\text{m}^2$ :	484	1175
$\Gamma_{AuPd}/\mu\text{m}^2$ :	206	183
S (Pt:AuPd)	2,3:1	6,4:1
pH 5 MOA-AuNP		
$I/\text{molL}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,02
$\kappa^{-1}/\text{nm}$	88	2,18
$\Gamma_{Pt}/\mu\text{m}^2$ :	1	4
$\Gamma_{AuPd}/\mu\text{m}^2$ :	12	57
S (Pt:AuPd)	1:12	1:14,3
pH 9 MOA-AuNP		
$I/\text{molL}^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,02
$\kappa^{-1}/\text{nm}$	88	2,18
$\Gamma_{Pt}/\mu\text{m}^2$ :	0	83
$\Gamma_{AuPd}/\mu\text{m}^2$ :	3	7
S (Pt:AuPd)	0:3	11,9:1

**Tab. 4.3.:** Ergebnisse der pH-abhängigen Absorptionsuntersuchungen der MOA- und AOT-AuNP auf Pt- und AuPd-Substratoberflächen. Dabei charakterisieren  $I$  die Ionenstärke,  $\kappa^{-1}$  den Debye-Radius,  $\Gamma_{AuPd,Pt}$  die Partikeldichte und  $S$  (Pt:AuPd) die Selektivität. Entnommen aus [23]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

### 4.4. Rasterelektronenmikroskop (REM)

Nach den Messungen wird der Chip vom Chip-Carrier gelöst und mithilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REMs) bildlich bei einer angelegten Spannung von 10 kV charakterisiert. Bei dem REM handelt es sich um das Gerät SU8000 Series UHR Cold-Emission FE-SEM von Hitachi High-Technologies Corporation, dessen Auflösung 1 nm beträgt. Abbildung 4.5 zeigt heterometallische Nanoelektroden, die mittels REM aufgenommen wurden.



*Abb. 4.5.: REM-Bilder der MOA-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden.*

### 4.5. XPS-Messungen

Zunächst wurden die unterschiedlich funktionalisierten AuNP nach der Anbindung an die Substrat-Oberflächen, Pt bzw. AuPd, mit XPS charakterisiert, um nachzuweisen, dass ihre Funktionalität auch nach Immobilisierung und Trocknung erhalten bleibt. Des Weiteren sollen die XPS-Messungen Hinweise auf die erfolgte Funktionalisierung der Janus-AuNP geben, wobei idealerweise eine Hemisphäre mit MPA-Molekülen und die gegenüberliegende mit MOA-Molekülen bedeckt sein sollte.

Die XPS-Messungen wurden mit dem PHI5000 VersaProbe II mit monochromatischer Al K $\alpha$  Strahlung (Probenfläche: 14 mm x 200  $\mu$ m, 100 W, 20 kV) aufgenommen. XPS-Messungen ermöglichen die Bestimmung der relativen Menge der Elemente sowie die chemische Identifizierung organischer Verbindungen. Hierfür wurden Gesamtspektren sowie Spektren der jeweiligen Elemente Pt 4f, Au 4f, O 1s, N 1s, und C 1s aufgezeichnet. Das Gesamtspektrum der XPS-Messungen liegt im Bindungsenergiebereich zwischen 0 bis 750 eV. Die Bewertung der Spektren wurde mithilfe der MULTIPAK Software durchgeführt.

Es wurden Gesamtspektren der reinen Pt- und AuPd-Oberflächen sowie der drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP (MPA-, MOA- und Janus-AuNP), immobilisiert

auf den Metall-Oberflächen (Pt und AuPd), aufgenommen. Sowohl das Platinspektrum als auch alle im Folgenden ausgewählten Spektren wurden auf Platin normiert. Die Gesamtspektren der reinen Metall-Oberfläche dienen als Referenzmessung. Da die MPA- und MOA-Moleküle hauptsächlich aus Kohlenstoff- und Sauerstoff-Atomen bestehen, werden die Spektren der jeweiligen Elemente O 1s (Bindungsenergiebereich 526 eV bis 540 eV) und C 1s (Bindungsenergiebereich 280 eV bis 294 eV), der drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP auf den Oberflächen, mit den Referenzmessungen verglichen. Das Stickstoff-Signal hebt sich kaum vom Untergrund ab und ist somit für einen Nachweis nicht verwendbar.

Die Intensität des Untergrundes beruht auf Photoelektronen, die beim Verlassen des Festkörpers weitere Elektronen anregen. Diese so genannten Sekundärelektronen tragen zum Anwachsen des Untergrundes bei. Der Untergrund wird von den Messkurven abgezogen. Diese Shirley-Untergrund-Korrektur wird von den Gesamtspektren der jeweiligen Elemente abgezogen. Die Element-Mengenbestimmung von Kohlenstoff C 1s und Sauerstoff O 1s wird aus dem Gesamtspektrum durch Integration der Flächen der Peaks und Korrektur mit dem atomsensitiven Faktors gewonnen.

Das Gesamtspektrum der Metall-Oberflächen sowie der funktionalisierten AuNP auf den Metall-Oberflächen wurde betrachtet. Zunächst wird die Intensität des Pt-Peaks der reinen Pt-Oberfläche sowie der Pt-Substrate, belegt mit unterschiedlich funktionalisierten AuNP untersucht. Die Intensität des Pt-Peaks (in %) aus den Gesamtspektren für die jeweilig funktionalisierten AuNP auf der Pt-Oberfläche ist in der zweiten Spalte (Tabelle 4.4, vgl. S. 58) aufgeführt. Dabei wird deutlich, dass die Intensität des reinen Pt-Peaks bezogen auf das gesamte XP-Spektrum nicht 100 %, sondern 53 % beträgt. Grund hierfür sind Adsorbate, bestehend aus einer Sauerstoff- und Kohlenstoff-Verbindung, welche die Pt-Oberfläche bedecken und somit die Intensität des Pt-Peaks schwächen. Der Pt-Peak der reinen Pt-Oberfläche wird zunächst auf 100 % der Substratfläche gesetzt. Anschließend wird die Belegung der funktionalisierten AuNP auf dem Pt- bzw. AuPd-Substrat ermittelt. Hierfür wird die Belegung, angegeben in Prozent der Substratoberfläche, aus der Intensität des Pt 4f-Signals bezogen auf das gesamte XP-Spektrum, ebenfalls angegeben in Prozent, berechnet (dritte Spalte). In der vierten Spalte wird der detektierte Au-Peak für die unterschiedlich funktionalisierten AuNP, angegeben in Prozent, zusammengefasst.

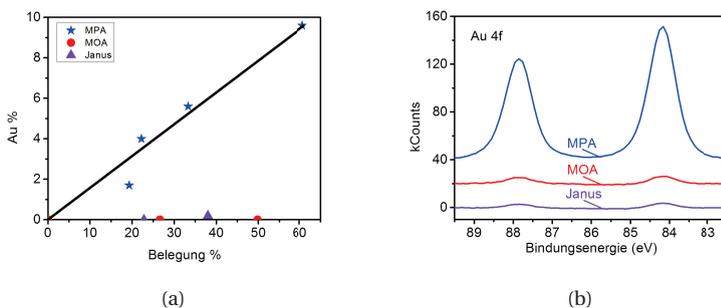
Die Abbildung 4.6a) (vgl. S. 59) zeigt die Korrelation der Belegung der Pt-Oberfläche mit AuNP mit der Intensität des Au-Peaks. Für adsorbierte MPA- und MOA-AuNP ergibt sich ein stark unterschiedliches Verhalten. Während für MPA-AuNP das Au 4f Signal im linearen Zusammenhang mit der Belegungsdichte der AuNP auf der Pt-

	Pt-Intensität in %	Belegung in %	Au-Peak des Nanopartikels in %
1. Messung Pt-Substrat	46,2	≡ 100	
MPA1	30,8	33,3	5,6
MPA2	37,3	19,3	1,7
2. Messung Pt-Substrat	53	≡ 100	
MOA	26,6	49,8	0
MPA	20,8	60,7	9,6
Janus	32,8	38	0,2
	Pd-Intensität in %		
AuPd-Substrat	18	≡ 100	
MOA	13,2	26,6	0
MPA	14	22,2	4
Janus	13,9	22,8	0

**Tab. 4.4.:** *Belegung der funktionalisierten AuNP auf dem Pt- bzw. AuPd-Substrat, angegeben in Prozent der Substratoberfläche, Intensität des Pt 4f und Au 4f Signals bezogen auf das gesamte XP-Spektrum, ebenfalls angegeben in Prozent.*

bzw. AuPd-Oberfläche steht, ergibt sich bei Funktionalisierung der AuNP mit MOA kein bzw. nur ein schwaches Au 4f Signal, unabhängig von der Belegungsdichte der AuNP (Abb. 4.6b), vgl. S. 59). Das Besondere hingegen ist, dass dasselbe Verhalten, d. h. nur ein schwaches Au 4f Signal für die Janus-AuNP beobachtet wird, unabhängig von der Belegungsdichte der Janus-AuNP. Dasselbe Verhalten wird auch in dem Au 4f-Einzelspektrum der drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP beobachtet. Während eine hohe Intensität des Au 4f-Einzelspektrum-Signals für die MPA-AuNP detektiert wird, zeigen die MOA- und Janus-AuNP dasselbe Verhalten. In beiden Fällen kann die Intensität des Au 4f Signals nur beschränkt detektiert werden. Da die Moleküllänge von MOA  $d_{MOA} = 1,25$  nm beträgt und die MPA-Moleküllänge  $d_{MPA} = 0,78$  nm kleiner ist, liegt die Vermutung nahe, dass die Abschwächung des Röntgenstrahls durch beide Moleküllichten sehr unterschiedlich ist, was eine direkte Folge auf die Intensität des Au 4f Signals hat (Tabelle 4.4, vgl. S. 58). Daraus kann geschlossen werden, dass die Abschwächung des Röntgenstrahls durch die

MOA-Molekülschicht stärker erfolgt als durch die MPA-Molekülschicht. Aus diesen Ergebnissen wird die Schlussfolgerung gezogen, dass die MOA-funktionalisierte Hemisphäre des Janus-AuNP in Richtung des Röntgenstrahls zeigt, während die gegenüberliegende MPA-Molekülschicht auf der Pt-Oberfläche adsorbiert ist. Unterschiedliche Bindungsaffinitäten liegen für die MOA- und MPA-Moleküle an die Metalle Pt und AuPd vor (Au(0)-COOH: 9 kJ/mol [141], Au(0)-NH<sub>2</sub>: 36 kJ/mol, Pt(0)-NH<sub>2</sub>: 134 kJ/mol [31]). Da das MPA-Molekül als Endgruppe Amin enthält und die Bindungsaffinität desamins zum Pt am stärksten ist, wird erwartet, dass die Amin-Endgruppe richtungsgebend ist. Folglich sollte sich die MPA-Seite des AuNPs an die Pt-Oberfläche binden. Als Konsequenz würde die Carboxyl-Endgruppe, welche sich auf der entgegengesetzten Hemisphäre des AuNPs befindet, in Richtung des Strahls zeigen. Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Überlegung, dass die hohe Bindungsenergie der Pt-N-Bindung (im Vergleich zur Pt-COOH-Bindung) richtungsgebend ist.



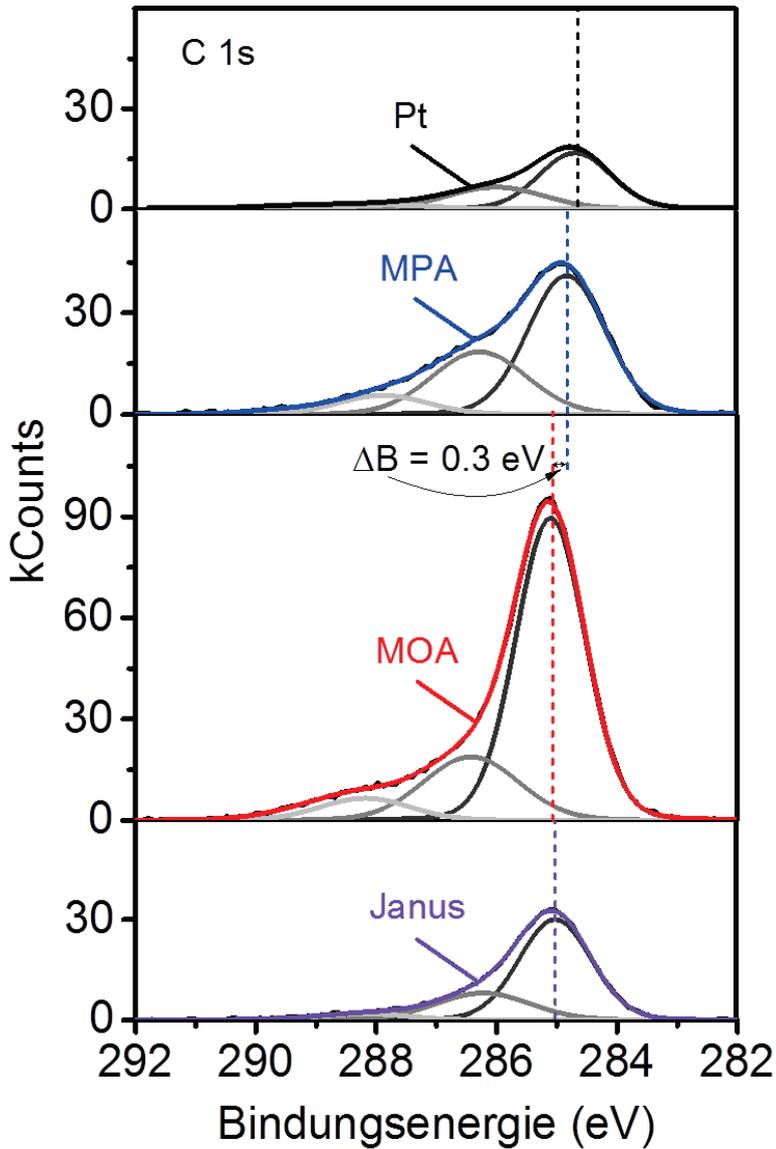
**Abb. 4.6.:** a) Graphische Darstellung der in Tabelle 4.4 zusammengefassten Daten. Gold-Peak der funktionalisierten AuNP vs. Belegung (in %) auf der Pt-Oberfläche. b) Au-Einzelspektrum für die drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP auf der Pt-Oberfläche. Eingereicht in *Journal of Physical Chemistry C*.

In Abbildung 4.7 (vgl. Seite 61) ist das Detailspektrum des Kohlenstoffs C 1s des reinen Platins, der MPA-AuNP, MOA-AuNP, und Janus-AuNP dargestellt. Betrachtet wird zunächst das C 1s Spektrum der reinen Pt-Oberfläche und der MPA-AuNP. Im Fall des reinen Platins (Abb. 4.7a) wird ein Peak bei der Energie 284,6 eV beobachtet, welcher Kohlenstoff-Adsorbaten zugeordnet wird. Das C 1s Spektrum der MPA-AuNP zeigt

einen Kohlenstoff-Peak bei der Bindungsenergie 284,8 eV (Abb. 4.7b)), das gegenüber dem C 1s Peak auf der reinen Pt-Oberfläche nur leicht verschoben ist. Die Betrachtung der MOA-AuNP auf Pt weist einen Kohlenstoffpeak bei 285,1 eV auf (Abb. 4.7c)), der eine deutliche Verschiebung gegenüber dem C 1s Peak der reinen Pt-Oberfläche zeigt. Dieser Wert spiegelt einen aliphatischen Kohlenstoff wider, so wie es im Falle der MOA-AuNP zu erwarten ist. Der Unterschied der Bindungsenergie des aliphatisch gebundenen Kohlenstoffs und des aromatisch gebundenen Kohlenstoffs hat einen Wert von ca. 0,3 eV [143]. Genau dieser Unterschied in der Bindungsenergie zwischen dem C 1s Spektrum der MPA-AuNP und der MOA-AuNP, adsorbiert auf der Pt-Oberfläche, wird beobachtet. Daher wird der C 1s Peak für MPA-AuNP, adsorbiert auf Pt bei der Bindungsenergie 284,8 eV dem aromatischen Kohlenstoff zugesprochen. Für die Janus-AuNP wird nur die Bindungsenergie von 285,03 eV (Abb. 4.7c)) gemessen, die nicht im C 1s Spektrum der reinen Pt-Oberfläche (Abb. 4.7d)) und ebenso wenig bei MPA-AuNPs vorhanden ist. Deshalb wird sie dem MOA-Molekül zugeordnet und somit kann die Anwesenheit des MOA-Moleküls auf dem Janus-AuNP auf der Substrat-abgewandten Seite nachgewiesen werden.

In der Abbildung 4.7 (vgl. Seite 61) sind weitere Peaks in den XP-Spektren der unterschiedlich funktionalisierten AuNP sichtbar. Die reine Pt-Oberfläche weist einen C 1s Peak bei der Bindungsenergie 287,7 eV auf, der eine geringe Intensität zeigt und zusätzlich in den C 1s Spektren der funktionalisierten AuNP auf der Pt-Oberfläche mit einer leichten Verschiebung beobachtet wird. Dieser C 1s Peak wird daher dem Untergrund zugeordnet und wird nicht weiter betrachtet. Der C 1s Peak bei der Bindungsenergie 286 eV wird Kohlenstoff-Schwefel-Verbindungen zugesprochen und kann mit einer geringen Verschiebung in den C 1s Spektren der funktionalisierten AuNP beobachtet werden. In Tabelle 4.5 werden alle Kohlenstoff-Peaks mit jeweiliger Peak-Zuordnung zusammengefasst.

Die Detailspektren des Sauerstoffs O 1s der drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP sowie der reinen Pt-Oberfläche sind in Abbildung 4.9 (vgl. S. 64) dargestellt. Die O 1s Peaks im Detailspektrum der reinen Pt-Oberfläche bei den Bindungsenergien 531,9 eV und 533,2 eV (Abb. 4.9a)) können PtO<sub>2</sub> und adsorbierten CO zugeteilt werden. Das Sauerstoffspektrum der MPA-AuNP, immobilisiert auf Pt, weist einen unerwarteten Peak für Sauerstoffverbindungen: O 1s bei der Bindungsenergie 534,5 eV (Abb. 4.9b), vgl. S. 64), auf. Dieser Peak ist in der Referenzmessung des Platins (Abb. 4.9a)) nicht zu beobachten. Die Betrachtung des Kohlenstoffspektrums C 1s des MPA-AuNPs zeigt zwar Anzeichen für Carbonyl- oder Carboxyl-Bindungen, diese werden jedoch auf der reinen Pt-Oberfläche beobachtet und Adsorbaten zugeschrie-



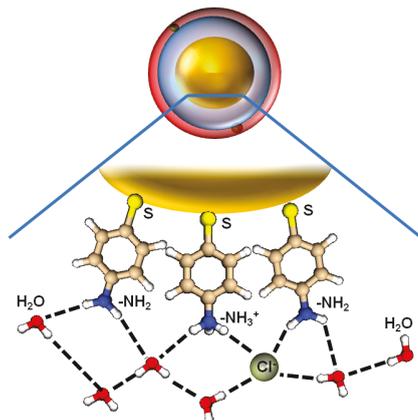
**Abb. 4.7.:** XP-Spektrum, C 1s (Shirley untergrundkorrigiert) von a) der reinen Pt-Oberfläche, die als Referenz dient. b) MPA-AuNP c) MOA-AuNP und d) Janus-AuNP immobilisiert auf einer Pt-Oberfläche. Eingereicht in *Journal of Physical Chemistry C*.

	MPA	MOA	Janus	Pt
Bindungsenergie (eV)	284,8	285,1	285,0	284,7
Peak-Zuordnung	C-arom.	C-aliph.	C-aliph.	C-C-Adsorbate
Bindungsenergie (eV)	286,3	286,4	286,2	286
Peak-Zuordnung	C-N.	C-S	C-S	C-S
Bindungsenergie (eV)	287,9	288,2	288,2	287,7
Peak-Zuordnung	C-O	C-O	C-O	C-O

**Tab. 4.5.:** Zusammenfassung aller Kohlenstoff-Peaks mit jeweiliger Peak-Zuordnung.

ben. Daher wird der Peak bei 534,5 eV einem Wassermolekül in Wechselwirkung mit der MPA-Ligandenhülle zugeschrieben. Der Wert der O 1s Bindungsenergie entspricht dem eines wasserstoffverbrückten Sauerstoffatoms des Wassers mit der Aminogruppe ([144, 145]). Daher lautet die Schlussfolgerung, dass Wassermoleküle durch Wasserstoffbrückenbindungen mit den MPA-Molekülen vernetzt sind. Aus der Element-Mengenbestimmung von Kohlenstoff C 1s und Sauerstoff O 1s kann das Verhältnis von C:O von 2,5 zu 1 bestimmt werden. Dies entspricht einem Verhältnis der Moleküle MPA:H<sub>2</sub>O von 1:2 unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Photoelektronen des Kohlenstoffs eine starke Abschwächung durch die molekulare Oberschicht erfahren. Des Weiteren ist eine kleine Menge Chlor (Cl 2p) festzustellen, das in einem Verhältnis des Carbons zu Chlor von 70:1 steht. Die XPS-Messungen zeigen somit, dass die MPA-AuNP Ligandenhülle neben MPA-Molekülen auch Wassermoleküle und eine geringe Menge Chlor aufweisen. Basierend auf diesen Ergebnissen, ist in Abb. 4.8 (vgl. Seite 63) eine detaillierte Skizze der Ligandenhülle des AuNPs dargestellt. Die Ligandenhülle besteht teilweise aus protonierten Aminogruppen, an die Wassermoleküle und Chlorionen über Wasserstoffbrückenbindungen gekoppelt sind. Die Bestimmung der Leitfähigkeit dieser Anordnung wird im Abschnitt 6.2 (vgl. S. 93) erläutert.

In Abbildung 4.9c) ist das Sauerstoffspektrum der MOA-AuNP gezeigt. Das Sauerstoffspektrum der MOA-AuNP weist im Gegensatz zu den drei anderen Sauerstoffspektren drei O 1s Peaks auf. Der Vergleich zwischen dem Sauerstoffspektrum der Pt-Oberfläche (4.9a)) und dem MOA-AuNP zeigt deutliche Änderungen (Intensitätszunahme) bei den Bindungsenergien 532,6 eV und 534,7 eV für die MOA-AuNP, immobilisiert auf Pt. Während die Bindungsenergie 532,6 eV die C Doppelbindung O (C=O Bindung) im -COOH-Molekül [146] reflektiert, kennzeichnet die Bindungsenergie



**Abb. 4.8.:** Detaillierte Schemaskizze der Ligandenhülle, die zusätzlich Wasser-Moleküle und einzelnen Chloridionen beinhaltet. Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

gie 534,7 eV die C-O Bindung im -COOH-Molekül [147]. Somit ist die Anwesenheit der Carboxylgruppe der MOA-Moleküle nachgewiesen. Auch der Vergleich des Sauerstoffspektrums der reinen Pt-Oberfläche mit dem des Janus-AuNPs (4.9d) weist darauf hin, dass die MPA-Seite des AuNPs zur Pt-Oberfläche gerichtet ist, da der deutliche Wasser-Peak bei 534,5 eV unbeobachtet bleibt. In Tabelle 4.6 werden alle Sauerstoff-Peaks mit jeweiliger Peak-Zuordnung zusammengefasst. Die restlichen Sauerstoff-Peaks, die nicht diskutiert wurden, sind Sauerstoff-Adsorbate auf der Pt-Oberfläche.

	MPA	MOA	Janus	Pt
Bindungsenergie (eV)	532,1	531,1	532,2	531,9
Peak-Zuordnung	PtO <sub>2</sub>	O auf Pt	PtO <sub>2</sub>	PtO <sub>2</sub>
Bindungsenergie (eV)	534,5	532,6 und 534,7	533,7	532,2
Peak-Zuordnung	H <sub>2</sub> O	C=O und C-O in COOH	O auf Pt	CO

**Tab. 4.6.:** Zusammenfassung aller Sauerstoff-Peaks mit jeweiliger Peak-Zuordnung.

#### Zusammenfassung:

Mittels XPS-Messungen werden die MPA-, MOA- und Janus-AuNP auf einer Pt- und AuPd-Oberfläche charakterisiert. Anhand der Sauerstoffspektren und Kohlenstoff-

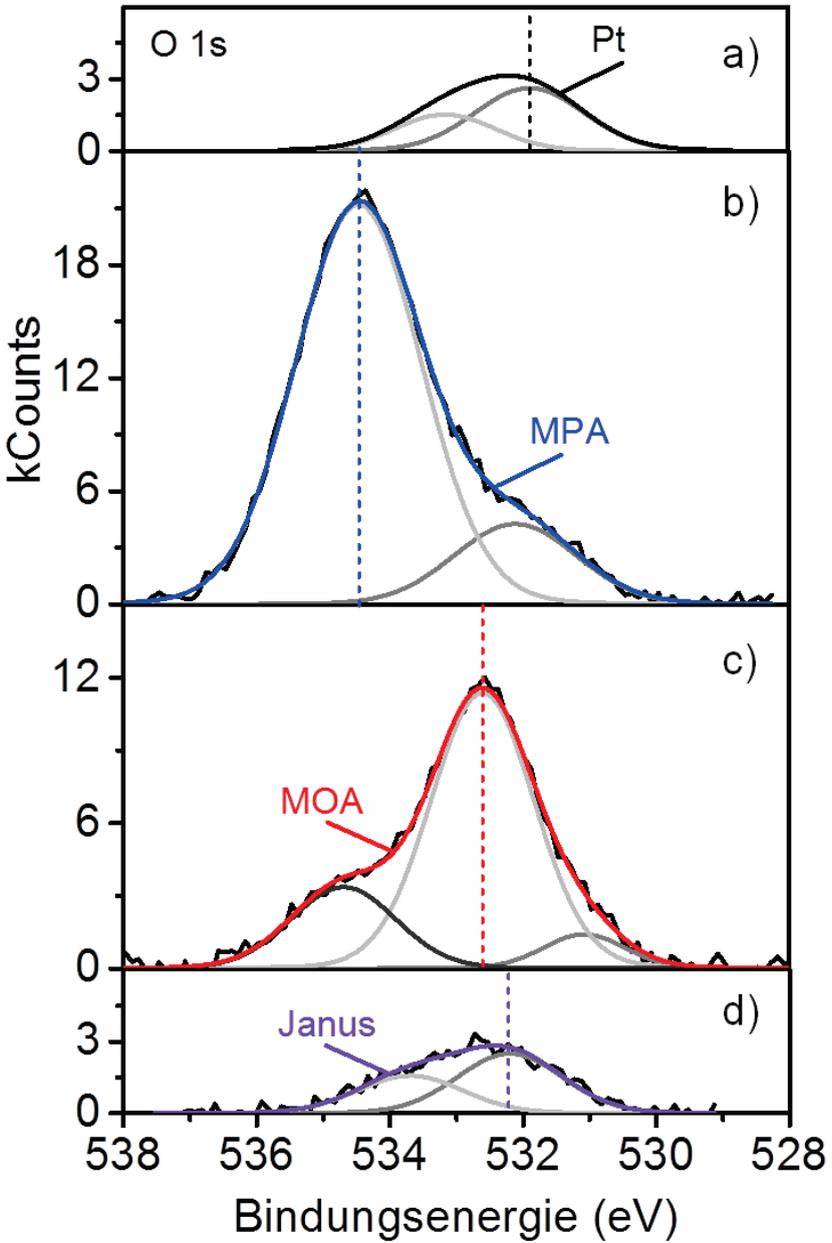


Abb. 4.9.: XP-Spektrum, O 1s (Shirley untergrundkorrigiert) von a) der reinen Pt-Oberfläche, die als Referenz dient. b) MPA-AuNP c) MOA-AuNP und d) Janus-AuNP immobilisiert auf einer Pt-Oberfläche.

spektren können die jeweiligen Moleküle MPA und MOA identifiziert werden. In den C 1s Spektren der unterschiedlich funktionalisierten AuNP, immobilisiert auf einer Pt-Oberfläche, kann eine Verschiebung von 0,3 eV zwischen den Bindungsenergien des MOA-Peaks und des MPA-Peaks festgestellt werden. Der Unterschied der Bindungsenergie des aliphatisch gebundenen Kohlenstoffs und des aromatisch gebundenen Kohlenstoffs entspricht diesem Wert, wodurch die Alkankette im MOA-Molekül und der Benzolring im MPA-Molekül nachgewiesen werden konnte. Mittels dem O 1s Spektrum konnte die Anwesenheit der Carboxylgruppe im MOA-Molekül nachgewiesen werden.

Zusätzlich können zwei wichtige Aspekte nachgewiesen werden: Erstens sind die MPA-AuNP mit einer Ligandenhülle bestehend aus MPA, Wasser und einzelnen Chloridionen versehen. Zweitens liegt die MOA-Hemisphäre des Janus-AuNPs auf der Substrat-abgewandten Seite. Dieser Aspekt wird durch folgende Argumentationen erschlossen: Die Intensität des Au 4f Signals der unterschiedlich funktionalisierten AuNPs zeigt für MOA- und Janus-AuNP dieselben Charakteristika, d. h. das Au 4f Signal ist trotz unterschiedlicher Belegungsdichte nicht detektierbar.

Ein weiterer Hinweis ist das Wassermolekül, das nur in Wechselwirkung mit der MPA-Ligandenhülle beobachtet wird. Da es im Sauerstoffspektrum der Janus-AuNP abwesend ist, deutet dies darauf hin, dass die MOA-Hemisphäre des Janus-AuNPs von der Substratoberfläche abgewandt ist und die MPA-Hemisphäre auf der Substratoberfläche adsorbiert ist.



# Messverfahren zur elektronischen Charakterisierung von AuNPn

Um die elektronische Charakterisierung der funktionalisierten AuNP vorzunehmen müssen heterometallische Nanoelektroden hergestellt werden sowie die Immobilisierung der AuNP zwischen diesen Nanoelektroden realisiert werden. Hierfür muss der Abstand zwischen den heterometallischen Nanoelektroden dieselbe Größe wie das AuNP (12-15 nm) aufweisen. Zusätzlich sollen die Abstände zwischen den heterometallischen Nanoelektroden reproduzierbar sein. Im Abschnitt 5.1 wird das Herstellungsverfahren der Chips erläutert. Die Verwendung einer Maske ermöglicht die reproduzierbare Herstellung heterometallischer Nanoelektroden mit einer Lücke von  $13 \pm 2$  nm und einer Ausbeute von über 50 %. Diese Chips werden durch das Bonden mit dem Chip-Carrier verbunden, was die elektrische Ansteuerung der Nanoelektroden ermöglicht.

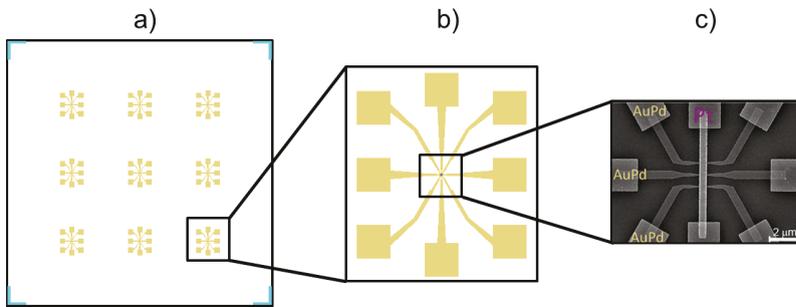
Im Abschnitt 5.2 wird die Vorgehensweise zur Immobilisierung der funktionalisierten AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden mittels Dielektrophorese erläutert. Durch Optimierungsprozesse der Dielektrophorese können 30 % der heterometallischen Nanoelektroden mit MOA-AuNP ausgefüllt werden.

Die elektrische Charakterisierung der Moleküle wird mit dem Keithley 6430 Sub-Pikoampermeter in einem Cryostaten-Aufbau durchgeführt. Diese wird sowohl unter unterschiedlichen atmosphärischen Bedingungen als auch temperaturabhängig vorgenommen. Der Aufbau wurde von M. Manheller konzipiert und wird ausführlich in seiner Dissertation M. Manheller [148] beschrieben. Im Abschnitt 5.3 wird in

Anlehnung an seine Dissertation der Aufbau kurz zusammengefasst.

## 5.1. Herstellung heterogener Nanoelektroden

Es werden heterometallische Nanoelektroden nach dem Chip-Design in Abbildung 5.1a)-c) hergestellt. Die heterometallischen Nanoelektroden werden auf einem 1x1 Zoll<sup>2</sup> Silizium-Waferstück, welches mit einer isolierenden 300 nm SiO<sub>2</sub>-Schicht bedeckt ist, positioniert. Anschließend werden die Waferstücke in 3x3 Proben geschnitten. Jede Probe ist 6x6 mm<sup>2</sup> groß. Auf jeder Probe befinden sich neun Nanoelektrodenanordnungen mit jeweils sechs heterometallischen Nanoelektrodenlücken. Die heterometallischen Nanoelektrodenlücken entstehen durch Kombination von Elektronenstrahl-Lithographie (EBL) mit einer selbstjustierenden Schattenmaske. Der Abstand der Lücke zwischen der zentralen Pt-Elektrode (Dicke  $d = 13$  nm) und den AuPd-Elektroden (Dicke  $d = 10$  nm) kann zwischen 4 und  $20 \pm 2$  nm variiert werden.



**Abb. 5.1.:** a) Aufbau der 6 x 6 mm<sup>2</sup> Si/SiO<sub>2</sub>-Probe; b) Vergrößerungsbereich zeigt einen der neun heterometallischen Nanoelektrodenlücken-Bereiche, welcher zwischen der zentralen Pt-Elektrode und den sechs äußeren AuPd-Elektroden geformt wird (Kontaktpadgröße: 100 x 100 µm<sup>2</sup>; AuPd); c) REM-Bild zeigt den inneren Teil mit den sechs heterometallischen Nanoelektrodenlücken. Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

Im ersten Herstellungsverfahren wird die Platin-Elektrode durch EBL in einem Lift-off-Prozess hergestellt. Für die Platin-Elektrode wird ein optimiertes Doppelschicht-Lacksystem, das bereits in [52] beschrieben wurde, verwendet. Erst wird der Unterschnitt-Lack PMGI (1% Polymethyl-Glutarimid in Cyclopentanon, Micro resist tech-

## 5.1. Herstellung heterogener Nanoelektroden

nology GmbH) mit einer Geschwindigkeit von 4000 rpm für 60 s ( $d = 45$  nm) aufgeschleudert. Anschließend wird die Probe auf einer Heizplatte für sieben Minuten bei 250 °C ausgehärtet, dann für eine Minute unter UV-Licht (320 nm) vorbelichtet. Der strukturdefinierende Lack PMMA (2% Polymethyl-Methacrylat in Ethyllactate, Molekulargewicht 950 K, AR-P 679.02, Allresist GmbH) wird mit einer Geschwindigkeit von 2000 rpm für 60 s ( $d = 25$  nm) aufgeschleudert und im Anschluss bei 180°C für sieben Minuten ausgehärtet.

Die Nanoelektrodenstruktur wurde mit dem Elektronenstrahlschreiber Gaussian Vector Scan System, EBPG 5000+ (Vistec Electron Beam GmbH), bei einer Beschleunigungsspannung von 50 kV, geschrieben. Das Pt-Elektrodenesign wurde mit einer Dosis von  $390 \mu\text{C}\cdot\text{cm}^{-2}$ , einem Strahlstrom von 5 nA und einer Strahlschrittweite von  $d_s = 10$  nm, geschrieben. Die belichteten Bereiche des PMMA 950 K werden durch Schwenken der Probe in der Entwicklerlösung Isopropanol/ $\text{H}_2\text{O}$  (7:3) für 100 s entfernt. Der Entwicklungsprozess wird durch das Einlegen der Probe in demineralisiertes Wasser für 30 s gestoppt. Anschließend wird der Unterschnittlack, PMGI, durch Schwenken der Probe in dem Entwickler MF-21A (MicroChem) für 40 s entfernt. Der zweite Entwicklungsprozess wird dadurch gestoppt, dass die Probe für 60 s in demineralisiertem Wasser geschwenkt wird. Hiernach wird die Probe mit der Stickstoffpistole getrocknet. Der Vorteil der Verwendung eines Doppelschicht-Lacksystems und des zweifachen Entwicklungsprozesses liegt darin, dass der Unterschnitt unabhängig kontrollierbar ist (Abb. 5.2).

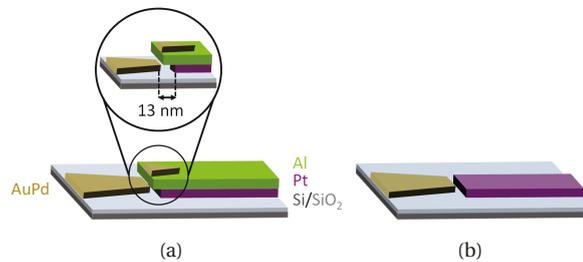


**Abb. 5.2.:** Illustration der Prozessschritte, die für das Schreiben der Nanoelektroden durch EBL verwendet werden, mit:  $\text{SiO}_2$  (300 nm; grau), PMGI (45 nm, blau), PMMA 950K (25 nm, gelb), Platin (13 nm, violett). Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

Die Pt-Elektrode wurde mit einem Elektronenstrahlverdampfer, (Pfeiffer PLS 500) bei einem Druck von  $p < 1 \cdot 10^{-7}$  mbar, aufgedampft. Der Metallisierungsschritt beginnt mit einer 1 nm Titan-Haftschrift (Depositionsrate 0,05 nm/s) und wird mit einer 13 nm Pt-Schicht (Depositionsrate 0,3 nm/s) fortgesetzt. Anschließend wird eine 11 nm Al-Schicht auf die Pt-Elektrode mit derselben Despositionrate aufgedampft. Nach dem Metallisierungsprozess wird die Probe der Luft ausgesetzt und das Aluminium oxidiert. Dadurch entsteht eine vergrößerte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Oberfläche der

Pt-Schicht mit einem Überhang von  $13 \pm 2$  nm. Dieser Überhang dient als Schattenmaske bei der Herstellung der AuPd-Elektroden und wird durch die Dicke der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht kontrolliert. Nach dem Lift-off-Prozess (Warmes Aceton ( $30^\circ$ ) 1,5 h) verbleiben die vordefinierten Pt-Elektroden (rms = 1 nm) mit einer Breite von 400 nm und einer Länge von  $6 \mu\text{m}$  und die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Pt-Oberfläche.

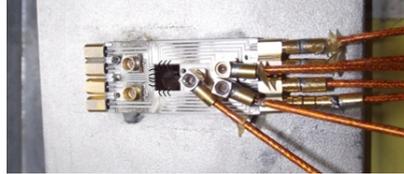
Dasselbe Doppelschicht-Lacksystem (vgl. Abb. 5.2) und der Entwicklungsprozess, wie bereits für die Pt-Elektroden beschrieben, werden für die Herstellung der AuPd-Nanoelektroden verwendet (Elektronenstrahlverdampfer 19-Zoll (Eigenproduktion)). In dem EBL-Schritt werden die Parameter für die kleineren Breiten (20-500 nm) der AuPd-Nanoelektroden (Belichtungs-dosis  $400 \mu\text{C}/\text{cm}^{-2}$ , Strahlstrom 100 pA, Strahlschrittweite 1,25 nm) angepasst. Nach dem Entwicklungsprozess wird eine 1 nm Ti-Haftsicht und eine 10 nm AuPd-Schicht mit einer Despositionsrate von 0,2 nm/s aufgedampft. Danach wird der Lift-off-Prozess durchgeführt, wonach die vordefinierten AuPd- und Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Nanoelektroden verbleiben (Abb. 5.3a).



**Abb. 5.3.:** a) Schema des Selbstanordnungsschrittes unter Verwendung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht als Hartmaske, um eine Lücke zwischen der zentralen Pt-Elektrode und den äußeren AuPd-Elektrode zu bilden. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. b) Heterometallische Nanoelektroden nach Entfernung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Der Abstand zwischen der Pt- und der AuPd-Elektrode entspricht dem Überhang der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Oberfläche der Pt-Elektrode. Die Entfernung der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Oberfläche der Pt-Elektrode wird unter Verwendung des Entwicklers Tetramethylammonium-Hydroxide (TMAH, AZ 326 MIF) im Ultraschallbad (geringste Stufe, ca. eine Minute) realisiert. Danach wird die Probe für zwei Minuten in demineralisiertes Wasser, dann für 30 s in Isopropanol eingelegt und anschließend mit der Stickstoffpistole getrocknet. Zum Schluss werden die Kontaktpads (Dicke 22 nm,  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ) durch die Verwendung eines Standardprozesses der Optischen

Lithographie, gebildet. Der  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  Chip mit den darauf befindlichen heterometallischen Nanoelektroden wird durch Kontaktieren der Kontaktpads mit Aluminiumdraht (Ultraschall-Bonder: Manual Wire Bonder 4500 by Kulicke & Soffa) mit dem Chip-Carrier verbunden.



**Abb. 5.4.:** Die Abbildung zeigt den Chip mit den darauf befindlichen heterometallischen Nanoelektroden, welcher mit dem Chip-Carrier über die Bonding-Drähte (feine schwarze Linien) verbunden ist.

## 5.2. Dielektrophoretisches Immobilisieren

Zur Immobilisierung mittels Dielektrophorese wird ein inhomogenes elektrisches Feld, erzeugt durch Gleichstrom und/oder Wechselstrom, verwendet. Hierdurch wird die Immobilisierung der AuNP in der Lösung zwischen den Nanoelektroden ermöglicht [149]. Dabei induziert dieses E-Feld ein Dipolmoment in den AuNP in der Lösung, wodurch die polarisierten AuNP eine Kraft in Richtung hoher Feldstärke erfahren. Die dielektrophoretische Kraft  $F_{DEP}$ , die auf ein sphärisches Partikel im Medium bei angelegtem E-Feld wirkt, kann durch folgende Gleichung [54] beschrieben werden:

$$F_{DEP} = 2\pi\epsilon_m r^3 \text{Re} \left\{ \vec{CM}(\omega) \nabla E_0^2(r) \right\}. \quad (5.1)$$

Dabei stehen die Parameter  $r$  für den Radius des Partikels,  $\epsilon_m$  für die Permittivität des Mediums,  $\omega$  für die Frequenz des elektrischen Feldes,  $E_0$  für die angelegte Feldstärke und CM für den Clausius-Mossotti-Faktor, der wie folgt ausgedrückt wird:

$$\vec{CM}(\omega) = \frac{\epsilon_p - \epsilon_m}{\epsilon_p + 2\epsilon_m}. \quad (5.2)$$

$\epsilon_p$  und  $\epsilon_m$  kennzeichnen die komplexe Permittivität des Partikels und des Mediums. Für ein Partikel mit der Permittivität  $\epsilon$  und einer Leitfähigkeit  $\sigma$  bei einer Frequenz  $\omega$  gilt allgemein für die komplexe Permittivität:

$$\underline{\epsilon} = \epsilon + \frac{\sigma}{i\omega}. \quad (5.3)$$

Der Clausius-Mossotti-Faktor ist maximal für kleine Frequenzen. Infolgedessen ist die dielektrische Kraft für Gleichspannung maximal.

Die Untersuchungen von Gierhart *et al.* [117] zeigen, dass aufgrund von Grenzflächenspannungen eine elektrostatische Abstoßung zwischen dem AuNP und der Elektrode/Substratoberfläche vorliegt. Um nun die Immobilisierung der Nanopartikel zwischen den Nanoelektroden zu realisieren, muss eine Feldstärke überschritten werden. Die Feldstärke  $E_{th}$  ist wie folgt definiert:

$$E_{th} \propto \sqrt{\frac{k_B T}{\epsilon_p \epsilon_0 r^3}} \quad (5.4)$$

Dabei handelt es sich bei  $k_B$  um die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $r$  dem Radius des AuNPs mit  $r = 7,5$  nm,  $\epsilon_0$  die Permittivität des Vakuums und  $\epsilon_p$  die Permittivität der Hülle des AuNPs. Während sich für die MPA-Molekülhülle mit  $\epsilon_p = 6,3$  eine Feldstärke von  $E_{th} \approx 0,059$  V/nm ergibt, folgt für die MOA-Molekülhülle mit  $\epsilon_p = 2,1$  eine Feldstärke von  $E_{th} \approx 0,10$  V/nm. In der Arbeit von Barsotti *et al.* [54] wird auch die Feldstärke untersucht. Es zeigt sich, dass die Partikel-Immobilisierung stark von dem Abstand der zueinander gerichteten Nanoelektroden abhängt. Die Feldstärke nimmt mit abnehmendem Abstand zwischen den Nanoelektroden ab.

Das Anlegen des Gleichstroms oder Wechselstroms hängt von der Ladung des AuNPs ab. Liegen geladene AuNP vor, so wird Wechselstrom angelegt (Lock-in-Verstärker). Dadurch wird die Agglomeration der AuNP an einer Elektrode verhindert. Bei nicht geladenen AuNP wird Gleichstrom angelegt (Keithley 6430).

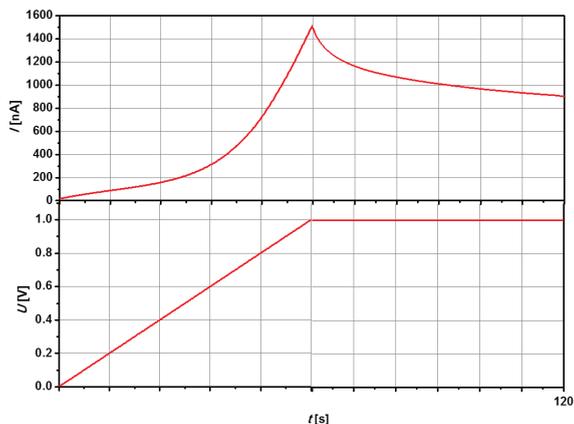
Der Einfluss der Parameter, wie die angelegte Spannung, die Dauer der angelegten Spannung sowie unterschiedliche Frequenzen zur Immobilisierung von Einzelnanopartikeln aus unterschiedlichen Lösungen werden untersucht. Die erfolgreichen Parameter ( $U$ ,  $t$ ,  $f$ ) für die angelegte Gleich- oder Wechselspannung werden dargelegt. Das Immobilisierungsverfahren wird im Folgenden kurz beschrieben und ist identisch für alle drei AuNP-Lösungen (MPA-AuNP-Lösung, MOA-AuNP-Lösung, Janus-AuNP-Lösung). Im ersten Schritt wird auf den  $6 \times 6$  mm<sup>2</sup> Chip ein  $5 \mu\text{L}$ -Tröpfchen der Nanopartikellösung mit der Pipette platziert. Anschließend wird abhängig von der Ladung des AuNPs, einzeln an jeder Nanoelektrodenanordnung Gleichspannung oder Wechselspannung angelegt. Hierbei werden verschiedene Spannungswerte und Zeitspannen an jeder Nanoelektrodenanordnung untersucht. Nachdem an jeder

Nanoelektrodenanordnung die dielektrische Immobilisierung durchgeführt wurde, wird die auf den Nanoelektroden befindliche AuNP-Lösung entfernt. Dies geschieht mit einem Tuch, welches mit der Spitze in die Lösung eingetaucht wird und dadurch die AuNP-Lösung aufsaugt. Die Nanoelektroden werden dreimal mit Reinstwasser gespült. Das Reinstwasser wird wieder mit der Ecke eines Tuches aufgesaugt.

Beobachtet wird im Experiment zunächst die MPA-AuNP-Lösung. Das dielektrophoretische Immobilisieren wurde sowohl bei Gleichstrom als auch Wechselstrom durchgeführt. Zusätzlich wurden die AuNP in Reinstwasser mit pH 7,5 und Hepes-Lösung mit den pH-Werten 2 und 7,5 untersucht. Bei den Immobilisierungsversuchen mit Reinstwasser konnte weder bei Gleich- noch Wechselstrom ein Erfolg erzielt werden. Die Immobilisierungsversuche mit Hepes als Pufferlösung ergeben die besten Erfolge bei Anlegen einer Gleichspannung ( $U_{DC} = 0,7-1$  V für  $t = 2$  min). Während bei pH = 2 die Ausbeute der immobilisierten AuNP zwischen den Elektroden gering ist, zeigt sich eine deutlich höhere Ausbeute bei pH = 7,5. Für beide pH-Werte können sowohl kleinere Agglomerationen bis abzählbare AuNP zwischen den Elektroden beobachtet werden. Abbildung 5.5 zeigt das Anlegen einer Gleichspannung bei gleichzeitiger Messung des Stromes. Dabei werden die Nanoelektroden mit der Hepes-Pufferlösung bedeckt, in der sich MPA-AuNP befinden. Nachdem die Spannung von 1 V erreicht ist, wird die Spannung für 120 s gehalten. Zu beobachten ist ein Abfall des Stromes bei gleichbleibender positiver Spannung (Abb. 5.5), welcher durch die Ansammlung der negativ geladenen Ionen im Wasser zwischen den Nanoelektroden erklärt werden kann. Das dazugehörige REM-Bild zeigte keine AuNP zwischen den Nanoelektroden. Abbildung 5.6a) spiegelt das Anlegen einer Gleichspannung an eine weitere Nanoelektrodenanordnung. Die dazugehörige  $It$ -Kurve ist in Abbildung 5.6b) gezeigt. In der abfallenden Kurve treten deutliche Unregelmäßigkeiten auf. Das dazugehörige REM-Bild (Abb. 5.6c)) bestätigt die Immobilisierung der AuNP zwischen den Nanoelektroden.

Malaquin *et al.* [150] veranschaulichen in ihrer Untersuchung der elektronischen Charakterisierung von Nanosystemen, dass durch Bindung der Cit-AuNP an APTES-funktionalisierten Nanoelektroden eine drastische Transportänderung stattfindet. Beim Vergleich der  $It$ -Kurve aus Abbildung 5.6b) mit 5.7 zeigt sich, dass diese auftretenden Unregelmäßigkeiten genau dann zu beobachten sind, wenn ein Nanopartikel zwischen den Nanoelektroden immobilisiert wird. Daher sind diese Unregelmäßigkeiten in der  $It$ -Kurve ein Hinweis auf immobilisierte AuNP zwischen den Nanoelektroden.

Die Immobilisierung der MOA-AuNP wurde in zwei verschiedenen Pufferlösungen,

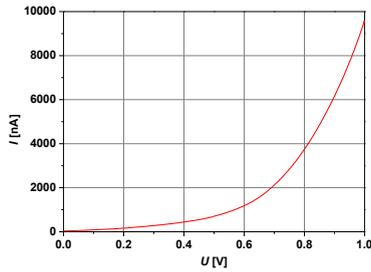


**Abb. 5.5.:** Anlegen einer Gleichspannung ohne erfolgreiche Immobilisierung der MPA-AuNP.

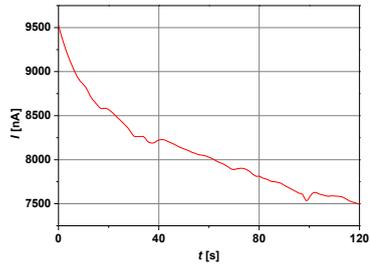
Hepes mit pH = 7 und Phosphat mit pH = 5, untersucht. Das dielektrische Immobilisieren der MOA-AuNP aus den verschiedenen Pufferlösungen wurde sowohl bei Gleichspannung als auch bei Wechselspannung vorgenommen. Beim Anlegen einer Gleichspannung ( $U_{DC} = 0,7 - 1 \text{ V}$ ,  $t = 2 \text{ min}$ ) an die Nanoelektroden, die von der Hepes-Pufferlösung bedeckt sind, in der sich MOA-AuNP befinden, kommt es zur Agglomeration der AuNP zwischen den Nanoelektroden. Die erfolgreiche Immobilisierung einzelner bis abzählbarer MOA-AuNP mit einer Ausbeute von 30 % konnte mit der Phosphat-Pufferlösung bei pH = 5 durch Anlegen einer Wechselspannung erreicht werden. Für das Anlegen der Wechselspannung (Lock-in-Verstärker SRS830 (Stanford Research Systems, Inc.)) wurden folgende Parameter verwendet:  $U_{\sim} = 0,7 - 1 \text{ V}$ ,  $t = 6-10 \text{ s}$ ,  $f = 10 \text{ Hz}$ .

Analog zu den MOA-AuNP wurden die Janus-AuNP in den Lösungen Hepes mit pH = 7,5 und Phosphat mit pH = 5 redispersiert und untersucht. Die Immobilisierung der Janus-AuNP wurde sowohl für Gleichspannung als auch für Wechselspannung untersucht. Die in der Hepes-Pufferlösung redispersierten Janus-AuNP wurden beim Anlegen einer Gleichspannung ( $U_{DC} = 0,7 - 1 \text{ V}$ ,  $t = 30 \text{ s bis } 2 \text{ min}$ ) zwischen den Nanoelektroden als Agglomerationen immobilisiert. Bessere Erfolge konnten bei der Immobilisierung der Janus-AuNP redispersiert in Phosphat-Pufferlösung erzielt werden. Dabei wurde das Immobilisierungsverhalten der Janus-AuNP gelöst in Phosphat-Pufferlösung bei Wechselspannung und Gleichspannung zwischen den

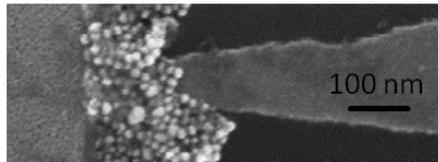
## 5.2. Dielektrophoretisches Immobilisieren



(a)  $IU$ -Kurve



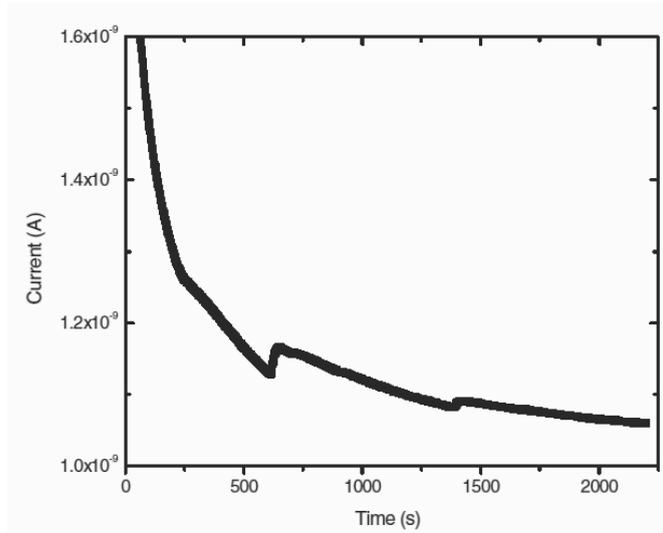
(b)  $It$ -Kurve



(c) SEM-Bild

**Abb. 5.6.:** Anlegen einer Gleichspannung mit erfolgreicher Immobilisierung der AuNP. a) Anlegen einer Spannung von 1 V. b) Unregelmäßigkeiten in der dazugehörigen  $It$ -Kurve bei konstanter Spannung von 1 V. c) Dazugehöriges REM-Bild, das die Immobilisierung der AuNP bestätigt.

Nanoelektroden untersucht. Beim Anlegen einer Gleichspannung wurden folgende Parameter verwendet:  $U_{DC} = 0,7 - 1$  eV,  $t = 30$  s bis 2 min. Die Parameter der Wechselspannung sind dieselben wie bereits für die MOA-AuNP in Phosphat-Pufferlösung beschrieben. Eine deutliche Präferenz der Janus-AuNP für DC- oder AC-Spannung konnte jedoch nicht festgestellt werden.

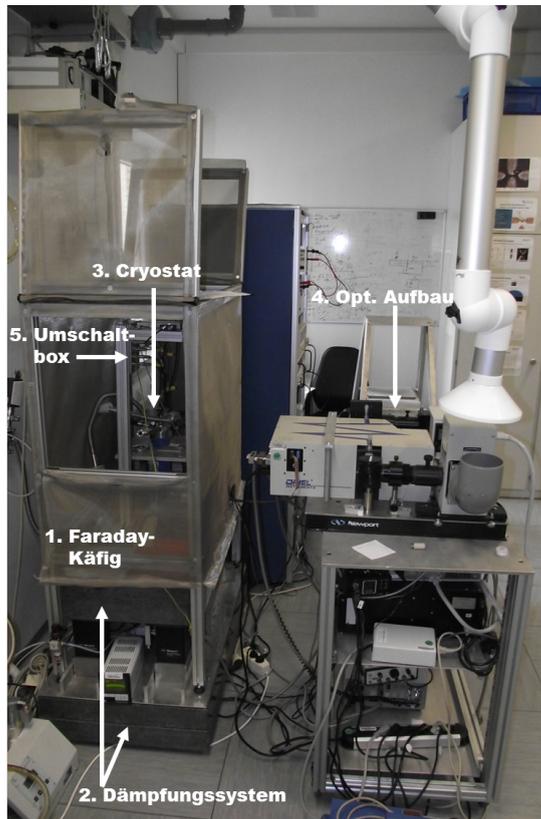


**Abb. 5.7.:** *It-Kurve für elektrische Detektion der Nanopartikel (Entnommen aus [151]). Mit freundlicher Genehmigung der Japan Society of Applied Physics, Copyright 2005.*

### 5.3. Messvorrichtung

In diesem Abschnitt wird der für die Transportuntersuchungen verwendete Messaufbau beschrieben (Abb. 5.8). Der Messaufbau ist durch einen Faraday-Käfig abgeschirmt, wodurch der Einfluss elektromagnetischer Strahlung reduziert wird. Des Weiteren befindet sich der Aufbau auf einem doppelten Dämpfungssystem. Im ersten System wird die Basisplatte (Granit) durch Gummidämpfer vom Typ BRB110 40SH (STS Schwingungstechnik Schuster GmbH) gedämpft. Im zweiten System wird die Aufsatzplatte durch pneumatische Isolatoren (Light Load OEM Pneumatic Isolator I-125A (Newport Corporation)) gedämpft.

Die Transportuntersuchungen wurden durchgeführt: in Schutzatmosphäre, temperaturabhängig im Bereich von 4-300 K, Gate-abhängig sowie lichtabhängig. Diese Messungen wurden im Cryostat (Optistat CF (Oxford Instruments)) durchgeführt. Nachdem funktionalisierte AuNP zwischen den Nanoelektroden immobilisiert wurden, wird der Chip-Carrier an den Cryostatenaufsatz angeschlossen (Abb. 5.9). Im nächsten Schritt wird der Cryostatenaufsatz in den Cryostaten geführt. Um die Nanoelektroden einzeln anzusteuern, wird eine Umschaltbox (siehe Abb. 5.10) zwischen



**Abb. 5.8.:** 1. Faraday-Käfig, 2. Dämpfungssystem, 3. Cryostat, 4. Optischer Aufbau, 5. Umschaltbox.

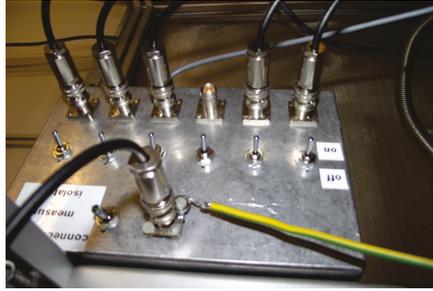
## Kapitel 5: Messverfahren zur elektronischen Charakterisierung von AuNPn

dem Messaufbau und der Messapparatur Keithley 6430 (Sub-femtoampere Remote SourceMeter) eingebaut. Diese Umschaltbox wird auch dazu verwendet, um das Zerstoren der AuNP-Nanoelektrodenanordnung durch elektrische Entladungen zu vermeiden. Dazu wird zunächst in der Umschaltbox der Zustand „connect sample“ ausgewählt. Zusätzlich werden alle sechs Schalter mechanisch auf den Zustand „on“ gebracht. Das mechanische Umschalten zwischen den Zuständen „offen“ (on) oder „geschlossen“ (off) wird durch die Stromversorgung eines keramischen Reedkontakts (Meder) geregelt. Durch den on-Zustand werden beim Verbinden der Nanoelektroden mit der Messschaltung die Probe sowie der Cryostat auf dasselbe elektrostatische Potential gebracht und geerdet. Die Verwendung des Triaxialkabels führt zur Reduzierung der Leckströme sowie Streukapazitäten, wodurch die Vermessung des Stroms im Sub-Picoampere-Bereich ermöglicht wird. Nachdem alles angeschlossen ist, wird der Zustand von „connect sample“ auf „measure“ geschaltet. Zusätzlich werden alle sechs Schalter auf den Zustand „off“ gebracht. Um nun einzeln die Nanoelektroden anzusteuern, wird der Schalter von „off“ auf „on“ umgelegt. Diese Vorkehrungen müssen getroffen werden, da es sonst zu unerwünschten Entladungen kommen kann, welche die Nanoelektroden zerstören können.



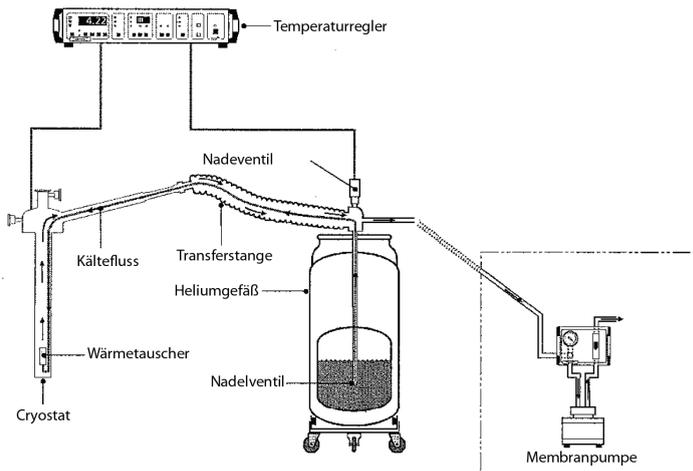
*Abb. 5.9.: Chip-Carrier wird an den Cryostatenaufsatz angeschlossen.*

Um Messungen unter Schutzatmosphäre oder temperaturabhängige Messungen durchzuführen, wird der Cryostat verwendet. Abbildung 5.11 zeigt eine Skizze des Aufbaus. Die Funktion der einzelnen Geräte wird im Folgenden kurz erläutert. Für Messungen unter Schutzatmosphäre wird der Innenraum des Cryostaten zunächst evakuiert ( $<10^{-5}$  mbar) und anschließend mit dem Schutzgas Helium mit 400 mbar gefüllt. Zusätzlich wird der Außenraum des Cryostaten evakuiert ( $10^{-4}$  bis  $10^{-5}$  mbar). Das Absinken der Temperatur wird durch einen Wärmetauscher im Cryostaten realisiert. Das Kühlen der Probe auf Tieftemperatur wird mittels flüssigen Heliums



**Abb. 5.10.:** Umschaltbox zur Vermeidung der Zerstörung der Nanoelektrodenanordnungen.

realisiert. Abbildung 5.11 zeigt den für die Tieftemperatur benötigten Aufbau. Mittels Transferstange wird die Zufuhr des Heliums aus dem Heliumgefäß in den Cryostaten ermöglicht. Die Helium-Zufuhr sowie Abfuhr im Cryostaten wird durch eine Membranpumpe gesteuert. Die aktuelle Temperatur wird mittels eines Temperaturreglers aufgezeichnet.



**Abb. 5.11.:** Systemkonfiguration für temperaturabhängige Messungen, in Anlehnung an das Datenblatt von Oxford Instruments.

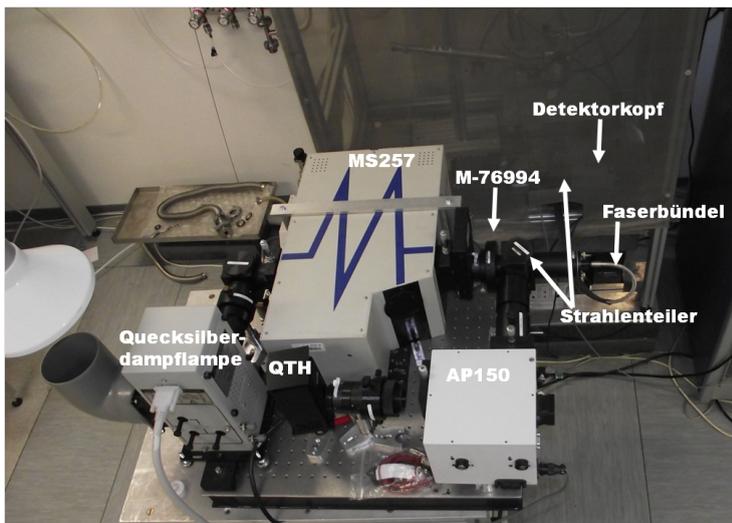
Für die Gate-Messungen werden die Nanostrukturen mit einer ganzflächigen Gate-Elektrode fabriziert. Um eine gute Kopplung zwischen der Gate-Elektrode und dem

Nanopartikel zu erreichen, muss die Isolatorschicht sehr dünn sein. Die besten Ergebnisse werden für eine isolierende Schicht von 30 nm erreicht. Dadurch wird ein Leckstrom  $I_{leck} < 10$  pA im Bereich von  $-20 \text{ V} < U_{Bg} < 3 \text{ V}$  erreicht. Die Steuerelektrode wird durch einen 10-poligen Stecker (Amphenol FIDA), mit fünf verdrehten Gleichspannungsleitungen, welcher auf dem Cryostaten befestigt wird, angesteuert. Das Anlegen der Gleichspannung an die Gate-Elektrode wird über die Messapparatur Keithley 2400 (SourceMeter) angesteuert.

Für die optischen Messungen (Abb. 5.12) werden diskrete Wellenlängen sowie einstellbare Intensitäten benötigt. Das Einstrahlen des Lichtes im UV-Bereich wird mittels einer Quecksilberdampfampe (Mercury arc lamp) realisiert. Die diskreten Wellenlängen werden durch den  $\lambda/4$  Monochromator MS257 von Oriel mit der Bandbreite zwischen 1 bis 30 nm erreicht.

Für das Einstrahlen des Lichtes im VIS-Bereich wird eine Halogenlampe (Quartz Tungsten Halogen (QTH) lamps (Newport)) eingesetzt. Die diskreten Wellenlängen werden durch den Monochromator (SpectraPro®150 of Acton Research Cooperation) eingestellt, wobei die Bandbreite durch eine Mikrometerblende zwischen 1 bis 120 nm gewählt wird.

Beide Strahlen können getrennt durch die Hinzunahme eines schnellen Verschlussaufbaus (Oriel M-76994) ein- und ausgekoppelt werden. Die dabei erreichbare Maximalfrequenz ist 40 Hz im Stoßbetrieb und die Zeit für einzelne Öffnungs-/Schließvorgänge ist 3ms/5ms. Die Strahlen werden mit dem Strahlenteiler (50/50 Polka Dot Beamsplitter (PDOT-2)) kombiniert, dessen Wellenlänge unabhängig in Transmission im Bereich von 250 nm bis 2500 nm ist. Die kombinierten Strahlen werden durch ein Faserbündel gekoppelt. Ein weiterer PDOT-2-Strahlteiler befindet sich nahe dem Blickfeld des Cryostaten. Dieser ermöglicht die Überprüfung der Intensität des einfallenden Lichts durch ein Merlin-Strahlungsmessung-System von Oriel mit einem 1x1cm Halbleiterdektorkopf (M-70336).



**Abb. 5.12.:** *Optischer Aufbau: Quellen: Quecksilberdampfampe, Halogenlampe (QTH); Monochromatoren: MS257, AP150; Verschlussaufbau (M-76994); Strahlteiler; Faserbündel; Silicondetektorkopf.*



# Elektronische Charakterisierung von AuNP

In diesem Kapitel werden die Transporteigenschaften unterschiedlich funktionalisierter AuNP zwischen Nanoelektroden untersucht und ihre Eignung als molekulare Diode betrachtet. Hierbei werden gemischt funktionalisierte AuNP zwischen homometallischen Elektroden, monofunktionalisierte AuNP zwischen heterometallischen Nanoelektroden oder bifunktionalisierte AuNP zwischen heterometallischen Nanoelektroden betrachtet.

Im ersten Abschnitt werden die Transporteigenschaften von gemischt funktionalisierten Spiropyran-MES-AuNP zwischen homometallischen AuPd-Elektroden betrachtet. Hier ist die Bildung der Molekül-Metall-Kontakte eher zufällig. Falls jedoch auf einer Seite ein Spiro-AuNP auf der anderen Seite ein MES-Au-Kontakt entsteht, ist es aufgrund der unterschiedlichen HOMO/LUMOs der beiden Moleküle wahrscheinlich, dass eine asymmetrische  $I/U$ -Kennlinie resultiert.

Eine weitere Möglichkeit zur Realisierung einer asymmetrischen  $I/U$ -Kennlinie bieten monofunktionalisierte-MPA-AuNP, immobilisiert zwischen heterometallischen Pt-AuPd-Nanoelektrodenpaaren. Angesichts der unterschiedlichen Metall-Molekül-Bindungsenergien (MPA-AuPd und MPA-Pt) und somit unterschiedlichen Kontaktpotentialen wird eine asymmetrische Kennlinie erwartet. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden bereits publiziert in [22].

Im letzten Abschnitt wird der Aufbau eines Test-Bauelementes mit Dioden-Charakteristik mithilfe von bifunktionalisierten Janus-AuNP (MOA/MPA-AuNP) zwischen heterometallischen Nanoelektroden untersucht. Hierbei resultieren für die beiden

Hemisphären des Janus-AuNPs unterschiedliche Metall-Molekül-Kontakte. Während gemischt funktionalisierte AuNP zwischen den Elektroden zufällig angeordnet sind, soll das Janus-AuNP zwischen den Pt-AuPd-Elektroden eine reproduzierbare, gerichtete Orientierung aufweisen. Zu Referenzzwecken wurden zusätzlich Messungen an MOA-AuNP durchgeführt.

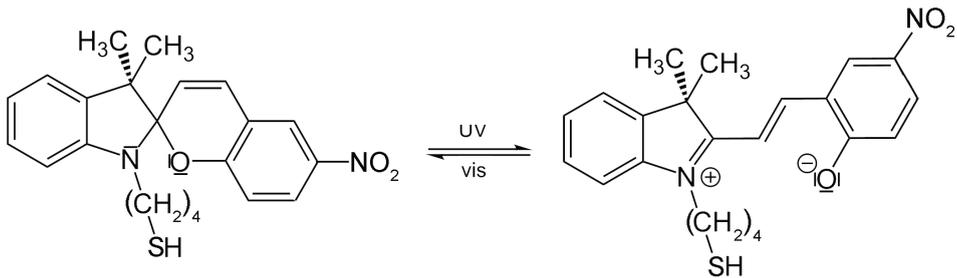
### 6.1. Transporteigenschaften der Spiropyran/MES-AuNP

In diesem Abschnitt wird ein AuNP, umhüllt von dem photochromen Molekül (4-(3,3'-dimethyl-6-nitrospiro [chromene-2,2'-indole]-1'-yl) butanethiol) (Spiropyran) und dem Molekül 2-Mercaptoethanesulfansäure (MES) zwischen AuPd-Elektroden, auf einem ganzflächigem Backgate und somit in Transistor-Geometrie betrachtet. Dabei werden die optische und elektrische Adressierung sowie das elektrische Auslesen dieser Anordnung für die Implementierung einer logischen Schaltung untersucht. Die Synthese der Spiropyran/MES-AuNP erfolgte durch unseren Kooperationspartner I. Willner an der Hebrew University von Jerusalem im Rahmen des europäischen Projekts MOLOC (MOlecular LOGic Circuits). Dabei wurden zwei Typen von kolloidalen AuNP-Lösungen, redispergiert in Hepes-Pufferlösung, synthetisiert: Die AuNP-Lösung des Typs A beinhaltet Spiropyran/MES-AuNP mit einem Durchmesser von 12 nm (12-AuNP) und einem Belegungsverhältnis von Spiropyran zu MES von 3:2. Die AuNP-Lösung des Typs B besteht aus 4 nm AuNPn (4-AuNP) mit einem Belegungsverhältnis von Spiropyran zu MES von 1:6. M. Manheller dokumentiert in seiner Dissertation [52] die charakteristischen Eigenschaften dieser beiden AuNP-Typen. Seine Ergebnisse konnten in dieser Arbeit validiert und ergänzt werden. Im Folgenden wird eine komprimierte Zusammenfassung der Moleküle: Spiropyran und MES wiedergegeben.

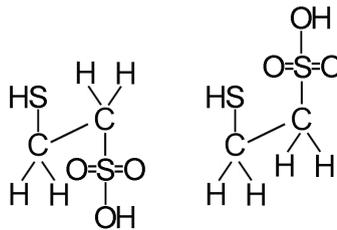
Charakteristisch für photochrome Moleküle ist, dass durch Einstrahlung von Licht die Leitfähigkeit eine deutliche Änderung erfährt. Die Ursache hierfür kann in der Änderung der Länge des Moleküls, des Dipolmoments entlang der Transportachse, oder der HOMO-LUMO Lücke liegen. Zusätzlich gilt, je größer das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem des photochromen Moleküls ist, desto höher ist die Leitfähigkeit. Als photochromes Molekül wird Spiropyran verwendet (siehe Abb. 6.1), da es sehr gut charakterisiert ist und zusätzlich reversibel isomerisiert werden kann.

## 6.1. Transporteigenschaften der Spiropyran/MES-AuNP

Bei Spiropyran handelt es sich um die geschlossene Form, welche unter UV- Einstrahlung ( $350 \pm 50 \text{ nm}$ ) einen reversiblen Prozess durchläuft, bei dem es zu der offenen Merocyanin (MC)-Form isomerisiert. Die geschlossene Form kann durch thermische Aktivierung oder durch sichtbares Licht ( $550 \pm 50 \text{ nm}$ ) wiederhergestellt werden. Da bei der MC-Form die Öffnung des Kohlenstoffrings zu einem größeren delokalisierten  $\pi$ -Elektronensystem führt, ist eine Zunahme der Leitfähigkeit beim Übergang von Spiropyran zu Merocyanin zu beobachten. Die geöffnete Form des Merocyanins verfügt auch über ein größeres Dipolmoment ( $13.6\text{D}$  im Vergleich zu  $8.13\text{D}$  für Spiropyran), da es sich um ein Zwitterion handelt [52].



(a)



(b)

**Abb. 6.1.:** a) Übergang von Spiropyran zu MC-Form aufgrund des photoisomeren Prozesses. (Vgl. [52]). b) MES-Moleküle: Links: Trans-Konfiguration; Rechts: Cis-Konfiguration.

Das MES-Molekül (Abb. 6.1b)) kann zwei Formen annehmen und zwar die trans- und cis-Form der S-C-C-SO<sub>3</sub>H-Kette. Während die trans-Konformation eine Länge von  $0,52 \text{ nm}$  hat, liegt bei der cis-Konformation eine Länge von  $0,43 \text{ nm}$  vor. Die Elektrode-AuNP (Typ A und Typ B)-Elektrode-Anordnung wird durch Dielektrophorese geformt. Die hierfür verwendeten Parameter entsprechen denen von M.

Manheller und haben folgende Werte:  $U = 1,2 \text{ V}$ ,  $f = 15 \text{ Hz}$  und  $t = 10 \text{ s}$ .

M. Manheller dokumentiert in seiner Dissertation [52] elektrische Messungen bei tiefen Temperaturen sowie unter Einstrahlung von Licht an den AuNPs des Typs A in den AuNP-Elektrode-Anordnungen. Er zeigte die Verwendbarkeit der Spiropyran/MES-AuNP-Testbauelements als Addierglied in logischen Schaltungen. Messungen an den Spiropyran-AuNP des Typs B wurden in der Transistoranordnung durchgeführt und zeigten Coulomb-Blockade-Eigenschaften. Jedoch blieb der große Kopplungsfaktor zwischen  $U_{SD}$  und  $U_{Bg}$  ungeklärt. Aus diesem Grund wurden hier weitere Messungen gestartet.

Im Folgenden werden zusätzliche elektrische sowie optische Messungen an den AuNPs des Typs B vorgenommen und mit den Ergebnissen von M. Manheller verglichen. Durch dielektrisches Immobilisieren werden die Spiropyran/MES-AuNP zwischen den Nanoelektroden immobilisiert. Die Nanoelektroden befinden sich auf einem ganzflächigen Backgate aus p-dotierten Silizium, das mit einer 26 nm Isolatorschicht aus  $\text{SiO}_2$  versehen ist.

Zyklische  $I/U$ -Messungen werden für Backgate-Spannungen  $U_{Bg} = 1 \text{ V}$ ,  $0 \text{ V}$ ,  $-1 \text{ V}$  und  $-2 \text{ V}$  mit den Einstellungen  $dU = 10 \text{ mV}$ ,  $dt = 0,2 \text{ s}$  und  $\text{NPLC} = 1$  durchgeführt (siehe Abb. 6.2a)). Zusätzlich wird der Einfluss von Licht für unterschiedliche Backgate-Spannungen untersucht.

Die zyklischen  $I/U$ -Messungen zeigen eine deutliche Dioden-Charakteristik bei den verschiedenen Backgate-Spannungen. M. Manheller erklärt diese Dioden-Charakteristik durch die asymmetrische Anordnung an den jeweiligen Nanoelektroden. Während auf einer Seite des AuNPs die Verbindung Nanoelektrode-Spiropyran vorliegt, liegt auf der anderen Seite des AuNPs die Verbindung Nanoelektrode-MES vor.

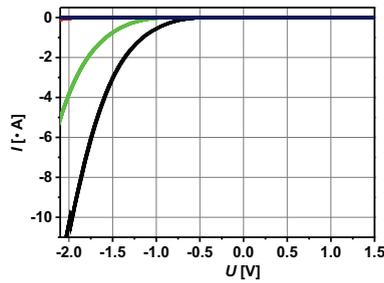
Die Transistor-Geometrie wird durch das Anlegen der Backgate-Spannung realisiert, welche zur Verschiebung der molekularen Orbitale [34] relativ zur Fermienergie der Elektroden führt. Dadurch kann der Transportmechanismus durch die Moleküllschicht des AuNPs bei einer festen  $U_{SD}$ -Spannung durch die Änderung der Backgate-Spannung  $U_{Bg}$  von direktem zu Fowler-Nordheim-Tunneln verändert werden. Dabei wird ein neuer Leitungspfad geöffnet, welcher zu einem gesteigerten Transport führt und somit zum Anstieg des Stromes durch die Spiropyran/MES-Anordnung. Die Beeinflussung der Lage der Molekülorbitale: HOMO (Spiropyran), relativ zu  $E_F$  durch Anlegen einer Backgate-Spannung  $U_{Bg}$  konnte von M. Manheller nachgewiesen werden. Jedoch zeichnete sich die verwendete Transportanordnung durch eine bisher unverstandene hohe Gate-Kopplung von  $f_{eff} = U_{SD}/\Delta U_{Bg} = 0,88$  aus, die theoretisch

gemäß der Anordnung der Elektrode bei  $f_{eff} < 0,1$  sein sollte. Aus diesem Grund galt es die Ergebnisse zu verifizieren.

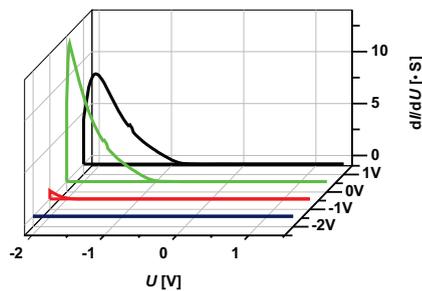
In Abbildung 6.2b) ist die differentielle Leitfähigkeit gegen die Spannung für vier verschiedene Backgate-Spannungen dargestellt. Abbildung 6.2c) zeigt einen kleineren differentiellen Leitfähigkeitsbereich der Abbildung 6.2b). Für die Backgate-Spannungen  $U_{Bg} = 1$  V und 0 V können zwei Peaks in diesem Spannungsbereich, welche den lokalen Zustandsdichten (LDOS) der Moleküle auf dem AuNP entsprechen, beobachtet werden. Die beiden Peaks liegen bei  $U_{Bg} = 0$  V im negativen Spannungsbereich bei -2,2 bis -1,9 V und im positiven Spannungsbereich bei 0,4 bis 0,65 V. Während für Spiropyran-Moleküle ein HOMO-LUMO-Gap von 3,28 eV vorliegt, beträgt der HOMO-LUMO-Gap-Wert der MES-Moleküle 3,64 eV. Die exakte Zuweisung der Peaks zu den jeweiligen Zuständen der Moleküle ist in dieser Anordnung nicht möglich und wurde daher mit dem Rastertunnelmikroskop (STS, JEOL STM-4500S) untersucht. Die Messung wurde im Rahmen der experimentellen Arbeit von A. Soltow im Forschungszentrum Jülich GmbH durchgeführt. Dadurch konnte der Peak bei -2,2 bis -1,9 V dem HOMO des Spiropyran und der Peak bei 0,4 bis 0,65 eV dem HOMO des MES zugeordnet werden. Des Weiteren ist hier zu beobachten, dass eine geringfügige Kopplung für  $U_{Bg} > 0$  V ( $f_{eff} = 0,14$ ) eine hohe Gate-Kopplung für  $U_{Bg} < 0$  V ( $f_{eff} = 0,95$ ) vorliegt. Die starke Kopplung wird auf eine zu dünne  $\text{SiO}_2$ -Schicht zurückgeführt. Während beim Anlegen einer positiven Backgate-Spannung das  $\text{SiO}_2$  in Sperrrichtung betrieben wird, kann beim Anlegen einer negativen Backgate-Spannung die Durchlassrichtung beobachtet werden.

Zusätzlich wurden UV-Bestrahlungen an den Spiropyran/MES-AuNP-Anordnungen bei unterschiedlichen Backgate-Spannungen  $U_{Bg}$  vorgenommen. Wie bei M. Manheller zeigt sich eine kaum merkliche Änderung der Leitfähigkeit bei UV-Bestrahlung der AuNP-Elektrode-Anordnung. Die Abnahme der Anzahl der Spiropyran-Moleküle auf der Oberfläche des AuNPs von Typ A zu Typ B erklärt das Ausbleiben des photochromen Effekts der Moleküle. In Abbildungen 6.3a), b) und c) wird über eine längere Zeitspanne der über die Metall-Molekül/AuNP/Molekül-Metall-Anordnung gemessene Strom für unterschiedliche  $U_{SD}$ -Spannungen, Backgate-Spannungen sowie Lichteinstrahlung untersucht.

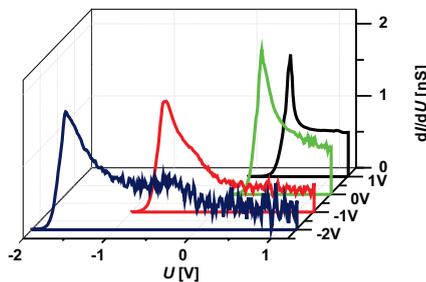
Zunächst wird eine  $I(t)$ -Messung (6.3a)) bei einer festen Backgate und  $U_{SD}$ -Spannung von  $U_{Bg} = 0$  V,  $U_{SD} = 0,7$  V und das Ein- und Ausschalten des Lichtes der Wellenlängen  $\lambda = 360, 480$  und 600 nm untersucht. Abbildung 6.3b) zeigt die Beständigkeit dieser Änderung der Leitfähigkeit über einen längeren Zeitraum (2000 s). In Abbildung 6.3c) wird die Änderung der Leitfähigkeit für unterschiedliche  $U_{SD}$ -Spannungen betrach-



(a)



(b)



(c)

**Abb. 6.2.:** Die unterschiedlichen Farben stehen für unterschiedliche Backgate-Spannungen: schwarz:  $U_{Bg} = 1 \text{ V}$ , grün:  $U_{Bg} = 0 \text{ V}$ , rot  $U_{Bg} = -1 \text{ V}$ , blau  $U_{Bg} = -2 \text{ V}$ . a)  $I/U$ -Kurven für unterschiedliche Backgate-Spannungen. b) Differentielle Leitfähigkeit des Spiropyran für unterschiedliche Backgate-Spannungen. Die Peaks charakterisieren das HOMO des Spiropyrans. c) Differentielle Leitfähigkeit in einem kleineren Intensitätsbereich. Die Peaks charakterisieren das HOMO des MES-Moleküls.

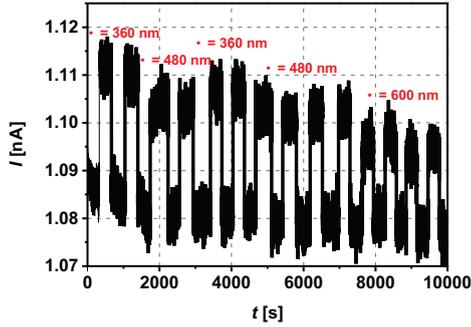
tet. Bei einer  $U_{SD}$ -Spannung von 0,8 V zeigt sich eine Erhöhung des Stroms von 0,03 nA beim Einschalten des Lichts. Der Unterschied der Leitfähigkeit ohne Bestrahlung und mit Bestrahlung von Licht beträgt 3-5%. Dieser Effekt der Änderung der Leitfähigkeit ist reproduzierbar und die Leitfähigkeit bleibt auf dem geänderten Wert für die Dauer der Lichteinstrahlung. Sobald das Licht ausgeschaltet wird, nimmt der Strom augenblicklich den vorherigen Stromwert ohne Lichtbestrahlung an. Das Modell zur Erklärung wird durch Nakanashi et. al [49] beschrieben und wird im Folgenden kurz erläutert.

Das Modell geht von diskreten Störstellen in der Nähe der Oberfläche des Nanopartikels aus, von denen ein Teil aufgrund des thermischen Gleichgewichts durch einzelne Ladungen gefüllt ist. Durch photoinduzierte Elektronen in der Nähe der Plasmonenresonanz können verfügbare diskrete Störstellen gefüllt werden, wodurch die Summe der freien Träger steigt und diese somit zum Ladungstransport beitragen. Abbildung 6.3c) zeigt Ein- und Ausschaltvorgänge bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 600$  nm, einer Backgate-Spannung von  $U_{Bg} = 1$  V und die Änderung der  $U_{SD}$ -Spannung von 0,8 eV auf 0,9 eV. Die Änderung der  $U_{SD}$ -Spannung führt hier zu einer Änderung der Leitfähigkeit von ca. 10 %.

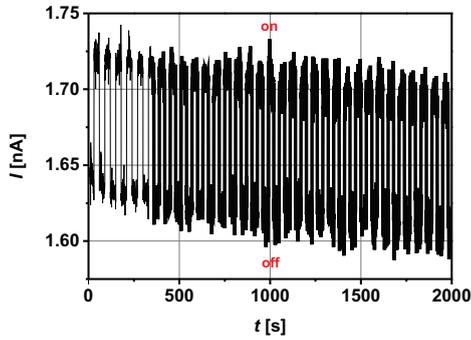
Ein weiteres Phänomen wird in Abbildung 6.4 dargestellt. Die Abbildung zeigt die differentielle Leitfähigkeit für Backgate-Spannungen  $U_{Bg} = -1$  und  $-2$  V. Die Peaks in Abbildung 6.4a) charakterisieren das HOMO des Spiropyrans bei einer Backgate-Spannung von  $U_{Bg} = -1$  V zu verschiedenen Zeitpunkten. Mit zunehmender Zeitspanne ist keine Veränderung der Form der differenzierten Leitfähigkeit zu sehen.

Der Peak in Abbildung 6.4b) spiegelt das molekulare Orbital des MES-Moleküls bei der Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -1$  V wider. Hier wird deutlich, dass das molekulare Orbital des MES-Moleküls eine Änderung der Form erfährt. Besonders deutlich ist diese Veränderung der Form bei der Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -2$  V zu sehen (Abb. 6.4c)). Die pinke (Name der Kurve: 17.05), cyanfarbende (25.05) und grüne (31.05) Kurve in Abbildung 6.4c) für  $U_{Bg} = -2$  V weisen zwei Peaks auf, deren Maxima bei -1,6 bis -1,4 V und -0,5 bis -0,4 V liegen. Die Differenz beträgt ca. 1 V. Die lila (06.06) und die graue (09.06) Kurve in Abbildung 6.4c) weisen einen Peak bei -0,6 bis -0,4 V auf und haben im Vergleich zu den anderen Kurven eine höhere Intensität. Die beiden Peaks, welche am Anfang (17.05) zu sehen sind, verlagern sich am Ende (09.06) zu einem Peak mit höherer Intensität.

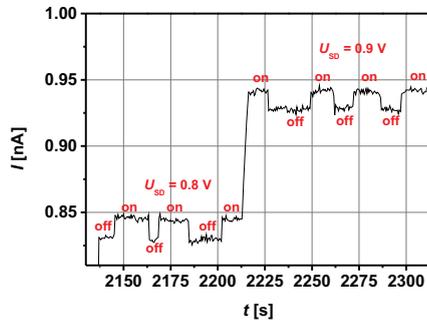
Der Anfangszustand (zwei Peaks) konnte durch Lichtbestrahlung mit unterschiedlicher Wellenlänge für unterschiedliche Zeitspannen (max. drei Tage) nicht erreicht werden. Da dieser Zustand dem molekularen Orbital des MES entspricht, welches



(a)  $I(t)$ :  $U_{Bg} = 0$  V,  $U_{SD} = 0,7$  V.



(b)  $I(t)$ :  $U_{Bg} = 1$  V,  $U_{SD} = 1$  V,  $\lambda = 600$  nm.



(c)  $I(t) = f(U_{Bg} = 1$  V,  $\lambda = 480$  nm), mit on/off (rot)

**Abb. 6.3.:** Ein- und Ausschalten des Lichtes bei unterschiedlichen Backgate-Spannungen  $U_{Bg}$ , Wellenlängen  $\lambda$  und  $U_{SD}$ -Spannungen.

durch STM-Messungen gezeigt werden konnte, wird vermutet, dass eine Änderung des MES-Moleküls stattfindet. M. Manheller untersucht in seiner Arbeit die elektrischen Eigenschaften eines einzelnen MES-AuNPs (12 nm), bei der er in der DOS-Kurve zwei Peaks beobachten konnte. Der Abstand der Peaks beträgt  $0,72 \pm 0,03$  V. Nach seiner Vermutung handelt es sich hierbei um die Differenz zwischen zwei Zuständen, die er als HOMO und HOMO-1 bezeichnet.

Kudelski *et al.* [152] führten an MES-Molekülen, immobilisiert auf einer Silberoberfläche, Raman-Untersuchungen durch. Dabei stellten sie fest, dass zu Beginn sowohl die cis- als auch die trans-Konfiguration vorliegen, die jedoch nach einer gewissen Zeit in die cis-Konfiguration übergehen.

Basierend auf diesen Überlegungen wird daher angenommen, dass im Anfangszustand beide Konfigurationen (cis- und trans-Konfiguration) vorliegen, die durch die beiden Peaks der pink- und cyanfarbenden Kurven charakterisiert wurden. Jedoch müsste in dieser Anordnung der Prozess schneller ablaufen da hier eine kleinere Aktivierungsenergie vorliegt.

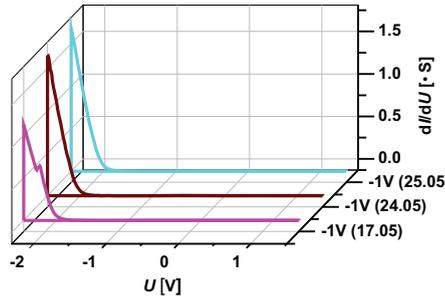
Aufgrund ihrer unterschiedlichen Länge von MES in cis- oder trans-Form werden auch unterschiedliche Peak-Positionen in der DOS-Kurve erwartet. Durch das Anlegen einer hohen Spannung oder unter ständiger Bestrahlung gehen jedoch die MES-Moleküle in eine bevorzugte Konfiguration über. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die auftretende Änderung sein.

### Zusammenfassung:

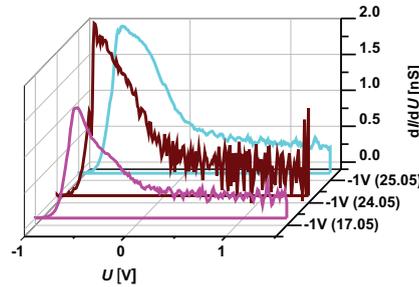
Spiropyran/MES-AuNP, immobilisiert zwischen AuPd-Elektroden werden untersucht, wobei eine deutliche Dioden-Charakteristik festgestellt werden konnte. Zusätzlich wird der Einfluss eines ganzflächigen Backgates auf den molekularen Orbitalen untersucht. Dabei werden zyklische  $I/U$ -Messungen durchgeführt, die eine deutliche Dioden-Charakteristik aufweisen. Die Dioden-Charakteristik wird auf unterschiedliche HOMO/LUMOs der beiden Moleküle zurückgeführt. Während auf einer Seite des AuNPs die Verbindung AuPd-Spiropyran vorliegt, liegt auf der anderen Seite die Verbindung AuPd-MES vor.

Bei dem Spiropyran-Molekül handelt es sich um ein photoaktives Molekül. Bei Bestrahlung mit Licht erfährt es eine Konformationsänderung, die mit einer erhöhten Leitfähigkeit einhergeht. Jedoch konnte diese Konformationsänderung nicht gemessen werden, da die Anzahl der Spiropyran-Moleküle im Kontakt zu gering war.

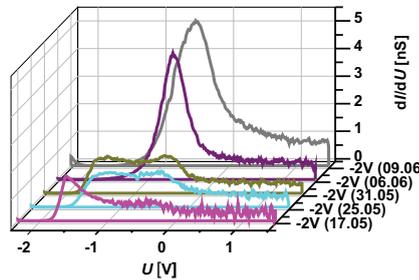
$I(t)$ -Messung der Test-Bauelemente zeigen Änderungen der Leitfähigkeit durch Bestrahlung mit Licht. Ursache hierfür sind Zustandsänderungen des AuNPs durch



(a)



(b)



(c)

**Abb. 6.4.:** Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -1$  V und  $-2$  V. Während bei  $-1$  V keine Veränderung der Leitfähigkeitsform stattfindet, ist eine deutliche Änderung der Leitfähigkeitsform bei der Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -2$  V erkennbar. a) Differenzielle Leitfähigkeit für die Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -1$  V. b) Differenzielle Leitfähigkeit in einem kleineren Intensitätsbereich für die Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -1$  V. c) Differenzielle Leitfähigkeit für die Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -2$  V. Nach drei Wochen ist eine deutliche Formänderung der Peaks sichtbar.

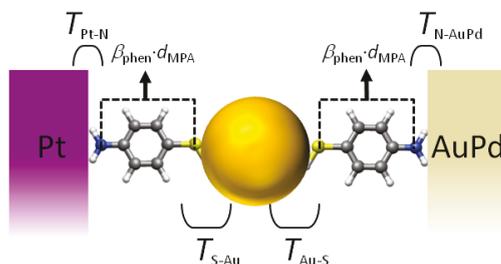
Anregung der Plasmonenresonanz. Hierdurch steigt die Summe der freien Ladungsträger, die zum Ladungstransport beitragen. Bemerkenswert ist jedoch die Stabilität der Änderung der Leitfähigkeit. Die Reproduzierbarkeit der Unterstützung der Photoleitfähigkeit konnte über mehrere Wochen beobachtet werden.

Die differentielle Leitfähigkeit der  $I/U$ -Messungen zeigt zwei Peaks bei -2,2 bis -1,9 V und 0,4 bis 0,65 eV. Mittels STS-Messungen kann der erste Peak dem HOMO des Spiropyrans und der zweite Peak dem MES zugeordnet werden.

Des Weiteren wurde eine Konformationsänderung von MES über eine Zeitspanne von ca. drei Wochen beobachtet. Während im Anfangszustand zwei Peaks in der differentiellen Leitfähigkeit zu sehen waren, verlagerten sich die Peaks zu einem Peak mit erhöhter Intensität nach drei Wochen. Es wird angenommen, dass das Molekül von der trans-Konfiguration in die cis-Form wechselt. Dies geschieht unter Anlegen von Spannung oder mit Bestrahlung von Licht.

## 6.2. Transporteigenschaften der MPA-AuNP

Die Ergebnisse in diesem Abschnitt wurden im Journal „*The Journal of Physical Chemistry C*“ [22] publiziert. Es werden die elektrischen Eigenschaften funktionalisierter MPA-AuNP, immobilisiert zwischen der zentralen Pt-Nanoelektrode und der peripheren AuPd-Elektrode, betrachtet (Abb. 6.5). Hierzu werden zyklische  $I/U$ -Messungen an Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen durchgeführt.



**Abb. 6.5.:** Skizze der „Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd“-Anordnung mit den Transmissionskoeffizienten zwischen den molekularen Endgruppen und dem Metall ( $T$ ), der Abklingkonstante von Phenyl ( $\beta_{phen}$ ) und der Moleküllänge von MPA ( $d_{MPA}$ ). Abbildung entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

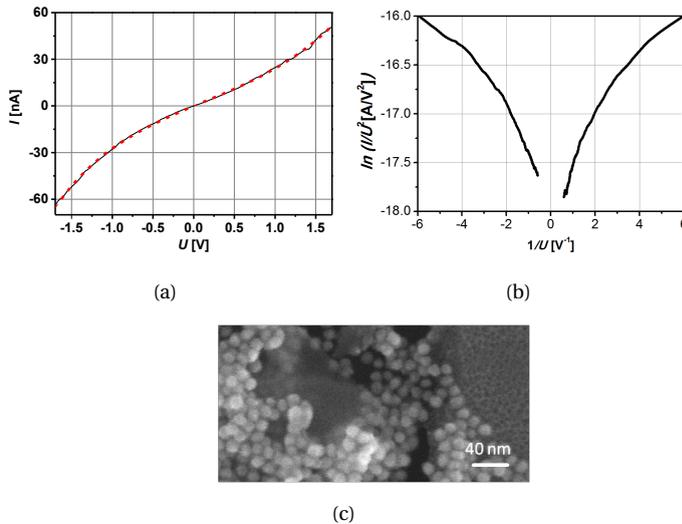
In 26 von 324 Versuchen konnten MPA-AuNP zwischen heterometallischen Nanoelektroden durch Dielektrophorese immobilisiert werden. Von diesen 26 Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen waren 20 Anordnungen funktionsfähig, d. h. mehr als zehn der aufgenommenen  $I/U$ -Kurven zeigen wiederholt (ca. eine Stunde) dieselben Verläufe und die Messungen weisen molekulare Einflüsse auf.

Die am Ende der Messungen aufgenommenen REM-Bilder zeigen, dass in zehn Fällen eine abzählbare Anzahl oder sogar nur einige wenige AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden immobilisiert werden konnten. Aufgrund des starken Einflusses des REMs auf den elektrischen Eigenschaften der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung werden die REM-Bilder ausschließlich nach den Messungen aufgenommen. Insgesamt konnten 50% der untersuchten Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen von den Anschlussdrähten abgelöst werden, ohne dass die Nanoelektroden durch eine induzierte Überspannung zerstört wurden.

Die Leitfähigkeit der 20 „Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd“-Anordnungen wurde in zwei Bereiche unterteilt. Sie liegen zwischen (Quelle-Senke Spannung  $U_{SD} = 1V$ ) 0,1 pS - 2 nS (Kategorie B) und 5 - 30 nS (Kategorie A). Während die Kategorie A 7 MPA-AuNP-Anordnungen umfasst, liegen in Kategorie B 13 Anordnungen vor.

In den Abbildungen 6.6 und 6.7 werden charakteristische Zusammenstellungen von  $I/U$ -Kurven, Fowler-Nordheim-Auftragungen und REM-Bilder für die beiden Kategorien dargestellt. Im Anhang A.2 (vgl. S. XLII) ist eine weitere repräsentative Messung für MPA-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich der Kategorie B gezeigt. Während in den Diagrammen a) die schwarze  $I/U$ -Kurve die experimentellen Daten widerspiegelt, gibt die rot gestrichelte Kurve den exponentiellen Fit entsprechend des Simmons-Modells [33, 153] wieder. Die Hysterese in Kurven der Kategorie B basiert auf kapazitive Aufladungseffekten, die bei kleinen Strömen deutlich zu sehen sind. Eine positive Spannung in den Diagrammen 6.6a) und 6.7a) entspricht einer positiven Spannung, angelegt an die AuPd-Elektrode, während die Pt-Elektrode geerdet ist.

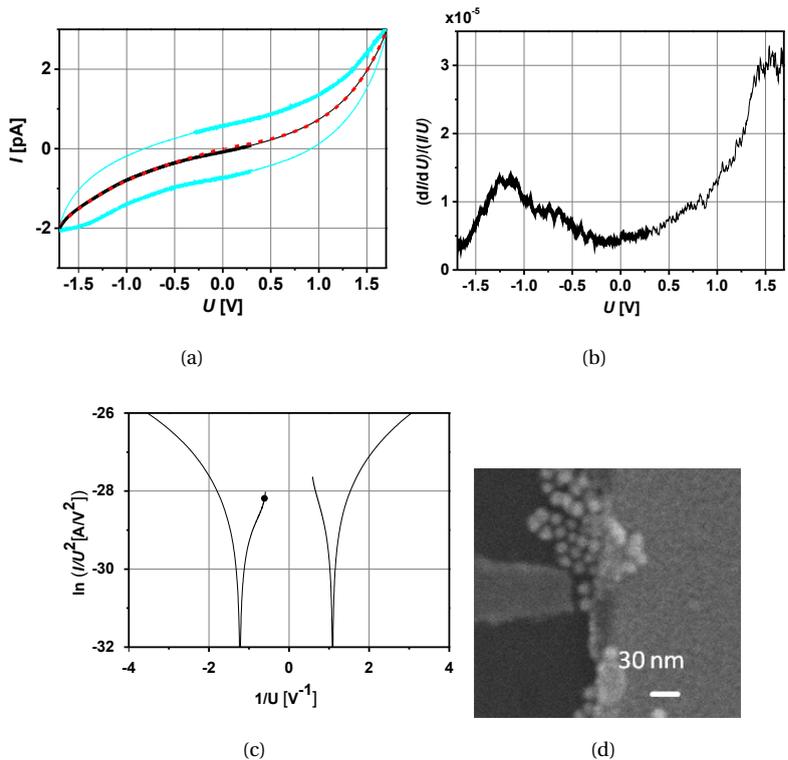
In der Fowler-Nordheim-Auftragung wird  $\ln(I/U^2)$  gegen  $1/U$  (= Transition Voltage Spectroscopy (TVS)) aufgetragen. Nach [35] wird der Übergang von direkten Tunneln zu Fowler-Nordheim-Tunneln durch ein Minimum angezeigt. Dieses Minimum  $U_{trans}$  ist proportional zur Höhe der Tunnelbarriere ( $\phi_B$ ) für den Tunnelprozess. Bei dem Vergleich der Fowler-Nordheim-Auftragung zwischen den Kategorien A und B zeigt sich ein deutlicher Unterschied: In den Fowler-Nordheim-Auftragungen der Anordnungen der Kategorie A zeigen die TVS-Kurven zwar ein verrauschtes Verhalten, jedoch keine signifikanten Minima in dem Messbereich 0 bis 1,7 eV. Im Gegensatz



**Abb. 6.6.:** Repräsentative Messungen für MPA-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 5 - 30 nS (Kategorie A). a)  $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. Abbildung entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

dazu zeigen die Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen der Kategorie B ein geringeres Rauschverhalten mit eindeutigen Minima. Aus diesen Minima kann für die Barrierenhöhe für den Tunnelprozess ein Wert von  $\phi_B = 0,85 \pm 0,1$  eV ermittelt werden. Dieser Wert zeigt gute Übereinstimmung mit Literaturwerten für die Höhe der Tunnelbarriere der Phenylgruppen, die zwischen 0,67 bis 0,82 eV [32] liegt. Folglich bilden die MPA-Moleküle eine relevante Tunnelbarriere für MPA-AuNP basierte Bauelemente der Kategorie B. Da in den Anordnungen der Kategorie A kein eindeutiges Minimum in der TVS-Kurve vorliegt und zusätzlich eine hohe Leitfähigkeit sowie eine verrauschte  $I/U$ -Charakteristik auftreten, könnte ein weiterer Transportmechanismus neben dem Tunneln vorliegen.

An die experimentellen  $I/U$ -Daten wird eine Fitroutine basierend auf dem Simmons-Modell [33, 153] angewendet. Durch die Anwendung der Fitroutine an die experimentellen  $I/U$ -Charakteristika der Kategorie A und B können die gemittelten Höhen der Tunnelbarrieren als auch die gemittelten Tunnelabstände bestimmt werden. Die gemittelten Höhen der Tunnelbarrieren werden in die Gleichung 6.1 eingesetzt, wo-



**Abb. 6.7.:** Repräsentative Messungen für MPA-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 0,1 pS -2 nS (Kategorie B). a)  $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Normalisierte differenzierte Leitfähigkeit, bestimmt aus den  $I/U$ -Daten. c) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). d) REM-Bild. Abbildung aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

## 6.2. Transporteigenschaften der MPA-AuNP

durch anschließend die gemittelten Abklingparameter ( $\overline{\beta d}$ ) für die Kategorie A und B bestimmt werden können.

$$\overline{\beta} = \frac{4\pi\sqrt{2m^*\phi_B}}{h} \quad (6.1)$$

Dabei charakterisiert  $m^*$  die effektive Elektronenmasse ( $m^* = m_e$  für Phenylringe) und  $h$  das Plancksche Wirkungsquantum. Die Werte für den gemittelten Abklingparameter ( $\overline{\beta d}$ ) und die gemittelten Tunnelabstände für die Kategorie A und B sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Der Tunnelabstand wird wie folgt bestimmt:

$$d_{vac} = \frac{\overline{\beta d} - \beta_{MPA}d_{MPA}}{\beta_{vac}} \quad (6.2)$$

Der Vergleich der berechneten Tunnelabstände zwischen Kategorie A und B zeigt, dass der Tunnelabstand in Kategorie A 0,5 nm kleiner ist als in Kategorie B. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit den gemessenen Leitfähigkeiten und den dazugehörigen REM-Aufnahmen (Abb. 6.7c) und 6.6d)). Während in Kategorie A die Nanoelektroden durch eine Ansammlung von MPA-AuNP verbunden sind, verbinden in Kategorie B nur einzelne MPA-AuNP die Nanoelektroden miteinander. Daher kann in Kategorie B nicht ausgeschlossen werden, dass ein Vakuumabstand von 0,5 nm vorliegt.

	Kategorie A	Kategorie B
$G_{exp}(U = 1 \text{ V})$	5-30 nS	2 nS-0,1 pS
$\Phi_{B,exp}$	-	$0,85 \pm 0,1 \text{ eV}$
$\Phi_{B,exp} [32]$	0,67 - 0,82 eV	
$(\overline{\beta d})$	$10,2 \pm 2$	$20,2 \pm 2$
$\overline{d}$	$0,63 \pm 0,1 \text{ nm}$	$1,1 \pm 0,2 \text{ nm}$
$d_{vac}$	$0,15 \pm 0,1 \text{ nm}$	$0,65 \pm 0,2 \text{ nm}$

**Tab. 6.1.:** Experimentelle und berechnete Transportparameter der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen für Kategorie A und B. Abbildung aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013.

Der Tunnelstrom der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung wird durch die Single-Channel-Landauer-Formel für Leitfähigkeit ( $G_{mol}$ ) [32, 36, 37] berechnet. Hierfür wird die Geometrie der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung (siehe Abb. 6.5, vgl. S.

93) detailliert betrachtet. Durch molekülbedeckte AuNP werden zwei Tunnelbarrieren auf einer Seite zwischen AuPd-Elektrode und MPA-AuNP und auf der anderen Seite zwischen MPA-AuNP und Pt-Elektrode geformt. Weiterhin wird nicht ausgeschlossen, dass in manchen Fällen eine zusätzliche Tunnelbarriere durch einen verbleibenden Vakuumabstand zwischen dem MPA-AuNP und einer der Elektroden auftreten kann. Dieses Vorkommnis wurde bereits in früheren Messungen bei symmetrischen BP3-AuNP-Anordnungen beobachtet [114]. Zunächst wird der Tunnelstrom durch die Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung ohne Vakuumabstand berechnet. Bei Anwendung der Gleichung 6.3 auf die Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung, welche als zwei in Serie geschaltete molekulare Kontaktstellen betrachtet werden kann, ergibt sich die folgende Formel für die Leitfähigkeit ( $G_{dev}$ ):

$$\frac{1}{G_{dev}} = \frac{1}{G_{MPA1}} + \frac{1}{G_{MPA2}} \quad (6.3)$$

$$G_{dev} = (G_0 * \exp(-\beta_{phen}d_{MPA})) * T_{Au-S} * T_{AuPd-N} * T_{Pt-N} * (T_{AuPd-N} + T_{Pt-N})^{-1} \quad (6.4)$$

Für die in der Gleichung 6.4 aufgeführten Parameter werden folgende Werte angenommen:  $\beta_{phen} = 4,6 \text{ nm}^{-1}$  [154],  $d_{MPA} = 0,61 \text{ nm}$ ,  $T_{Au-S} = 0,81$  [32],  $T_{AuPd-N} \approx T_{Au-N} = 0,19$  [141] und  $T_{Pt-N} = 0,29$ , welche aus den experimentellen Einzelmolekülleitfähigkeitsmessungen des Diaminobenzols in Kontakt mit der Pt-Elektrode aus Referenz [140] entnommen wurde. Für die Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung ergibt sich eine theoretische Leitfähigkeit von  $G_{dev,theo} = 435 \text{ nS}$ . Dieser Wert ist ungefähr um den Faktor 10 größer als die experimentell gemessene Leitfähigkeit der Kategorie A. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass der Tunnelmechanismus weiterhin der bevorzugte Transportmechanismus ist.

Im Folgenden werden drei mögliche Ursachen für die Abweichung zwischen der experimentell bestimmten und der theoretisch abgeschätzten Leitfähigkeit der Anordnung der Kategorie A diskutiert:

Eine mögliche Ursache der Diskrepanz zwischen der experimentellen und der theoretischen Leitfähigkeit könnte durch die verwendeten Parameter erklärt werden. Die verwendeten Parameter werden aus experimentell gewonnenen Daten entnommen. Bei den  $\beta$ -Werten und Transmissionskoeffizienten ist eine Fehlergrenze von 20 % möglich.

Eine zweite Möglichkeit für den Unterschied könnte durch einen noch in der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung verbleibenden Vakuumabstand erklärt werden.

Bereits ein Vakuumabstand von 0,1 nm bewirkt einen Unterschied von einer Größenordnung in der Leitfähigkeit. Weiterhin könnte eine positive Ladung, welche auf den MPA-Ligandenhüllen nach der Immobilisierung verbleibt, zu einer Abstoßung des MPA-AuNPs von einer Elektrode führen, wodurch ein verbleibender Vakuumabstand erklärt werden könnte.

Die dritte Möglichkeit zieht in Betracht, dass der Elektrodenabstand zwischen den heterometallischen Elektroden zu groß ist und somit ein Einzelnanopartikel nicht ausreicht, um die Brückenbildung zu gewährleisten. Daher sind mehrere AuNP nötig, um diese Brücke zu formen. Dies würde jedoch aufgrund der Reihenschaltung der Moleküle zu einer sehr kleinen Leitfähigkeit führen.

Es zeigt sich aber, dass die Ergebnisse der Messungen der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen reproduzierbar sind. Zusätzlich wurde ein Teil der verwendeten  $\beta$ -Werte und Transmissionskoeffizienten erfolgreich in anderen Fällen verwendet ([52], [154]). Eine weitere mögliche Erklärung für diese Diskrepanz kann mit den XPS-Messungen dargelegt werden. Die XPS-Messungen der MPA-AuNP auf Pt zeigen, dass die MPA-Ligandenhülle von einer Wasser-Molekülhülle eingeschlossen ist (siehe Abb. 4.8, vgl. S. 63).

Basierend auf diesen Resultaten wird die Leitfähigkeit  $G_{MPA-Wasser}$  durch die Single-Channel-Landauer-Formel für ein MPA-AuNP umhüllt mit einzelnen Wassermolekülen zwischen heterometallischen Nanoelektroden berechnet.

Hierfür werden folgende Werte angenommen: Dicke der Wassermolekülhülle  $d_{H_2O} = 0,24$  nm (= ein Wassermolekül mit den Wasserstoffbindungen), Abklingkonstante  $\beta_{H_2O} \approx \beta_{COOH} = 11,2 \text{ nm}^{-1}$  und Transmissionskoeffizienten  $T_{AuPd-H_2O} = T_{Pt-H_2O} \approx T_{Au-COOH} = 0,08$  ([32]). Die Berechnung der Leitfähigkeit eines Bauelements bestehend aus MPA-AuNP, umhüllt mit einzelnen Wassermolekülen, immobilisiert zwischen den heterometallischen Nanoelektroden ergibt den Wert  $G_{MPA-Wasser} = 10,1$  nS. Dieser Wert ist in sehr guter Übereinstimmung mit der Leitfähigkeit (5-30 nS) der gemessenen Anordnung, wodurch bestätigt wird, dass der Tunnelmechanismus der relevante Transportmechanismus in solchen Anordnungen ist. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass die grobe Abschätzung der Leitfähigkeit  $G_{MPA-Wasser}$ , basierend auf der Geometrie der Anordnung in Abbildung 4.8, um einen Faktor 10, abhängig von der Dicke der Wasserhülle sowie der Anzahl der involvierten MPA-Moleküle variieren kann. Tatsächlich würden in Anordnungen der Kategorie A bis zu vier MPA-AuNP nebeneinander die Elektrode kontaktieren. Somit könnten mehrere MPA-Moleküle die Brückenbindung der AuNP zu den jeweiligen Elektroden herstellen.

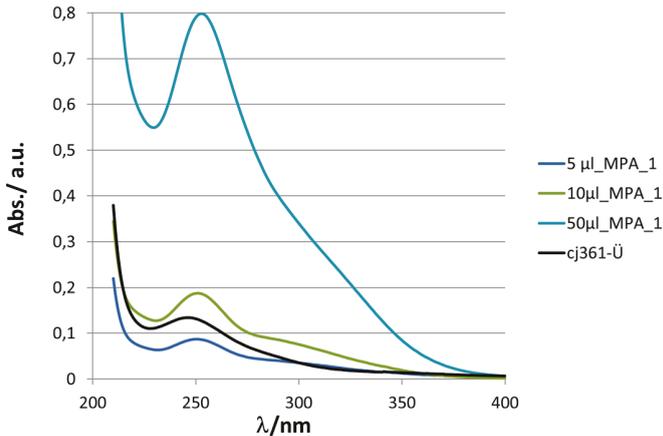
Die Anzahl der MPA-Moleküle auf den AuNP, die zum Tunnelmechanismus der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung beitragen, kann wie folgt abgeleitet werden: Zunächst wird die Anzahl der MPA-Moleküle auf den AuNP bestimmt. Die Oberflächenbedeckung der Alkanthiole auf einer planaren Au(111)-Oberfläche beträgt 4,6 Moleküle/nm<sup>2</sup>. Für die Mercaptobenzole (dieselbe Bindungsgruppe wie bei MPA) liegt diese bei 2,77 Moleküle/nm<sup>2</sup>. Aus UV-VIS-Spektroskopie ergibt sich für die MPA-Oberflächenbedeckung ein Wert von 4 MPA/nm<sup>2</sup>. Diese Oberflächenbedeckung ist sinnvoll, da im Gegensatz zu den Mercaptobenzolen, welche sich auf einer planaren Oberfläche befinden, hier eine Kugeloberfläche (AuNP) existiert.

Die Bestimmung der Oberflächenbedeckung anhand der UV-VIS-Spektroskopie wird im Folgenden kurz erläutert: Um die Oberflächenbedeckung bestimmen zu können, muss sowohl die Anzahl der MPA-Moleküle, welche die AuNP bedecken, als auch die Oberfläche der AuNP in Lösung bekannt sein. Während die Bestimmung der Anzahl der MPA-Moleküle, welche das AuNP bedecken, durch die UV-VIS-Spektroskopie erfolgt, wird die Masse der AuNP durch Atomspektroskopie (AAS) bestimmt. Zunächst werden UV-VIS-Spektren unterschiedlicher Konzentrationen von MPA-Molekülen in Lösung ( $\mu\text{l\_MPA\_1}$ ) aufgenommen (siehe Abbildung 6.8), welche als Referenzmessung dienen. Im nächsten Schritt werden MPA-AuNP synthetisiert. Diese werden mit einem Überschuss MOA versetzt und über Nacht stehen gelassen. Nachdem der Ligandenaustausch zwischen den MPA- und MOA-Molekülen auf der Goldoberfläche stattgefunden hat, werden die nun MOA-AuNP abzentrifugiert und mit H<sub>2</sub>O gewaschen. Die Konzentration des MPA im Überstand und Waschwasser wird mittels UV-VIS-Spektroskopie bestimmt (cj361-Ü). Die Peak-Intensität des Überstandes wird verwendet, um die MPA-Konzentration des Überschusses und daraus die Gesamtanzahl der Moleküle auf den AuNPn zu bestimmen. Im nächsten Schritt wird eine REM-Aufnahme der MOA-AuNP aufgenommen, um den Partikeldurchmesser zu bestimmen. Im letzten Schritt wird anhand der AAS der gesamte Goldgehalt der präzipitierten MOA-AuNP bestimmt. Da der Durchmesser der AuNP bekannt ist, kann hieraus die Anzahl der AuNP und die Gesamtoberfläche bestimmt werden. Die Anzahl der MPA-Moleküle im Überstand wird durch die Gesamtoberfläche geteilt und somit die Anzahl der MPA-Moleküle auf dem AuNP bestimmt.

Im nächsten Schritt wird die Anzahl der zum Elektronentransport beitragenden Moleküle, die sich zwischen einer Seite des Kugelsegmentes des AuNPs und einer planaren Elektrodenseite befinden, bestimmt.

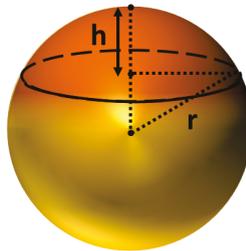
Zur Bestimmung der MPA-Moleküle, die zum Elektronentransport beitragen, werden die Oberflächenbedeckung, der Radius des AuNPs ( $r_{NP} = 7,6 \text{ nm}$ ) und die Anzahl der

## 6.2. Transporteigenschaften der MPA-AuNP



**Abb. 6.8.:** UV-VIS-Spektren unterschiedlicher Mengen MPA-AuNP in Lösung (dunkelblau: 5  $\mu\text{l}$ , grün: 10  $\mu\text{l}$ , hellblau: 50  $\mu\text{l}$ ) sowie UV-VIS-Spektrum des Überschusses der MPA-Lösung.

Moleküle, die sich im Bereich einer Kalotte gegenüber der dazugehörigen Elektrode befinden, verwendet (Fläche  $A_{\text{Kalotte}} = 2\pi r_{\text{NP}} h$ ) (siehe Abbildung 6.9). Hierbei spiegelt  $h$  die Höhe der Kalotte wider. Gleichzeitig definiert  $h$  den Abstand des Moleküls am äußeren Rand der Kalotte zur Elektrode.



**Abb. 6.9.:** Skizze eines AuNPs mit Radius  $r_{\text{NP}} = 7,6 \text{ nm}$ . Der rötliche Bereich kennzeichnet den Bereich der Kalotte mit  $A_{\text{Kalotte}} = 2\pi r_{\text{NP}} h$ .

Am äußeren Rand der Kalotte gilt, dass ein Elektron vom AuNP zur Elektrode den Weg durch das Molekül und einen Vakuumabstand der Länge  $h$  nehmen muss. Da der Tunnelstrom exponentiell mit dem Abstand abfällt und somit um einen Faktor 10 für die Distanz 0,1 nm abnimmt, wird der Beitrag zum Tunnelstrom aller Moleküle innerhalb einer Kalotte von  $h = 0,2 \text{ nm}$  (entspricht 45 MPA Molekülen auf einer Fläche von

ca. 10 nm<sup>2</sup>) berücksichtigt. Die Leitfähigkeit durch alle 45 MPA-Moleküle, welche eine angenommene homogene Belegungsdichte vorweisen, entspricht der neunfachen Leitfähigkeit eines einzelnen MPA-Moleküls (direkte Verbindung zwischen AuNP und Elektrode ohne Vakuumabstand). Diese Resultate können wie folgt interpretiert werden: Für den Fall, dass alle Moleküle auf einem AuNP in einem Bereich von 10 nm<sup>2</sup> einen idealen Beitrag zum Elektronentransport beisteuern, entspricht der Wert der Leitfähigkeit der neunfachen Leitfähigkeit eines einzelnen MPA-Molekülkanals. Aufgrund der geringen Variation der experimentellen Leitfähigkeitswerte der Kategorie A ist anzunehmen, dass eine definierte Ligandenhülle mit kleiner Varianz die AuNP umhüllt.

Die Existenz von Wassermolekülen, welche durch Wasserstoffbrückenbindungen an die Amin-Endgruppen des MPAs gebunden sind, wird durch die verrauschten *I/U*-Kurven der Kategorie A MPA-AuNP-Anordnungen (Abb. 6.6, vgl. S. 95) bestätigt. Mit steigender Spannung nimmt das Rauschen zu, was durch die Bewegung der Wassermoleküle in einem starken elektrischen Feld erklärt werden kann.

Für das MPA-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden wird aufgrund der unterschiedlichen Transmissionskoeffizienten, d. h. unterschiedlicher Werte für  $T_{AuPd-N}$  und  $T_{Pt-N}$  oder unterschiedlichen Bindungsenergien  $BE_{Au-N} = 0,35$  eV und  $BE_{Pt-N} = 1,42$  eV ([31]), eine Gleichrichterfunktionalität erwartet. Diese bleibt jedoch aus, da die Wassermoleküle diese Funktionalität abdecken und  $T_{Au-COOH} \approx T_{Pt-COOH} \approx T_{Au-OH} \approx T_{Pt-OH}$  [32, 141] anzunehmen ist, wodurch die symmetrische *I/U*-Kurve begründet werden kann.

Die Leitfähigkeit der Anordnung der Kategorie B, die bis zu fünf Größenordnungen kleiner als die der Kategorie A ist, kann nur durch einen großen verbleibenden Vakuumabstand zwischen den MPA-AuNP und einer Elektrode erklärt werden. Daher ist Tunneln der Transportmechanismus dieser Anordnungen. Der Wert des Tunnelstroms ist hauptsächlich bestimmt durch die Größe des Vakuumabstandes zwischen dem MPA-Molekül und der Elektrode.

Weiterhin können Anordnungen der Kategorie B als asymmetrische Kontaktierungen angesehen werden. Diese Anordnung liegt auch beispielsweise bei Rastertunnelmikroskopuntersuchungen (STM) vor. Hier ist von einer starken Kopplung zwischen Molekül und Substrat (Elektrode 1) und einer schwachen Kopplung zwischen Molekül und STM-Spitze (Elektrode 2) auszugehen. Im Fall der STM-Konfiguration fällt die Spannung hauptsächlich über den Vakuumabstand ab. Die direkte Beobachtung des HOMOs oder des LUMOs des MPA-Moleküls wird durch die relative Zunahme des Tunnelstroms in der normalisierten differenzierten Leitfähigkeitsdarstellung

ermöglicht (Abb. 6.7, vgl. S. 96).

In den Transportmessungen dieser Anordnungen sind Übergänge von direktem zu Fowler-Nordheim-Tunneln deutlich sichtbar (TVS, Figur 6.7c), vgl. S. 96). Die leichte Asymmetrie der  $I/U$ -Messung der Anordnungen der Kategorie B (Figur 6.7a) könnte auf dem Donator-Charakter des MPAs ( $|\phi_{B,HOMO}| < |\phi_{B,LUMO}|$ ) beruhen.

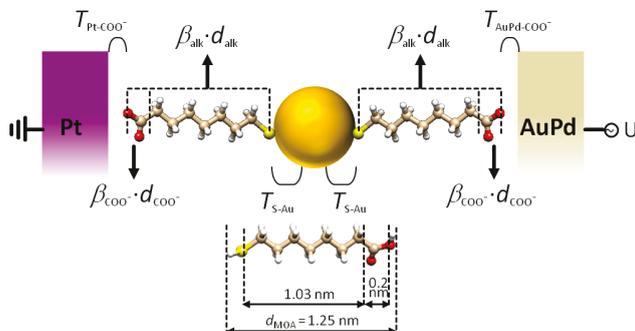
#### Zusammenfassung:

Für verschiedene Ankergruppe/Metall-Paare mit großen unterschiedlichen Transmissionskoeffizienten und somit einem unterschiedlichen Spannungsabfall an den beiden Moleküle/Metall-Grenzflächen ist eine asymmetrische  $I/U$ -Kurve zu erwarten. Dies wurde für die MPA-AuNP in den heterometallischen Nanoelektroden nicht beobachtet. Die Verwendung von MPA-AuNP in Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnung ergibt Bauelemente, die in zwei verschiedene Kategorien mit unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften eingeteilt wurden. Eine Kategorie dieser Anordnung wird charakterisiert durch eine kleine Leitfähigkeit, welche auf kleine Vakuumabstände zwischen dem AuNP und einer Elektrode zurückzuführen ist. Die Asymmetrie der  $I/U$ -Charakteristika in dieser Anordnung ist auf unterschiedliche Aktivierungsenergien für Elektron- und Lochtransporte, wie es in STM-Experimenten der Fall ist, zurückzuführen. Die zweite Kategorie weist eine insgesamt höhere Leitfähigkeit mit niedriger Variation auf. Grund für das Fehlen der  $I/U$ -Asymmetrie ist hier die Wassermolekülhülle, welche die MPA-Ligandenhülle abschirmt und letztendlich zu unterschiedlichen Molekül-Metall-Kontakten mit jedoch vergleichbaren Transmissionskoeffizienten führten.

## 6.3. Transporteigenschaften der MOA-AuNP

In diesem Abschnitt sind die elektronischen Eigenschaften der MOA-AuNP immobilisiert zwischen der zentralen Pt-Nanoelektrode und der peripheren AuPd-Elektrode, aufgeführt (Abb. 6.10). Hierzu werden zyklische  $I/U$ -Messungen an den Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen durchgeführt. Die Transporteigenschaften der MOA- und MPA-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden, immobilisiert aus den Phosphat-Pufferlösungen mit pH = 5 und Hepes-Pufferlösung mit pH = 7, dienen unter anderem als Referenzmessungen für die Janus-AuNP-Anordnungen. Insgesamt wurden 162 Versuche, um MOA-AuNP durch Dielektrophorese zu immobilisieren, durchgeführt. Dabei waren 17 Versuche erfolgreich, jedoch konnten nur

bei neun von den 17 Versuchen mehr als 10  $I/U$ -Kurven aufgenommen werden. Die REM-Bilder zeigen einzelne oder eine abzählbare Anzahl an AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden.

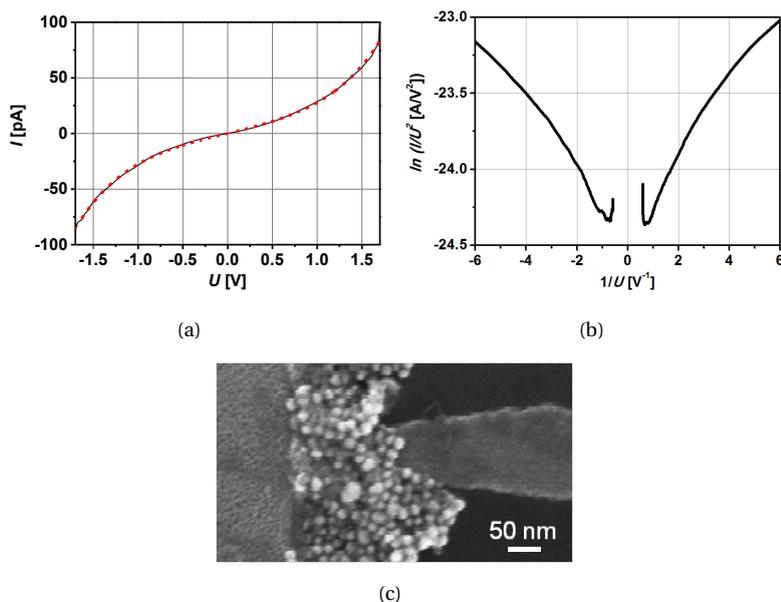


**Abb. 6.10.:** Schemaskizze der „Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd“-Anordnung mit den Transmissionskoeffizienten zwischen den molekularen Endgruppen und dem Metall ( $T$ ), der Abklingkonstante der Alkane ( $\beta_{alk}$ ) und der Carboxylgruppe ( $\beta_{COO^-}$ ) und der Länge der Alkane ( $d_{alk}$ ) und der Carboxylgruppe ( $d_{COO^-}$ ).

Im Vergleich zu den „Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd“-Anordnungen kann für die Leitfähigkeit der „Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd“-Anordnungen eine deutlich geringere Spannbreite festgestellt werden. Die Leitfähigkeiten der 9 „Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd“-Anordnungen liegen zwischen (Quelle-Senke Spannung  $U_{SD} = 1V$ ) 1 pS bis 750 pS. Die Streuung der Leitfähigkeit kann durch die Anzahl der MOA-AuNP, welche zwischen den heterometallischen Nanoelektroden immobilisiert sind, oder durch einen verbleibenden Vakuumabstand erklärt werden. Während die Dielektrophorese der MOA-AuNP aus Hepes-Pufferlösung zur Immobilisierung vieler AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden führt (vgl. Abb. 6.11c)), konnten Einzelnanopartikel aus Phosphat-Pufferlösung immobilisiert werden (vgl. Abb. 6.12c)). Weitere Beispiele der MOA-AuNP, immobilisiert aus der Phosphat-Pufferlösung, sind im Anhang (Abschnitt A.3, vgl. S. XLII) aufgeführt.

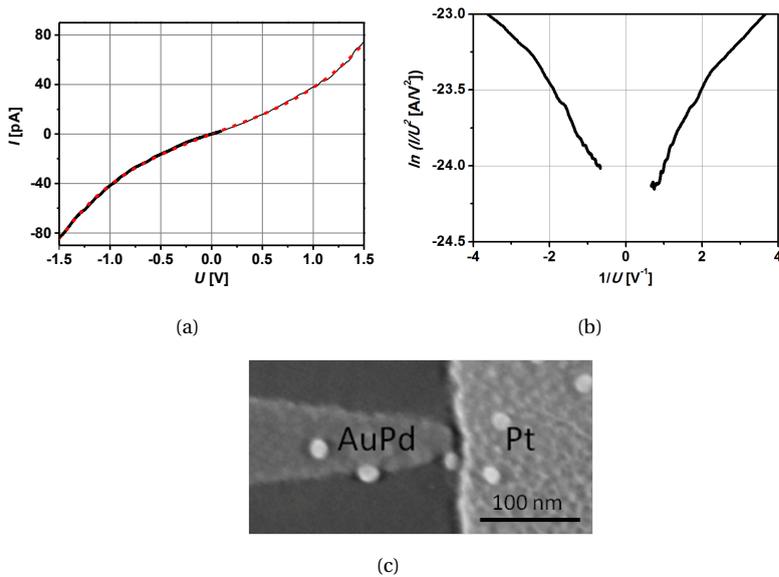
Abbildungen 6.11 und 6.12 zeigen charakteristische Zusammenstellungen der  $I/U$ -Kurven, der Fowler-Nordheim-Auftragungen sowie REM-Bilder der „Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd“-Anordnungen. Wie bei den MPA-Messungen wurde die Pt-Elektrode geerdet und an die AuPd-Elektrode Spannung angelegt. Die schwarzen, symmetrischen  $I/U$ -Kurven in den Abbildungen 6.11a) und 6.12a) spiegeln die experimentellen Da-

ten und die roten Kurven die exponentiellen Fits nach dem Simmons-Modell [33, 153] wider. Die TVS-Kurve in Abbildung 6.11b) zeigt Minima, die einer Höhe der Tunnelbarriere von  $\phi_B = 1,25 \pm 0,1$  eV entsprechen, welche eine gute Übereinstimmung mit dem Literaturwert  $\phi_B = 1,25$  oder  $1,45$  eV für Alkane [32, 35] darstellt. In Abbildung 6.12b) ist das Minimum nur ansatzweise zu sehen, da eine geringere Spannung von  $1,5$  V im Gegensatz zum Beispiel 6.11b) (Spannung =  $1,7$  V) angelegt wurde. Eine höhere Spannung erhöht die Wahrscheinlichkeit des Zerstörens der Anordnung.



**Abb. 6.11.:** Repräsentative Messungen für MOA-AuNP aus Hepes-Pufferlösung. a)  $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach dem Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild.

Wie im Fall der MPA-AuNP-Testbauelemente wird auf die  $I/U$ -Kurven der experimentellen Daten eine Fitroutine (Formel 2.2, vgl. S. 16) basierend auf dem Tunnelmodell von Simmons [33, 153] angewendet. Für Beispiel 6.12a) werden der gemittelte Abklingparameter sowie der gemittelte Tunnelabstand bestimmt ( $\beta\bar{d} = 12,51$ ), woraus sich durch Vergleich mit der Landauer-Formel ein Vakuumabstand von  $\bar{d} < 0,1$  nm ergibt. Die grobe Abschätzung des Tunnelstroms der „Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd“-Anordnung durch die Single-Channel-Landauer-Formel für Leitfähigkeit ( $G_{mol}$ ) [32,



**Abb. 6.12.:** Repräsentative Messungen für MOA-AuNP aus Phosphat-Pufferlösung. a)  $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach dem Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. Eingereicht in *Journal of Physical Chemistry C*.

36, 37] erfolgt wie für die MPA-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. Angewendet auf diese Anordnung ergibt sich die folgende Gleichung:

$$G_{dev} = (G_0 * \exp(-\beta_{alk}d_{alk} - \beta_{COO}d_{COO})) * T_{Au-S} * T_{AuPd-COO} * T_{Pt-COO} * (T_{AuPd-COO} + T_{Pt-COO})^{-1}. \quad (6.5)$$

Die Literaturwerte für  $\beta_{alk} = 7,6 \text{ nm}^{-1}$  [7, 48, 155],  $\beta_{COO} = 11,3 \text{ nm}^{-1}$  [156],  $d_{alk} = 1,03 \text{ nm}$ ,  $d_{COO} = 0,2 \text{ nm}$ ,  $T_{Au-S} = 0,81$  [32],  $T_{AuPd-COO} = 0,08$  [32] und  $T_{Pt-COO} = 0,1$  werden in die Gleichung 6.5 eingesetzt, wodurch sich für die theoretische Leitfähigkeit ein Wert von  $G_{dev,theo} = 116 \text{ pS}$  ergibt. Dieser Wert ist um den Faktor drei größer als der experimentell bestimmte Wert der Leitfähigkeit aus Abb. 6.12. Die kleinere experimentell ermittelte Leitfähigkeit kann durch einen verbleibenden Abstand zwischen dem Molekül und der Elektrode oder die Fehlergrenzen der theoretischen Parameter erklärt werden. Da ein Abstand von 0,1 nm bereits eine Änderung der Leitfähigkeit um eine Größenordnung bewirkt, ist anzunehmen, dass der verbleibende Vakuumabstand zwischen dem Molekül und der Elektrode kleiner als 0,1 nm ist. Eine mögliche Ursache eines verbleibenden Abstands an der Molekül-Nanoelektroden-Grenzflächen ist durch die negativ geladene Carboxylgruppe zu erklären. Wie die pH-abhängigen Analysen (vgl. Tabelle 4.2, S. 49) zeigen, liegen bei pH = 5 negativ geladene MOA-AuNP vor. Aufgrund der Ladung kann es zur Abstoßung des Moleküls an den beiden Grenzflächen kommen, wodurch der verbleibende Abstand erklärt werden könnte.

#### Zusammenfassung:

Die dielektrische Immobilisierung der MOA-AuNP, redispergiert in Phosphat- Pufferlösung pH = 5, ermöglicht Untersuchungen an Einzelnanopartikeln zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. Die experimentell gewonnenen  $I/U$ -Kurven der „Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd“-Anordnungen zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit der durch die Single-Channel-Landauer-Formel berechneten Leitfähigkeit für zwei MOA-Moleküle, die in Serie geschaltet sind. Durch Vergleich der Berechnung der Leitfähigkeit mit dem Simmons-Modell und mit der Landauer-Formel kann ein Vakuumabstand zwischen dem Molekül und der Elektrode von kleiner als 0,1 nm bestimmt werden. Dieser Abstand liegt im Bereich der Fehlergrenze der Methoden und bedeutet, dass das reale Nanopartikel-Nanoelektroden-Bauelement sehr gut durch das angenommene Modell beschrieben wird.

## 6.4. Transporteigenschaft der Janus-AuNP (MPA/MOA)

Die Ergebnisse der Janus-AuNP zwischen heterometallischen Nanoelektroden werden in diesem Abschnitt diskutiert. In Tabelle 6.2 ist die Statistik der Immobilisierungsversuche aufgeführt. Insgesamt wurden 37 Anordnungen, bei denen molekulare Eigenschaften sowie mehr als zehn aufgenommene  $I/U$ -Kurven vorliegen, untersucht. Wie bereits für die MOA- und MPA-AuNP, welche zwischen den heterometallischen Nanoelektroden immobilisiert wurden, werden am Ende der Messung REM-Bilder aufgenommen.

$\Sigma$ Gaps	Nanopartikel im Gap	$I/U$ -Kurve	$\Sigma$ ausgewerteter Kurven
270	55	40	37

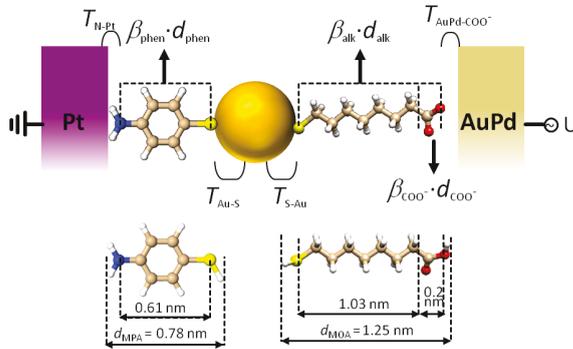
**Tab. 6.2.:** Liste der Versuche, Janus-AuNP zwischen heterometallischen Nanoelektroden zu immobilisieren. Von 270 Versuchen sind 37 erfolgreich gewesen.

Die angestrebte gerichtete Immobilisierung des Janus-AuNPs zwischen den heterometallischen Elektroden ist in Abbildung 6.13 (vgl. S. 109) dargestellt. Wie bereits im Abschnitt 2.1 (vgl. S. 9) erwähnt, ist die Idee, die Bindungsenergie an der Metall-Molekül-Grenzfläche verwenden, um die gerichtete Immobilisierung zu ermöglichen. Dabei ist die Bindungsenergie des Platins zur Aminogruppe die ausschlaggebende Größe, denn es besteht der Zusammenhang, dass  $E_{Pt-NH_2} > E_{Au-NH_2} > E_{Pt-COOH} \approx E_{Au-COOH}$  [32, 140] ist. Daher wird angenommen, dass die MPA-Seite des Janus-AuNPs zur Pt-Elektrode gerichtet ist, während die MOA-Seite zur AuPd-Elektrode zeigt.

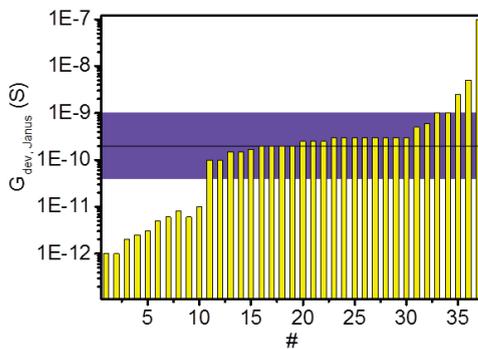
In Abb. 6.14 (vgl. S. 109) ist die Leitfähigkeit aller gemessenen Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd- Anordnungen aufgelistet. Die Leitfähigkeiten dieser 37 Anordnungen variieren zwischen 1 pS und 100 nS. Der überwiegende Teil der Anordnungen zeigt jedoch eine Leitfähigkeit zwischen 40 pS und 1 nS. Diese Leitfähigkeit ist größer als die gemessene Leitfähigkeit der MOA-AuNP, immobilisiert zwischen den heterometallischen Nanoelektroden aber kleiner als die Leitfähigkeit der MPA-AuNP immobilisiert zwischen den AuPd-Pt-Elektroden.

Die schwarze Linie in Abbildung 6.14 kennzeichnet den theoretisch berechneten Wert für die Leitfähigkeit der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd- Anordnung basierend auf der Single-Channel-Landauer-Formel. Die Berechnung des theoretischen Wertes wird

## 6.4. Transporteigenschaft der Janus-AuNP (MPA/MOA)



**Abb. 6.13.:** Schemaskizze der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung mit den Transmissionskoeffizienten zwischen den molekularen Endgruppen und dem Metall ( $T$ ), der Abklingskonstanten ( $\beta$ ) und der Moleküllänge ( $d$ ).



**Abb. 6.14.:** Auflistung der experimentell gewonnenen Leitfähigkeiten der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen. Eingereicht im Journal of Physical Chemistry C.

auf den nachfolgenden Seiten erläutert. Der lilane Bereich markiert eine Fehlergrenze im Bereich von  $\pm$  Faktor 5. In diesem lilanen Bereich zeigen 27 Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen eine Leitfähigkeit zwischen 0,04 und 1 nS. Dieser Bereich wird als Kategorie B gekennzeichnet. Während Anordnungen mit einer kleineren Leitfähigkeit als 0,04 nS in Kategorie A zusammengefasst werden, kennzeichnet Kategorie C Anordnungen mit einer Leitfähigkeit größer als 1 nS.

Um eine Abschätzung der zu erwartenden Leitfähigkeit der "Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd"-Anordnung zu erhalten, wird die Single-Channel-Landauer-Formel für die Leitfähigkeit ( $G_{mol}$ ) [32, 36, 37] verwendet. Die Anordnung wird als eine Serienschaltung von zwei unterschiedlichen Molekülen (MOA- und MPA-Molekül) betrachtet und  $G_{dev}$  wie folgt bestimmt:

$$\frac{1}{G_{dev}} = \frac{1}{G_{MPA}} + \frac{1}{G_{MOA}} \quad (6.6)$$

$$G_{dev} = G_0 * \exp(-\beta_{alk}d_{alk} - \beta_{COO}d_{COO}) * T_{Au-S} * T_{AuPd-COO} * T_{Pt-N} * \frac{\exp(-\beta_{phen}d_{MPA})}{\exp(-\beta_{alk}d_{alk} - \beta_{COO}d_{COO}) * T_{AuPd-COO} + \exp(-\beta_{phen}d_{MPA}) * T_{Pt-N}} \quad (6.7)$$

Für die in der Gleichung 6.7 aufgeführten Parameter werden folgende Werte angenommen:  $\beta_{phen} = 4,6 \text{ nm}^{-1}$  [154],  $\beta_{alk} = 7,6 \text{ nm}^{-1}$  [7, 48, 155],  $\beta_{COO} = 11,3 \text{ nm}^{-1}$  [156],  $T_{Au-S} = 0,81$  [32],  $T_{AuPd-N} \approx T_{Au-N} = 0,19$  [141] und  $T_{Pt-N} = 0,29$ . Für die Leitfähigkeit  $G_{theo}$  ergibt sich ein Wert von 208 pS. Für den Fall, dass die MPA-Hemisphäre des Janus-AuNPs zur AuPd-Elektrode gerichtet wäre, würde jedoch eine höhere Leitfähigkeit und zwar  $G_{dev} = 261 \text{ pS}$  erwartet werden. Jedoch beträgt der Medianwert der experimentell gewonnenen Leitfähigkeiten  $G_{med,exp} = 200 \text{ pS}$ , woraus die direkte Immobilisierung geschlossen werden kann. Daher wird für Anordnungen der Kategorie B die gerichtete Immobilisierung erwartet, d. h. für negative Spannungsbereiche wird ein höherer Strom erwartet als für positive Spannungsbereiche.

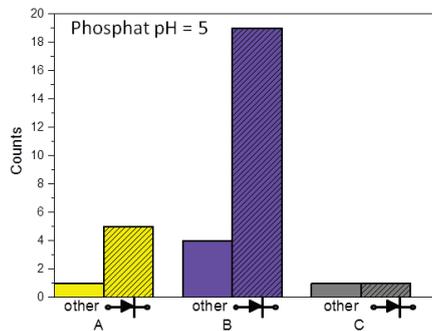
Die Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen der drei Kategorien A, B und C werden separat für Phosphat-Pufferlösung pH = 5 sowie Hepes-Pufferlösung pH = 7 betrachtet. Diese Unterteilung ist in den Histogrammen in Abbildung 6.15 dargestellt. Hierbei beschreibt „Counts“ die Anzahl der Anordnungen mit derselben Leitfähigkeit. Die schraffierten Säulen in den unterschiedlichen Kategorien charakterisieren

## 6.4. Transporteigenschaft der Janus-AuNP (MPA/MOA)

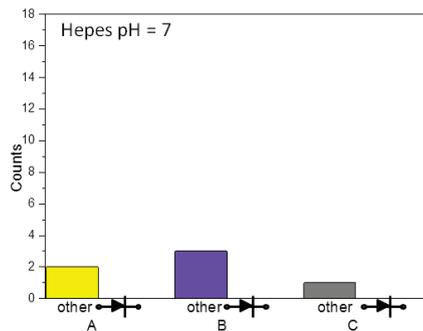
---

die gerichtete Immobilisierung der Janus-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. „Other“ kennzeichnet  $I/U$ -Kurven, bei denen nicht die gerichtete Leitfähigkeit vorliegt. Diese beiden Histogramme zeigen, dass die erfolgreiche Immobilisierung aus der Phosphat-Pufferlösung bei  $\text{pH} = 5$  erfolgreicher ist als die Dielektrophorese aus der HEPES-Pufferlösung. Zusätzlich ist erkennbar, dass die Dielektrophorese aus der Phosphat-Pufferlösung zur gewünschten gerichteten Immobilisierung der Janus-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden führt. Besonders auffällig ist, dass eine deutliche Anzahl (19) an Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen der Kategorie B die gewünschte gerichtete Immobilisierung zeigen (lila schraffierte Säulen). Diese Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen wurden mittels spezieller Vorbehandlung der Elektroden erreicht, die im Abschnitt 6.5 (vgl. S. 118) erläutert werden.

In den Abbildungen 6.16, 6.17 und 6.18 werden Beispielkurven der jeweiligen Kategorien A, B und C dargestellt.



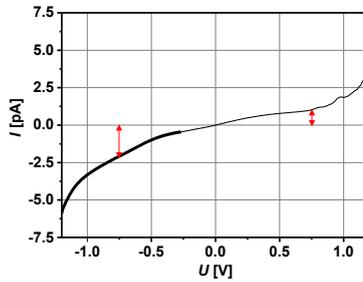
(a)



(b)

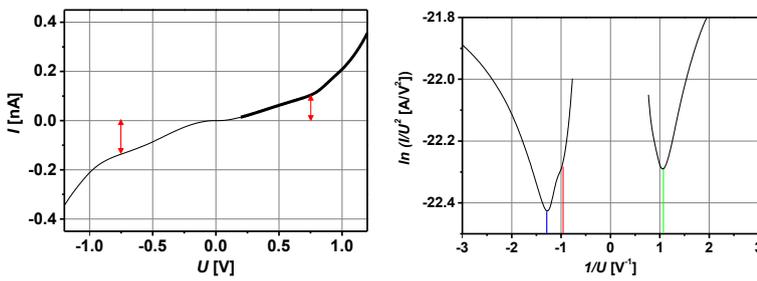
**Abb. 6.15.:** Die Leitfähigkeit der 37 Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen ist in Form eines Histogramms dargestellt. Die drei unterschiedlichen Farben kennzeichnen die Kategorien A, B und C (siehe Text). Die schraffierten Bereiche der Säulen charakterisieren Janus-AuNP zwischen den Pt-AuPd-Elektroden, die zu asymmetrischen I/U-Kurven führen. a) Histogramm der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen aus der Phosphat-Pufferlösung; b) Histogramm der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen aus der Hepes-Pufferlösung.

## 6.4. Transporteigenschaft der Janus-AuNP (MPA/MOA)



(a)

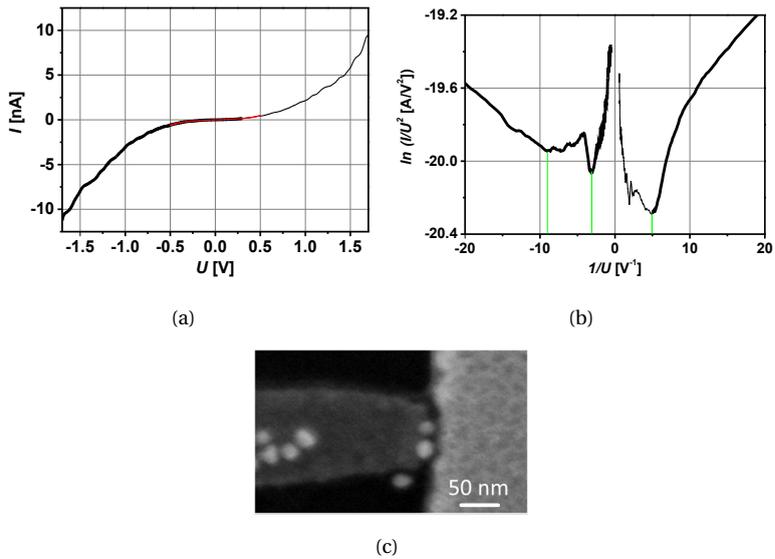
**Abb. 6.16.:** Repräsentative  $I/U$ -Kurve für Janus-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich kleiner 0,04 nS (Kategorie A).



(a)

(b)

**Abb. 6.17.:** Repräsentative Messungen für Janus-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 0,04 - 1 nS (Kategorie B). a)  $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS).



**Abb. 6.18.:** Repräsentative Messungen für Janus-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich größer 1 nS (Kategorie C). a)  $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild.

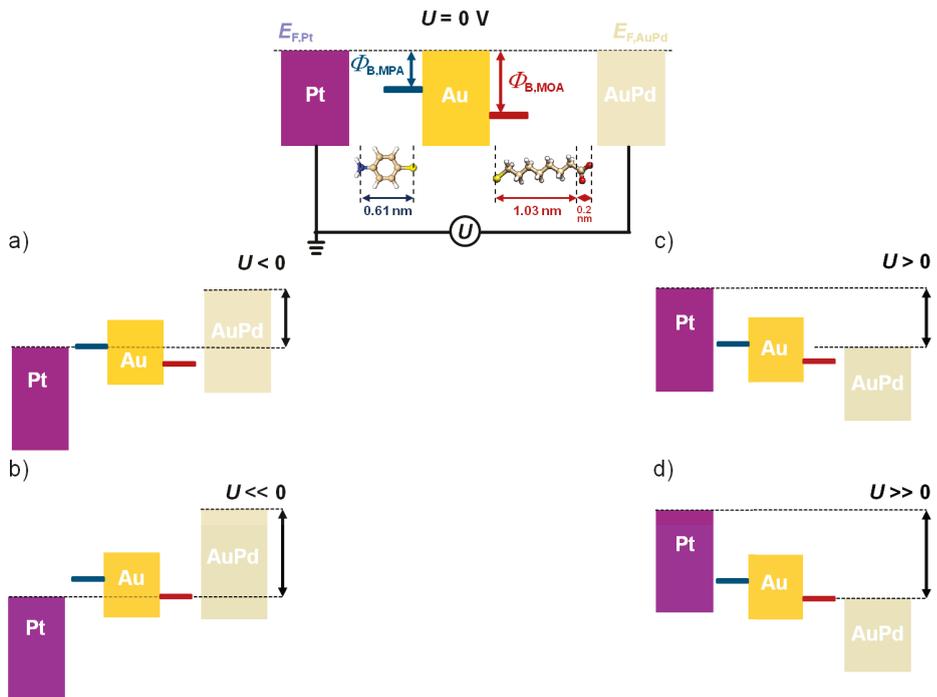
## 6.4. Transporteigenschaft der Janus-AuNP (MPA/MOA)

Der Vergleich der  $I/U$ -Kurven und TVS-Kurven zwischen den Messungen der Janus-AuNP mit den MOA- oder MPA-AuNP zeigt deutliche Unterschiede. In den Kategorien A und B der Janus-AuNP-Anordnungen wird ein asymmetrisches Verhalten der  $I/U$ -Kurve beobachtet. Zusätzlich können in den meisten TVS-Kurven im negativen Spannungsbereich zwei Minima beobachtet werden. Im positiven Spannungsbereich liegt nur ein Minimum vor. Die Minima der Kategorie A können bei 0,45 eV, 0,9 eV und 1 eV und die der Kategorie B bei 0,7 eV, 1 eV und 0,9 eV beobachtet werden. Die Minima der Kategorie C liegen bei 0,1 eV, 0,3 eV und 0,2 eV und sind somit deutlich kleiner als die Minima in den TVS-Kurven der Kategorie A und B.

Um zunächst das asymmetrische Verhalten der  $I/U$ -Kurven der Kategorie B zu verstehen, wird das Energiediagramm der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung betrachtet und in Abbildung 6.19 (vgl. S. 116) diskutiert.

Während die gestrichelte Linie das Ferminiveau kennzeichnet, charakterisieren die blaue und rote Linie das HOMO des MPA- und MOA-Moleküls. Hier betrachten wir die „HOMO“ der Moleküle, da entsprechend den Literaturstellen [32, 157, 158] anzunehmen ist, dass ein Lochtransport vorliegt. Die Potentialbarriere des MPA-Moleküls (blauer Pfeil) beträgt 0,75 eV und die des MOA-Moleküls (roter Pfeil) hat einen Wert von 1,45 eV.

Wird nun eine negative Spannung an die AuPd-Elektrode angelegt ( $U < 0$ ), so wird das elektrochemische Potential des Platins gegenüber dem des AuPds verschoben. Da die Potentialbarriere des MPA-Moleküls (blauer Pfeil) kleiner ist als die des MOA-Moleküls (roter Pfeil), tritt bereits bei kleinen Spannungen (0,7 V) das resonante Tunneln durch das MPA-Molekül ein (Abb. 6.19a)). Hierbei handelt es sich um einen Lochtransport. Wird eine höhere negative Spannung angelegt, so wird das resonante Tunneln durch die gesamte Anordnung ermöglicht, so dass zwei Minima im negativen Spannungsbereich der TVS-Auftragung beobachtet werden können. Wird nun eine positive Spannung mit demselben Betrag wie in Abbildung 6.19a) an die AuPd-Elektrode angelegt, so reicht diese nicht aus, um ein resonantes Tunneln durch das MPA-Molekül zu ermöglichen (Abbildung 6.19c)). Daher wird bei einer negativen Spannung von -0,75 eV ein höherer Strom beobachtet als bei einer positiven Spannung von +0,75 eV. Die Betrachtung der  $I/U$ -Kurve der B (Abb. 6.17, vgl. S. 113) zeigt genau diese Eigenschaft der Asymmetrie. Erst beim Anlegen einer höheren positiven Spannung ( $U_{trans} > 1,25$  eV) wird das resonante Tunneln durch die gesamte Anordnung ermöglicht. Während beim Anlegen einer positiven Spannung nur die Barriere des MOA-Moleküls in der TVS-Kurve im positiven Spannungsbereich auftritt, wird beim Anlegen einer negativen Spannung die Barrieren des MOA-



**Abb. 6.19.:** Die obere schematische Darstellung zeigt das Energiediagramm der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung bei  $U = 0$  V. Die unteren Abbildungen zeigen die Verschiebung der Energie beim Anlegen einer Spannung  $U < 0$  V und  $U > 0$  V. Eingereicht in *Journal of Physical Chemistry C*.

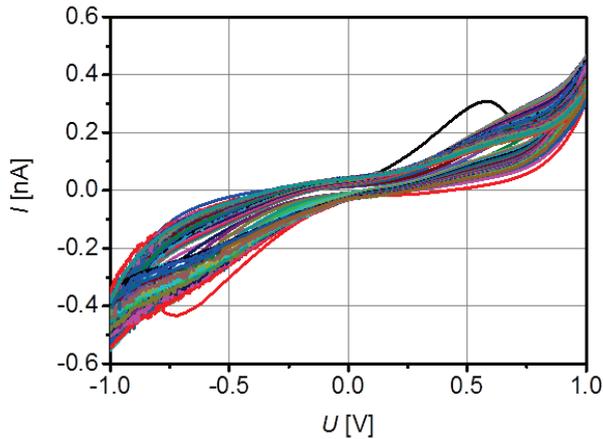
und MPA-Moleküls beobachtet. Hierdurch wird bestätigt, dass während auf einer Hemisphäre des AuNPs reine MPA-Moleküle vorliegen, die andere Hemisphäre des AuNPs vom MOA-Molekülen dominiert werden. Zusätzlich bestätigt es die Positionierung des MPA-Moleküls zwischen dem AuNP und der Pt-Elektrode. Die gerichtete Janus-AuNP-Anordnung ist daher auch in der TVS-Kurve zu beobachten.

Anordnungen der Kategorie C haben eine Leitfähigkeit von über 1 nS. Die hohe Leitfähigkeit in Kategorie C kann auch durch eine Parallelschaltung von MPA-MOA-Pfaden erklärt werden. An die experimentellen  $I/U$ -Daten kann eine Fitroutine basierend auf dem Tunnelmodell nach Simmons jedoch nur in einem kleinen Spannungsbereich angewendet werden (rote Linie in Abb. 6.18a), vgl. S. 114). Zusätzlich liegt hier, im Gegensatz zu den  $I/U$ -Kurven der Kategorie A und B, keine asymmetrische Kennlinie

vor.

Auch weist die TVS-Auftragung (Abb. 6.18b), vgl. S. 114) im Vergleich zu den TVS-Auftragungen der Kategorie A und B deutliche Unterschiede auf. Die Minima-Werte in den TVS-Auftragungen der Kategorien C sind verrauschter und weisen deutlich kleinere Potentialbarrieren auf. Die Minima befinden sich bei 0,1 eV, 0,3 eV, 0,2 eV und entsprechen somit nicht den Tunnelbarrieren der MPA- oder MOA-Moleküle. Diese kleinen Potentialbarrieren werden für thermisch aktivierte Prozesse erwartet [48]. Daher wird geschlussfolgert, dass der Tunneltransport von einem thermisch aktivierten Prozess zumindest überlagert ist. Auffällig hierbei ist, dass nur bei Janus-AuNP-Test-Bauelementen unter Vakuum oder Helium-Atmosphäre die thermisch aktivierten Prozesse auftreten. Daher wird vermutet, dass die Wasserhülle an den MPA-Molekülen unter diesen Bedingungen verschwindet oder besonders dünn ist, wodurch ein thermisch aktivierter Prozess stattfinden kann und somit die Leitfähigkeit gesteigert wird. Um diese Annahme des thermisch aktivierten Prozesses zu validieren, werden temperaturabhängige Messungen, die im Abschnitt 6.6 (vgl. S. 119) dokumentiert sind, durchgeführt.

Ein weiteres Phänomen, das bei den Janus-AuNP auftritt, wird in Abbildung 6.20 dargestellt. Die Abbildung 6.20 zeigt zyklischen  $I/U$ -Kurven eines Janus-AuNPs, immobilisiert zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. Bei den Spannungen von +0,6 eV und -0,7 eV erscheint ein erhöhter Stromfluss, der jedoch nur im ersten  $I/U$ -Zyklus auftaucht. Dieses Phänomen konnte bei den anderen funktionalisierten AuNP nicht beobachtet werden. Insgesamt tritt dieses Phänomen der erhöhten Leitfähigkeit im ersten Zyklus neunmal auf, jedoch nicht immer auf beiden Spannungsseiten und auch nicht bei denselben Spannungen. Dieses Phänomen könnte durch die Lage des AuNPs zwischen den Nanoelektroden verursacht werden. Zu Beginn könnte das AuNP bevorzugt an einer Nanoelektrode gebunden sein und durch das Anlegen der zyklischen Spannung eine Neupositionierung zwischen den Nanoelektroden erfahren. Eine weitere mögliche Ursache könnte eine Oberflächenladung auf dem AuNP sein. Durch das Anlegen der Spannung könnte die Ladung vom AuNP auf die Elektrode übergehen. Um dieses Phänomen zu erklären, müssten jedoch noch weitere Messungen durchgeführt werden.

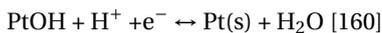


**Abb. 6.20.:** Die Abbildung zeigt 82 zyklische I/U-Kurven der Janus-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. Bei den Spannungen +0,6 eV und -0,7 eV erscheint nur in dem ersten I/U-Zyklus ein erhöhter Stromfluss.

### 6.5. XPS-Messungen der vorbehandelten Substrate

In Abbildung 6.15 (vgl. S. 112) wird deutlich, dass die Dielektrophorese der Janus-AuNP aus der Phosphat-Pufferlösung eine deutlich höhere Ausbeute zeigt als die Dielektrophorese aus der Hepes-Pufferlösung (37 zu 6). Zusätzlich wurde ein spezielles Verfahren der Substratvorbehandlung durchgeführt, welche die Immobilisierung der Janus-AuNP steigerte. Die Vorbehandlung der Elektroden setzt sich aus drei wesentlichen Schritten zusammen. Zunächst werden die Elektroden mit Phosphat-Puffer und anschließend mit Wasser gespült. Im nächsten Schritt werden die Elektroden mit einer NaOH-Lösung benetzt und anschließend mit Wasser gespült. Anschließend erfolgt die Dielektrophorese der Janus-AuNP aus der Phosphat-Pufferlösung. Insgesamt konnten bei 25 Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung von 31 Anordnungen die gerichtete Immobilisierung festgestellt werden. Zur Klärung der Wirkungsweise der Vorbehandlung wurden XPS-Messungen an den reinen Pt- und AuPd-Oberflächen sowie den auf diese Weise vorbehandelten Substratoberflächen

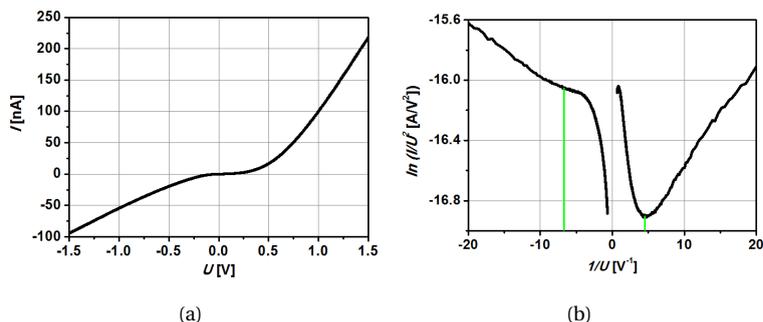
aufgenommen. Die reinen Pt- und AuPd-Oberflächen dienen als Referenzspektrum. Bei der AuPd-Oberfläche können leichte messbare Veränderungen (von 84,6 eV zu 84,2 eV) im Vergleich zum Referenzspektrum beobachtet werden. Auf der Platin-Oberfläche zeigt das Pt-Spektrum des Platins 4f vor und nach der Vorbehandlung eine erkennbare Verschiebung. Im Referenzspektrum des Platin-Signals werden zwei Peaks bei den Bindungsenergien 71,93 eV und 73,09 eV beobachtet. Diese Peaks werden dem Pt(OH) und dem Pt(OH)<sub>2</sub> [159] zugesprochen. Nach der Vorbehandlung der Pt-Oberfläche werden zwei Peaks bei den Bindungsenergien 71,1 eV und 71,82 eV beobachtet. Somit führt die Vorbehandlung dazu, dass das Pt-Signal zu kleineren Bindungsenergien verschoben wird. Zusätzlich zeigt das Sauerstoff-Spektrum der vorbehandelten Pt-Oberfläche eine geringfügige Verschiebung des Sauerstoff-Peaks zu kleineren Bindungsenergien, d. h. dass weniger Sauerstoff-Verbindungen vorliegen. Daher wird die Bindungsenergie von 71,1 eV dem reinem Pt 4f 7/2 [159] und die Bindungsenergie von 71,82 eV dem Pt(OH) zugesprochen. Es wird daher angenommen, dass vor der Vorbehandlung die Pt-Oberfläche mit Adsorbaten belegt ist. Durch das Spülen mit der Phosphat-Pufferlösung (pH = 5) wird die Fläche des reinen Platins erhöht. Dabei findet höchstwahrscheinlich die folgende Reaktionsgleichung statt:



Das Spülen mit Wasser und NaOH soll dazu führen, dass die Reste der Phosphat-Pufferlösung entfernt werden. Somit wird durch die Vorbehandlung der Pt-Oberfläche eine Verringerung der Adsorbate bewirkt. Dadurch liegt eine höhere Fläche des reinen Platins vor, wodurch die bevorzugte Bindung der Aminogruppen der MPA-Moleküle an Pt erfolgen können.

## 6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP

In Abbildung 6.21 ist ein weiteres Beispiel der repräsentativen Messung der Kategorie C aufgeführt. Diese Anordnung wurde unter Helium-Atmosphäre untersucht. In Abbildung 6.21b) (vgl. S. 120) zeigt die TVS-Auftragung Aktivierungsenergien bei 0,14 eV und 0,2 eV. Bis auf die Aktivierungsenergie von 0,3 eV entsprechen diese Werte den in der Kategorie C aufgeführten Barrieren (6.18, vgl. S. 114). Aktivierungsenergien in diesem Bereich werden thermisch aktivierten Prozessen zugeordnet. Daher werden zusätzliche temperaturabhängige Messungen durchgeführt, um die unterschiedlichen Transportmechanismen abhängig von der Temperatur zu ermitteln.

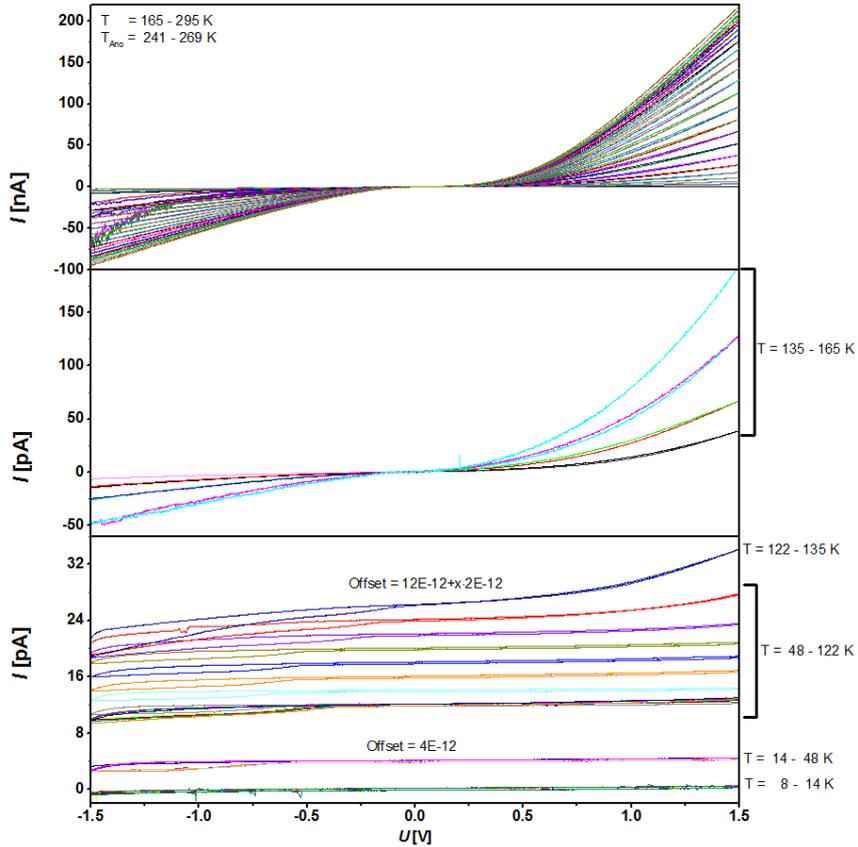


**Abb. 6.21.:** Repräsentative Messungen für Janus-AuNP der Kategorie C. a)  $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS).

Hierfür werden zyklische  $I/U$ -Messungen mit sinkender Temperatur aufgenommen. In Abbildung 6.22 (vgl. S. 121) werden Beispielkurven dargestellt. Die Temperatur wird im Bereich von 290 K bis 8 K variiert. In diesem Temperaturbereich fällt der Strom von 100 nA (1 V) auf 0,2 pA (1 V) ab. Dabei wird beobachtet, dass sich der positive und negative Spannungsbereich der  $I/U$ -Kurven unterschiedlich verhält. Aufgrund der gerichteten Immobilisierung der funktionalisierten Janus-AuNP wird das unterschiedliche Verhalten dadurch begründet, dass der negative Spannungsbereich die elektronischen Eigenschaften der MPA-Moleküle und der positive Spannungsbereich die elektronischen Eigenschaften der MOA-Moleküle widerspiegeln. Die Änderungen in Form und Leitfähigkeit des negativen und positiven Spannungsbereiches setzen zu unterschiedlichen Temperaturen ein und charakterisieren unterschiedliche physikalische Transportmechanismen.

Um die Temperaturbereiche der unterschiedlichen physikalischen Transportmechanismen zu identifizieren, werden für die Spannungen -1,45 V und +1,45 V  $\ln(I)$  vs.  $1000/T$  (Abbildung 6.23, vgl. S. 123) (Arrhenius-Plot) aufgetragen. Zusätzlich wird zwischen den Kurven von +1,45 V nach -1,45 V und -1,45 V nach +1,45 V, welche jeweils durch + n - und - n + gekennzeichnet sind, unterschieden. Die Abbildung 6.23 zeigt den Temperaturbereich 290-71 K. Hierbei wird deutlich, dass bei hohen Temperaturen unterschiedliche Transportmechanismen für den positiven und negativen Spannungsbereich vorliegen, welche im Folgenden aufgezählt und diskutiert werden. Des Weiteren zeigt sich, dass für  $I/U$ -Kurven, + n - und - n +, bis zur Temperatur ca. 100 K für die jeweiligen Spannungen +1,45 V und -1,45 V dieselben Steigungen resultieren. Daher werden im Folgenden nur die - n + Verläufe für die jeweiligen Span-

## 6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP



(a)

**Abb. 6.22.:** Oben:  $I/U$ -Kurven mit sinkender Temperatur. Mit sinkender Temperatur ändert sich die Form und Leitfähigkeit der  $I/U$ -Kurven im positiven und negativen Spannungsbereich unterschiedlich. Unten: Vergrößerter Ausschnitt der oberen Abbildung im Temperaturbereich 165 bis 14 K.

nungen -1,45 V und +1,45 V betrachtet. Zusätzlich zeigt sich, dass ab einer Temperatur von 111 K die Änderung der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur abnimmt.

Mittels des Arrhenius-Plots (Abbildung 6.23, vgl. S. 123) können für die jeweiligen Spannungen -1,45 V und +1,45 V unterschiedliche Transportbereiche (gekennzeichnet durch rote Zahlen und Ziffern) identifiziert werden:

$U = -1,45 \text{ V}$ :

**I**: 293 - 269 K; **Ano**: 269 - 241 K; **II**: 241 - 142 K; **B**: 142 - 92 K; **C**: 92 - 15 K; **III**: 15 - 8 K;

$U = +1,45 \text{ V}$ :

**I**: 295 - 207 K; **II**: 207 - 103 K; **B**: 103 - 88 K; **III**: 88 - 13 K;

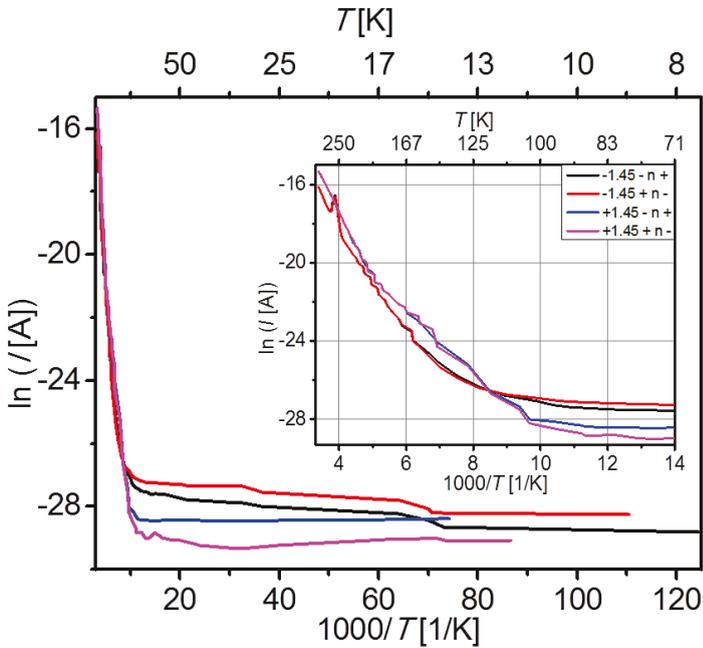
Die unterschiedlichen Transportbereiche können basierend auf ihrer Temperaturabhängigkeit unterschiedlichen Transportmechanismen zugesprochen werden. In dem Transportbereich **I** und **II** wird ein exponentieller Abfall der Leitfähigkeit mit sinkender Temperatur beobachtet. Dies deutet auf einen thermisch aktivierten Ladungstransport hin.

Daher wird zunächst die Bestimmung der Aktivierungsenergien der Transportmechanismen der Arrhenius-Auftragung und der Superaustausch-Kopplung erläutert. Für die Arrhenius-Auftragung wird  $\ln(I)$  vs.  $1/T$  aufgetragen (siehe Abb. 6.25) und die Steigungen  $m$  in den unterschiedlichen Temperaturbereichen (Temperaturbereiche I, II) bestimmt. Aus den Steigungen  $m$  der Abbildung 6.25 können entsprechend der Formel 2.9 (vgl. S. 21) die thermischen Aktivierungsenergien  $E_A$  bestimmt werden. Die Energie  $E_A$  ( $E_A = 297 \text{ meV}$ ) ist im Temperaturbereich I für die Spannung +1,45 V kleiner als für die Spannung -1,45 V ( $E_A = 342 \text{ meV}$ ).

Im Abschnitt 6.4 (vgl. S. 108) konnte die gerichtete Immobilisierung der Janus-AuNP nachgewiesen werden. Somit sollte der negative Spannungsbereich die Aktivierungsenergie des MPA-Moleküls und der positive Spannungsbereich die Aktivierungsenergie des MOA-Moleküls widerspiegeln.

Ein Literaturwert für die thermische Aktivierungsenergie des MPA-Moleküls konnte nicht ermittelt werden, jedoch kann anhand von ähnlichen Molekülen eine Abschätzung der Aktivierungsenergie gegeben werden. Hierfür werden drei unterschiedliche Moleküle: das 4'-methyl-1,1'-biphenyl-4-propanethiol (BP3), das Biphenyl und eine Oligophenylimin-Kette betrachtet. In der Arbeit von Manheller *et al.* wird ein 4 nm AuNP belegt mit BP3 zwischen Au-Elektroden untersucht. Im Temperaturbereich 265-245 K des negativen Spannungsbereiches konnte für die thermische Aktivierungsenergie ein Wert von 440 meV bestimmt werden. Da das Mercaptophenylamin kürzer ist, wird eine kleinere Barriere erwartet. Die Arbeit von Zhou *et al.*[161] ermittelt für

## 6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP



**Abb. 6.23.:** Die Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit des Stroms im Temperaturbereich 290-8 K. Die innere Abbildung ist eine Vergrößerung des Temperaturbereiches 290-71 K. Durch diese  $\ln(I)$  vs.  $1000/T$ -Auftragung für die Spannungen  $-1,45$  V und  $+1,45$  V können anhand der Steigung die unterschiedlichen physikalischen Transportmechanismen in den unterschiedlichen Temperaturbereichen identifiziert werden. Dabei beschreiben  $+n-$  und  $-n+$  den Verlauf der  $I/U$ -Kurve von  $+1,5$  V nach  $-1,5$  V und  $-1,5$  V nach  $+1,5$  V.

die Aktivierungsenergie des sehr gut leitenden Biphenyls im Temperaturbereich 166-285 K einen Wert von 190 meV. In der Arbeit von Song *et al.* [34] wird die Leitfähigkeit der Oligophenylimin-Ketten für unterschiedliche Temperaturen betrachtet und im Bereich von 340-240 K wird eine Aktivierungsenergie von 280 meV bestimmt. Da es sich bei dem MPA-Molekül um ein kurzes, sehr gut leitendes Molekül handelt, wird für die Aktivierungsenergie ein Wert bei 190 meV erwartet, welcher sich von der Aktivierungsenergie von 342 meV deutlich unterscheidet. Um diese erhöhte Aktivierungsenergie zu verstehen, wird zunächst der Temperaturbereich An und II im negativen Spannungsbereich betrachtet.

Bei negativen Spannungen im Temperaturbereich 269-241 K tritt eine Anomalie auf, die jedoch nur im negativen Spannungsbereich zu beobachten ist. Mögliche Erklärungen für die auftretende Anomalie im Temperaturbereich An werden im Folgenden betrachtet. Eine Anomalie mit derselben Form wird ebenso in der Arbeit von Manheller *et al.* beobachtet. In ihrer Arbeit untersuchten sie Vernetzungen von 4 nm AuNP, belegt mit BP3 zwischen Au-Elektroden. Dabei tritt die Anomalie in einem Temperaturbereich von 290-230 K auf und wird auf eine Morphologie-Änderung des AuNPs, abhängig von der Temperatur, zurückgeführt. Die Arbeit von Barnard *et al.* [162] zeigt den Zusammenhang der Temperatur der Morphologie-Änderung des AuNPs mit dem Durchmesser. Für den Fall der hier verwendeten AuNP mit einem Durchmesser von 15 nm würde nach Literaturwerten von Barnard *et al.* die Morphologie-Änderung bei 0 K zu beobachten sein. Somit ist die Morphologie-Änderung des AuNPs keine mögliche Erklärung für die Anomalie.

Für die zweite Erklärung wird zunächst die Orientierung des Janus-AuNPs zwischen den heterometallischen Nanoelektroden betrachtet (Abbildung 6.13, vgl. S. 109). Aufgrund der unterschiedlichen Bindungsenergien wird angenommen, dass während die MPA-Seite des AuNPs zur Pt-Elektrode gerichtet ist, die MOA-Seite des AuNPs zur AuPd-Elektrode zeigt. Daher weist der negative Spannungsbereich die molekularen Eigenschaften der MPA-Moleküle auf. Durch XPS-Messungen (Abschnitt 4.5, S. 56) wurde nachgewiesen, dass die MPA-Moleküle über Wasserstoffbrückenbindungen an einzelnen Wassermolekülen gebunden sind. Im Temperaturbereich der Anomalie zeigt sich, dass für hohe negative Spannungen die  $I/U$ -Kurven von einem starken Rauschen begleitet sind, das durch die Bewegung der H<sub>2</sub>O-Moleküle in einem starken E-Feld erklärt werden könnte. In der Arbeit von [163] *et al.* wird aus einer wässrigen Lösung ein 300 nm dicker Nanopartikel-Film, vernetzt durch Dithiol auf einem Substrat, immobilisiert. Die Lösung wird entfernt und die elektrische Leitfähigkeit des Nanopartikel-Films in Abhängigkeit der Temperatur untersucht. Dabei wurde eine

## 6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP

---

Anomalie der Leitfähigkeit im Temperaturbereich von 285-220 K beobachtet, was auf die Ausdehnung des Wassers zurückgeführt wurde. Der Temperaturbereich Anomalie liegt genau in diesem Temperaturbereich (269-241 K). Da sich zwischen dem MPA-Molekül und der Pt-Elektrode einzelne Wassermoleküle befinden und das Wasser bei sinkender Temperatur gefriert und sich ausdehnt, wird der Abstand zwischen dem MPA-Molekül und der Pt-Elektrode mit sinkender Temperatur größer und somit fällt der Strom stärker ab. Dies könnte eine mögliche Erklärung für die im negativen Spannungsbereich beobachtete Anomalie im Temperaturbereich A ( $241\text{ K} < T < 269\text{ K}$ ) sein.

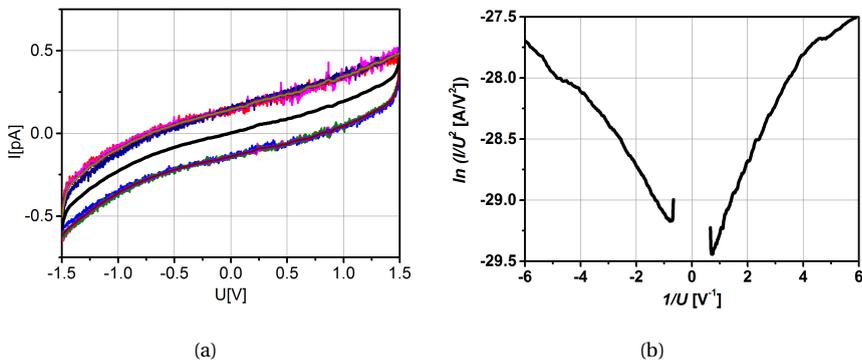
Das Vorhandensein der  $\text{H}_2\text{O}$ -Einzelmoleküle könnte auch die unerwartet hohe Aktivierungsenergie im Bereich der negativen Spannung  $-1,45\text{ V}$  im Temperaturbereich 293-269 K (I) erklären. Der Hopping-Prozess würde nicht nur durch das MPA-Molekül stattfinden, sondern auch zusätzlich durch schwingende einzelne Wassermoleküle. Nachdem die Wassermoleküle eingefroren sind, könnte der Hopping-Prozess durch das MPA-Molekül bestimmt werden. Ein Anzeichen hierfür könnte die Aktivierungsenergie im Temperaturbereich II der negativen Spannung  $-1,45\text{ V}$  sein. Im Temperaturbereich II zeigt die Leitfähigkeit eine geringere Abhängigkeit von der sinkenden Temperatur als im Temperaturbereich I, welche mit einer Änderung des Transportmechanismus einhergeht. Die Aktivierungsenergie von  $198\text{ meV}$  im Temperaturbereich II stimmt sehr gut mit dem Literaturwert ( $190\text{ meV}$ ) von Zhou *et al.*[161] überein. Auch die angegebene Literaturgrenze der Temperatur von  $166\text{ K}$  stimmt gut mit dem Wert von  $142\text{ K}$  überein. Daraus wird daher die Schlussfolgerung gezogen, dass thermisch aktiviertes Hoppen im Temperaturbereich I und II der relevante Transportmechanismus auf der MPA-Seite des AuNP ist.

Die Aktivierungsenergie für MOA-Moleküle wurde bisher nicht untersucht, aber im „Nano and Molecular Electronics Handbook“ (S. 1-18) werden die elektronischen Eigenschaften von selbstorganisierenden Schichten der Oktanthiole ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SH}$ ) beschrieben. Dabei wird eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit im Bereich von  $277 - 196\text{ K}$  festgestellt, bei der die Aktivierungsenergie  $190\text{ meV}$  beträgt. Für die MOA-Moleküle wurde eine Aktivierungsenergie von  $297\text{ meV}$  im Temperaturbereich  $295-207\text{ K}$  im positiven Spannungsbereich gemessen. Diese ist größer als die Aktivierungsenergie der Schicht der Oktanthiole. Ursachen für die erhöhte Aktivierungsenergie könnten eine höhere Barriere der COOH-Ankergruppen an die Elektroden oder eine größere Unordnung der MOA-Moleküle auf dem AuNP sein. Im Temperaturbereich II der positiven Spannung  $+1,45\text{ V}$  zeigt die Leitfähigkeit eine geringere Abhängigkeit von der sinkenden Temperatur, welche mit einer Änderung

des Transportmechanismus einhergeht. Ein möglicher Mechanismus für diesen Ladungstransport ist die Superaustausch-Kopplung [52]. Aus Abbildung 6.26 (vgl. S. 129) wird die Steigung  $m$  in den Temperaturbereichen I und II bestimmt und die Reorganisationsenergie  $E_{SE}$  basierend auf der Formel 2.11 (vgl. S. 22) der Superaustausch-Kopplung (Abb. 6.26, vgl. S. 129) berechnet. Für den positiven Spannungsbereich ergibt sich im Temperaturbereich II ein Wert von 562 meV. Jedoch konnte kein Literaturwert für die Reorganisationsenergie der Alkane gefunden werden.

Im Temperaturbereich B konnte keine Gerade angefitet werden. Daher wird dieser Bereich als Übergangsbereich zwischen zwei Transportmechanismen betrachtet.

Im Temperaturbereich C und III (Abbildung 6.27 (vgl. S. 130)) ändert sich die Leitfähigkeit nur geringfügig in Abhängigkeit von der Temperatur. Daher wird vermutet, dass Tunneln, entweder direktes Tunneln oder Fowler-Nordheim-Tunneln, die bevorzugten Transportmechanismen sind. In Abb. 6.24a) werden die  $I/U$ -Zyklen für  $8\text{ K} < T < 14\text{ K}$  des Temperaturbereiches III gezeigt. Die TVS-Auftragung der schwarzen gemittelten Kurve in 6.24a) wird in Abb. 6.24b) betrachtet. Dabei zeigt sich eine Potentialbarriere von 1,38 eV, welche der Potentialbarriere des MOA-Moleküls entspricht. Folglich kann gezeigt werden, dass Tunneln bei tiefen Temperaturen der ausschlaggebende Transportmechanismus ist und die Potentialbarriere durch MOA bestimmt wird.



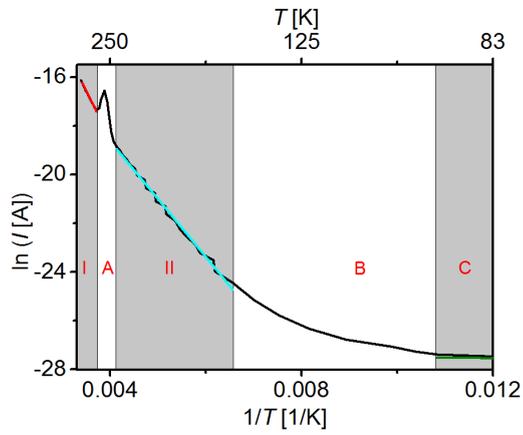
**Abb. 6.24.:** a)  $I/U$ -Kurve bei  $8\text{ K} < T < 14\text{ K}$ . b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS) der gemittelten schwarzen Kurve.

Zwischen dem Temperaturbereich C und III (Abbildung 6.27a) (vgl. S. 130)) kann eine auftretende Änderung des Stromes beobachtet werden, die nur im negativen

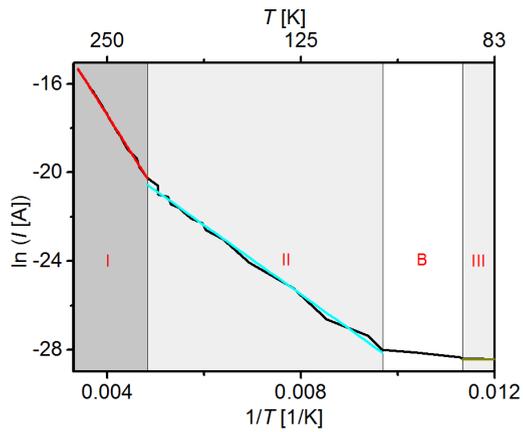
## 6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP

---

Spannungsbereich erscheint. Diese Änderung ist reproduzierbar, d. h. dieses Phänomen konnte wiederholt für zyklische Temperaturmessungen (von 300 nach 8 K und von 8 nach 300 K) beobachtet werden. Diese Änderung kann deutlich in Abbildung 6.22 (vgl. S. 121) im Temperaturbereich  $T = 14\text{-}48\text{ K}$  beobachtet werden. Im negativen Spannungsbereich im Vergleich zum positiven Spannungsbereich wird eine deutliche Zunahme der Hysterese verursacht. Zusätzlich können deutliche Unterschiede in den  $I/U$ -Kurven, abhängig von der angelegten Spannung (- nach + oder + nach -), beobachtet werden. In Abschnitt 6.4 (vgl. S. 108) konnte, abhängig von der Richtung der angelegten Spannung, zwei oder ein Minimum in der TVS-Kurve für den Tunnelprozess beobachtet werden. Jedoch führte dieser Effekt nicht zu einer zusätzlichen Hysterese. Zusätzlich ist der Tunnelprozess nicht von der Temperatur abhängig, wie es hier deutlich zu beobachten ist, da dieser Effekt unter 14 K nicht mehr auftritt. Auch die zunächst als Ursache angenommene Kontraktion der Elektroden kann ausgeschlossen werden. Da diese Kontraktion im negativen Spannungsbereich auftritt, sollte für Platin in diesem Temperaturbereich eine geringere Kontraktion als für Gold vorliegen. Jedoch zeigt sich, dass die thermische Kontraktion für Gold stärker ist als für Platin [164, 165]. Der Sprung in der Leitfähigkeit im Temperaturbereich 10-20 K (Abbildung 6.27, vgl. S. 130a) könnte durch das Trappen von Ladungen im MPA-Molekül erklärt werden, da das Trappen in flachen Fallen proportional zu  $\delta V/\delta t$  ist. Um diesen Effekt zu interpretieren, wären zusätzliche frequenzabhängige Messungen nötig. Da dieser Effekt am Ende der Dissertation beobachtet wurde, liegen keine frequenzabhängigen Messungen vor.



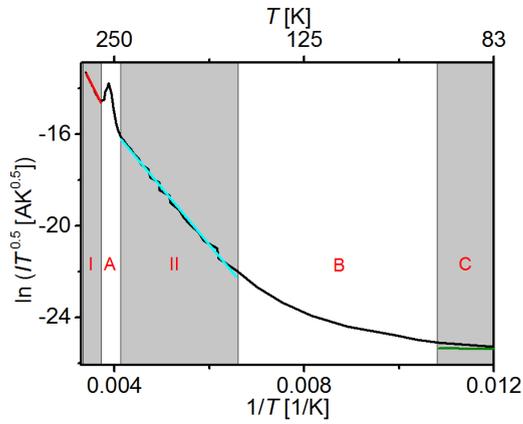
(a)



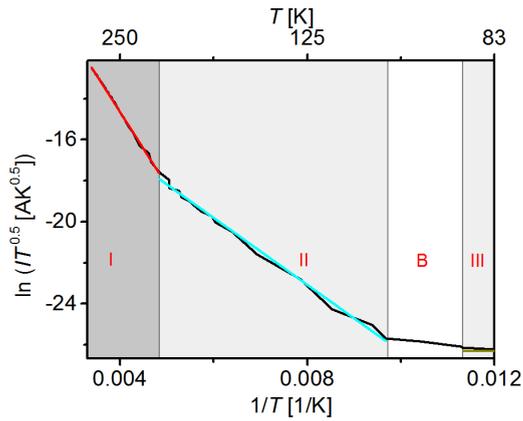
(b)

**Abb. 6.25.:**  $\ln(I)$  vs.  $1/T$ -Auftragung: Die roten Zahlen und Ziffern kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen die unterschiedlichen Transportmechanismen auftreten. a) Arrhenius-Auftragung für die Spannung  $-1,45\text{ V}$ . b) Arrhenius-Auftragung für die Spannung  $+1,45\text{ V}$ .

## 6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP

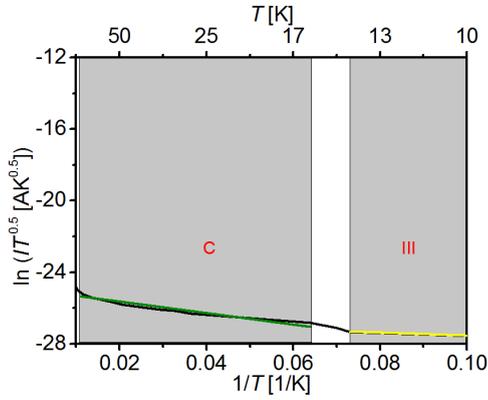


(a)

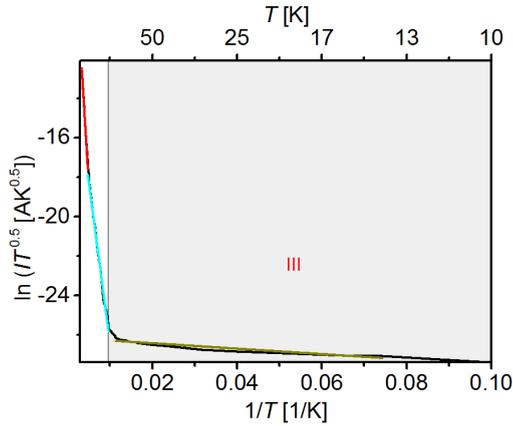


(b)

**Abb. 6.26.:**  $\ln(IT^{0.5})$  vs.  $1/T$ -Auftragung: Die roten Zahlen und Ziffern kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen die unterschiedlichen Transportmechanismen auftreten. a) Superaustausch-Kopplung für die Spannung  $-1,45$  V. b) Superaustausch-Kopplung für die Spannung  $+1,45$  V.



(a)



(b)

**Abb. 6.27.:**  $\ln(IT^{0.5})$  vs.  $1/T$ -Auftragung: Die roten Zahlen und Ziffern kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen die unterschiedlichen Transportmechanismen auftreten, jedoch für kleine Temperaturen. a) Superaustausch-Kopplung für die Spannung  $-1,45$  V. b) Superaustausch-Kopplung für die Spannung  $+1,45$  V.

## 6.6. Temperaturabhängige Transporteigenschaften der Janus-AuNP

Die unterschiedlichen Transportmechanismen werden in der Tabelle 6.3 zusammengefasst. Dabei wird in der ersten Spalte zwischen der Spannung -1,45 V und +1,45 V unterschieden. Die zweite Spalte klassifiziert die unterschiedlichen Temperaturbereiche, in denen eine Änderung in der  $\ln(I)$  vs.  $1000/T$  Auftragung (Abbildung 6.23) und somit eine Änderung des Transportmechanismus zu beobachten ist. Die roten Zahlen und Ziffern reflektieren diese unterschiedlichen Temperaturbereiche in den Abbildungen 6.25 (vgl. S. 128), 6.26 (vgl. S. 129) und 6.27 (vgl. S. 130). Die letzten beiden Spalten der Tabelle 6.3 dokumentieren die verschiedenen thermischen Aktivierungsenergien, die mittels Literaturwerten und temperaturabhängigen Transportmechanismen ermittelt werden konnten. Die fett markierten Werte spiegeln die für die entsprechenden Temperaturbereiche angenommenen Aktivierungsenergien wider.

Spannung $U$	Temperaturbereich	$E_A$ [meV]	$E_{SE}$ [meV]
		$m \cdot k_B$	$m \cdot k_B \cdot 4$
-1,45 V	<b>I</b> : 293 - 269 K	<b>342</b>	1426
	<b>Ano</b> : 269 - 241 K	Anomalie	
	<b>II</b> : 241 - 142 K	<b>198</b>	823
	<b>B</b> : 142 - 92 K	Übergangsbereich	
	<b>C</b> : 92 - 15 K	Aufladung	
	<b>III</b> : 15 - 8 K	Tunnelbereich	
+1,45 V	<b>I</b> : 295 - 207 K	<b>297</b>	1232
	<b>II</b> : 207 - 103 K	134	<b>562</b>
	<b>B</b> : 103 - 88 K	Übergangsbereich	
	<b>III</b> : 88 - 13 K	Tunnelbereich	

**Tab. 6.3.:** Unterschiedliche Temperaturbereiche für Spannungen  $U = -1,45$  V und  $U = +1,45$  V. Genauere Beschreibung siehe Text.

### Zusammenfassung:

Durch die chemische Vorbehandlung der Elektrodenoberflächen sowie durch das Immobilisieren der Janus-AuNP aus der Phosphat-Pufferlösung konnte die gerichtete Immobilisierung der Janus-AuNP erreicht werden. Die Vorbehandlung führte zu einer reineren Pt-Oberfläche, so dass die bevorzugte Bindung des MPAs an Pt verstärkt wurde, wodurch die gerichtete Adsorption der Janus-AuNP mit der MPA-Seite zum Platin ermöglicht wurde. Dies gelang mit hoher Ausbeute.

Die Leitfähigkeit der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen konnte in drei Ka-

tegorien A ( $G < 0,04$  nS), B ( $0,04$  nS  $< G < 1$  nS) und C ( $G > 1$  nS) aufgeteilt werden. Janus-AuNP, die aus der Phosphat-Pufferlösung immobilisiert wurden, zeigten verstärkt ein gerichtetes asymmetrisches Verhalten. Diese gerichtete Orientierung des Janus-AuNPs zwischen den heterometallischen Nanoelektroden wurde sowohl durch das asymmetrische Verhalten der  $I/U$ -Kennlinie, der Landauer-Formel als auch durch die TVS-Auftragung untermauert. Die Minima in der TVS-Auftragung der Kategorien A und B weisen auf einen Tunnelprozess hin. Die Charakterisierung der Janus-AuNP-Anordnungen (Kategorie C) unter Helium-Atmosphäre oder Vakuum zeigen thermisch aktivierte Prozesse. Daher wurden temperaturabhängige Messungen an den Janus-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden durchgeführt. Die unterschiedlichen Transportmechanismen in den unterschiedlichen Temperaturbereichen wurden für die Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen bestimmt. Hierbei konnten die Aktivierungsenergien in den unterschiedlichen Temperaturbereichen ermittelt werden. Zusätzlich konnte eine Anomalie beobachtet werden, die auf die Einzel-Wassermoleküle, adsorbiert in der MPA-Ligandenhülle, in der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung zurückgeführt werden konnte.

## Zusammenfassung

Die Untersuchungen in dieser Dissertation betrachten unterschiedliche Elektrode-Molekül/ Nanopartikel/Molekül-Elektrode-Anordnungen auf ihre Eignung als Dioden-Bauelement in einem CMOS-kompatiblen System. Hierfür wurden diese Anordnungen systematisch variiert und die Transporteigenschaften von unterschiedlich funktionalisierten (monofunktionalisierte oder bifunktionalisierte) AuNP zwischen homo- oder heterometallischen Nanoelektroden analysiert.

### **Charakterisierung und Adsorptionsuntersuchungen der AuNP**

Zur Optimierung der Immobilisierung von Einzelnanopartikel wurden die unterschiedlich funktionalisierten AuNP (MOA-, MPA- und Janus-AuNP) in den Pufferlösungen Hepes- und Phosphat-Puffer mit definierten pH-Werten (3, 5 oder 9) redispersiert und mittels STEM, REM, pH-abhängiger UV-Vis-Spektroskopie, dynamischer Lichtstreuung und Zeta-Potential-Messungen charakterisiert. Diese Messungen wurden von Dr. C. Kaulen in der Gruppe von Prof. U. Simon am Institut für Anorganische Chemie der RWTH Aachen Universität, unserem Kooperationspartner in einem JARA-FIT-Projekt (DINA) durchgeführt. Hierbei zeigten die Adsorptionsuntersuchungen der MOA- und AOT-AuNP (repräsentativ für MPA-AuNP) eine bevorzugte Selektivität, abhängig vom pH-Wert oder der Ionenstärke.

Bei pH = 3 adsorbieren die positiven, terminalen Aminogruppen auf der Pt-Oberfläche, da bei diesem pH-Wert das Platin weitgehend adsorbatfrei ist (IEP = 3,6) und zusätzlich die hohe Bindungsenergie zwischen Platin und Amin das selektive Verhalten steuert.

Die MOA-AuNP hingegen zeigten bei pH = 5 eine bevorzugte Adsorption an der AuPd-

Oberfläche. Während bei pH = 5 die AuPd-Oberfläche adsorbatfrei ist (IEP = 4,5), adsorbieren Hydroxid-Ionen auf der Pt-Oberfläche. Daher bevorzugen die negativ geladenen MOA-AuNP bei diesem pH die AuPd-Oberfläche.

Bei pH = 9 konnte für die MOA-AuNP keine Adsorption bei niedriger Ionenstärke ( $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) festgestellt werden. Durch Erhöhung der Ionenstärke ( $0,02 \text{ molL}^{-1}$ ) konnte jedoch erreicht werden, dass die MOA-AuNP bevorzugt an der Pt-Oberfläche adsorbieren. Bei  $\text{pH} \geq 5$  adsorbieren Hydroxid-Ionen auf der AuPd- und Pt-Oberfläche. Durch die Erhöhung der Ionenstärke werden Desorption- und Adsorptionsvorgänge der Hydroxid-Ionen auf den Metall-Oberflächen erhöht, so dass sich die negativ geladenen Carboxylgruppen bei pH = 9 unter Substitution der Hydroxid-Ionen an die reaktive Pt-Oberfläche binden.

Diese Adsorptionsuntersuchungen ermöglichen die Bindung der Janus-AuNP zusätzlich mittels des pH-Wertes der Pufferlösung zu steuern. Basierend auf diesen Ergebnissen kann die gezielte Orientierung des Janus-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden induziert werden. Letztendlich sollte die Immobilisierung der Janus-AuNP aus Phosphat-Pufferlösung mit pH = 5 die angestrebte gerichtete Orientierung bewirken, da neben der hohen Amin-Pt-Bindungsenergie auch die bevorzugte Adsorption der MOA-Moleküle an die AuPd-Elektrode genutzt wird.

### **Herstellung heterometallischer Nanoelektroden**

Die reproduzierbare Herstellung der heterometallischen Nanoelektrodenpaare mit einer Ausbeute von über 50 %, bestehend aus einer Platin- und einer AuPd-Elektrode mit Abständen von  $d = 13 \pm 2 \text{ nm}$ , wird durch die Kombination der Elektronenstrahl-lithographie und einer selbstausrichtenden Prozedur realisiert. Hierbei dient eine Aluminiumoxid-Schicht ( $\text{AlO}_x$ , 11 nm) auf der Platin-Elektrode (Pt, 13 nm) als Hartmaske. Der Abstand der heterometallischen Nanoelektroden hängt von der Dicke der Aluminiumoxid-Schicht ab. Die Verwendung eines Doppelschicht-Lacksystems ermöglicht eine bessere Kontrolle des Querschnitts und somit glattere Elektrodenumrisse.

### **Dielektrophorese**

Das molekularelektronische Bauelement wird durch die Immobilisierung eines Einzel-AuNPs zwischen den heterometallischen Nanoelektroden geformt. Die Immobilisierung wird mittels Dielektrophorese realisiert. Hierbei zeigten die Immobilisierungsversuche von MOA-AuNP (Ausbeute 30 %), redispersiert in Phosphat-Pufferlösung bei pH = 5, beim Anlegen einer Wechselspannung ( $U_{\sim} = 0,7 - 1 \text{ V}$ ,  $t = 6-10 \text{ s}$ ,  $f = 10 \text{ Hz}$ )

---

die gewünschte Immobilisierung von Einzelnanopartikeln. Die Immobilisierungsversuche mit MPA-AuNP, redispergiert in Hepes-Pufferlösung bei pH = 7, zeigten die besten Ergebnisse bei Anlegen einer Gleichspannung ( $U_{DC} = 0,7 - 1 \text{ V}$ ,  $t = 2 \text{ min}$ ). Die Janus-AuNP, redispergiert in Phosphat-Pufferlösung (pH = 5), zeigten die besten Immobilisierungsergebnisse beim Anlegen einer Gleichspannung ( $U_{DC} = 0,7 - 1 \text{ V}$ ,  $t = 2 \text{ min}$ ).

### **Oberflächenempfindliche Charakterisierung**

Die zusätzliche Charakterisierung der Molekül-AuNP-Elektroden-Anordnungen mittels oberflächenempfindlicher Methoden wurde genutzt, um die Funktionalität der Moleküle auch nach der Immobilisierung und Trocknung nachzuweisen. Hierfür wurden XPS-Messungen an den unterschiedlich funktionalisierten AuNP auf der Pt- und AuPd-Oberfläche durchgeführt und miteinander verglichen. Dabei konnte anhand des Kohlenstoffspektrums die Funktionalität der MOA- und MPA-Moleküle nachgewiesen werden. Darüber hinaus konnte beobachtet werden, dass die MPA-AuNP Ligandenhülle neben MPA-Molekülen auch Wassermoleküle und eine geringe Menge Chlor aufweist. Mittels Belegungs-Versuchen der funktionalisierten AuNP auf Pt- und AuPd-Oberflächen sowie dem Vergleich der XPS-Spektren der MOA- und Janus-AuNP konnte gezeigt werden, dass die MPA-Hemisphäre des Janus-AuNPs in Richtung Platin zeigt und die MOA-Seite des Janus-AuNPs von der Substratoberfläche abgewandt ist. Somit bestätigen neben den selektiven Adsorptionsuntersuchungen auch die XPS-Messungen, dass die gerichtete Orientierung der Janus-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden aufgrund der hohen Amin-Pt-Bindungsenergie zu erwarten ist.

### **Transporteigenschaften der funktionalisierten AuNP**

Im ersten Schritt wurden gemischt funktionalisierte AuNP mit einem aktiven Schaltermolekül Spiropyran und einem Ligandenmolekül MES, das zur Stabilisierung des AuNPs dient, verwendet und zwischen homometallischen AuPd-Elektrodenpaaren immobilisiert. Bei diesen Versuchen lag eine unkontrollierte Orientierung des gemischt funktionalisierten AuNPs zwischen den homometallischen Nanoelektroden vor. Jedoch wird angesichts der zufälligen asymmetrischen Anbindung, d. h. auf einer Seite des AuNPs liegt die Verbindung AuPd-Spiropyran und auf der gegenüberliegenden Seite die Verbindung AuPd-MES vor, eine asymmetrische Kennlinie erwartet. Aufgrund der unterschiedlichen HOMO/LUMOs der beiden Moleküle Donor- bzw. Akzeptorcharakter zeigt die AuPd-Spiropyran/AuNP/MES-AuPd-Anordnung eine

sehr deutliche Dioden-Charakteristik.

Da das Verhältnis der Spiropyran zu MES auf dem AuNP 1 zu 6 beträgt, konnten die Spiropyran-Moleküle nicht geschaltet werden. Jedoch konnte in den  $I(t)$ -Messungen eine reproduzierbare Änderungen der Leitfähigkeit mit Lichtbestrahlung beobachtet werden. Diese Änderung wurde auf diskrete Störstellen der AuNP zurückgeführt. Bei Bestrahlung mit Licht nahe der Plasmonenresonanz können diese gefüllt werden. Dadurch wurde die Summe der freien Ladungsträger gesteigert, so dass diese zum Ladungstransport beitragen konnten.

Ein weiteres Phänomen zeigte besonders die Analyse der  $I/U$ -Kennlinie der Spiropyran/ MES-AuNP-Bauelemente mit Transistorgeometrie für die Backgate-Spannung  $U_{Bg} = -2$  V. Hier konnte gezeigt werden, dass sich zeitabhängig (drei Wochen) die Form sowie die Intensität des Peaks der differentiellen Leitfähigkeit, der dem MES-Molekül zugeordnet wird, ändert. Somit könnte die Ursache für diese Peak-Änderung durch eine Konfigurationsänderung des MES-Moleküls erklärt werden, die durch Lichtbestrahlung oder Anlegen der Spannung verursacht wird.

Im nächsten Schritt sollte die Dioden-Charakteristik dadurch erzeugt werden, dass gezielte asymmetrische Kontakte, d. h. unterschiedliche Metall-Molekül-Bindungen, an den jeweiligen Elektroden vorliegen. Hierfür wurden nun unterschiedliche Metalle verwendet, so dass an den jeweiligen Metall-Molekül-Kontakten unterschiedliche Bindungsenergien und somit unterschiedliche Transmissionskoeffizienten vorliegen. Aufgrund der höheren Bindungsenergie zwischen Amin-Pt im Vergleich zu Amin-AuPd sollte die Richtung der Diode festgelegt werden. Die MPA-AuNP zwischen AuPd- und Pt-Elektroden zeigten jedoch entgegen der Erwartung keine asymmetrische Kennlinie. Mittels XPS-Messungen konnte nachgewiesen werden, dass einzelne  $H_2O$ -Moleküle an die MPA-Ligandenhülle über Wasserstoffbrückenbindungen gebunden sind, so dass an den Elektroden AuPd- $H_2O$ - und Pt- $H_2O$ -Kontakte vorliegen. Da die Bindungsenergie dieser beiden Kontakte (AuPd- $H_2O$  und Pt- $H_2O$ ) ungefähr gleich ist, kann die Abwesenheit der asymmetrischen Kennlinie erklärt werden.

Im letzten Schritt wurde die gerichtete Immobilisierung an bifunktionalisierten Janus-AuNP untersucht. Dabei soll die gerichtete Orientierung des bifunktionalisierten Janus-AuNPs mittels unterschiedlicher Ankergruppen an die heterometallischen Nanoelektroden erreicht werden. Die Dioden-Charakteristik sollte durch die unterschiedlichen Transmissionskoeffizienten der Molekül-Metall-Kontakte und die deutlich verschiedenen HOMO/LUMOs der Moleküle auf beiden Hemisphären der Janus-AuNP erzeugt werden. Für die Janus-AuNP wurden als Isolator-Molekül MOA und als Leiter-Molekül MPA ausgewählt. Die Elektrodenpaare bestehen aus den

---

Materialien Pt und AuPd. Durch die Pt-MPA-AuNP-MOA-AuPd-Anordnung soll ein nanofunktionales Bauelement mit gerichteter Dioden-Charakteristik realisiert werden. Als Referenzmessungen wurden zusätzlich monofunktionalisierte MOA-AuNP zwischen den Pt-AuPd-Elektroden betrachtet.

Die Ladungstransporteigenschaften dieser Anordnungen wurden systematisch charakterisiert. Dabei wurden zyklische Strom-/Spannungs-Kennlinien ( $I/U$ ) gemessen und mithilfe der theoretischen Analyse-Methoden (Simmons-Modells und Landauer-Formel) die molekularen Eigenschaften dieser Anordnungen nachgewiesen. Die gerichtete Orientierung des Janus-AuNPs zwischen den heterometallischen Nanoelektroden wurde sowohl durch das asymmetrische Verhalten der  $I/U$ -Kennlinie als auch durch die TVS-Auftragung untermauert. Die Minima in den TVS-Auftragungen wiesen auf einen Tunnelprozess hin. Die Charakterisierung der Janus-AuNP-Anordnungen unter Helium-Atmosphäre oder Vakuum zeigten thermisch aktivierte Prozesse.

Daher wurden zusätzlich temperaturabhängige Messungen an den Janus-AuNP zwischen heterometallische Nanoelektroden durchgeführt. Die unterschiedlichen Transportmechanismen in den unterschiedlichen Temperaturbereichen wurden für die Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen bestimmt. Auch aus diesen  $I/U$ -Kurven, in Abhängigkeit der Temperatur, konnte eindrucksvoll die Asymmetrie nachgewiesen werden. Die bereits in XPS-Messungen beobachtete Wasser-MPA-Ligandenhülle konnte auch in der temperaturabhängigen Messung beobachtet werden, die zusätzlich die gerichtete Immobilisierung bestätigt.

#### Fazit:

Die Spiropyran-MES-Moleküle in der AuPd-Molekül/AuNP/Molekül-AuPd-Anordnung zeigten besonders ihre Eignung als Dioden-Bauelement in einem CMOS kompatiblen System. Jedoch handelt es sich hierbei um gemischt funktionalisierte AuNP. Daher ist die kontrollierte Orientierung zwischen den Nanoelektroden nicht gegeben.

Die Untersuchungen der monofunktionalisierten MPA-Moleküle in der Pt-Molekül/AuNP/Molekül-AuPd-Anordnung zeigten aufgrund der Wassermoleküle in der MPA-Ligandenhülle nicht die erwartete Asymmetrie in der  $I/U$ -Kennlinie.

Die  $I/U$ -Kennlinien der Janus-AuNP in der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung zeigten ein asymmetrisches Verhalten. Zusätzlich zeigte dieses asymmetrische Verhalten nahezu reproduzierbar eine gerichtete Orientierung (> 80 %). Diese gerichtete Asymmetrie kann für zukünftige Dioden-Bauelemente genutzt werden. Hierfür sollten weiterhin Janus-AuNP verwendet werden, bei denen jede Hemisphäre des AuNPs mit einem unterschiedlichen Molekül versehen ist. Die Endgruppen sollten

so gewählt sein, dass mittels der Bindungsenergie die gerichtete Immobilisierung ermöglicht wird. Um jedoch eine tatsächliche Dioden-Charakteristik in der  $I/U$ -Kennlinie zu beobachten, sollten die Moleküle so gewählt sein, dass zwischen der Kathode (Pt) und dem AuNP ein Akzeptor-Molekül und zwischen der Anode (AuPd) und dem AuNP ein Donator-Molekül positioniert ist.

---

# Abbildungsverzeichnis

1.1. Schalten des Moleküls von Dihydraoazulene zu Vinylheptafulvene bei Bestrahlung von Licht. Durch Einspeisung von Wärme kann das Molekül in den Ursprungszustand zurückgeschaltet werden. Abbildung entnommen aus [17]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2011.	5
2.1. Drei Beispiele für Leiter-Moleküle: a) Polyene, b) Polythiophene, c) Polyphenylenethynylene. [6].	10
2.2. Beispiele für Isolator-Moleküle: Alkane und Methylen. [6].	11
2.3. Beispiele für ein Dioden-Molekül (in Anlehnung an Abbildung aus [4]). Mit freundlicher Genehmigung der Elsevier B. V., Copyright 1974.	12
2.4. Beispiele für ein Schalter-Molekül.	13
2.5. a) Schematische Darstellung eines MOA-Moleküls zwischen der linken Pt-Elektrode und der rechten AuPd-Elektrode. b) Energiediagramm der in a) aufgeführten Darstellung bei $U = 0$ V beidseitig geerdet. c) Energiediagramm bei Anlegen einer Spannung $U > 0$ V.	17
3.1. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [52]. Mit freundlicher Genehmigung der IOP Publishing, Copyright 2012.	25
3.2. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus Abbildung [55]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2008.	26
3.3. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [67]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2012.	27
3.4. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [73]. Mit freundlicher Genehmigung der Elsevier B.V., Copyright 2010.	28
3.5. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [80]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2007.	29

3.6. Schemaskizze des molekularen selbstorganisierenden Herstellungsverfahrens. Entnommen aus [85]. Mit freundlicher Genehmigung der IOP Publishing, Copyright 2011. . . . .	31
3.7. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [93]. Mit freundlicher Genehmigung der Royal Society of Chemistry, Copyright 2012. . . . .	32
3.8. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [102]. Mit freundlicher Genehmigung der Nature Publishing Group, Copyright 2005. . . . .	35
3.9. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [124]. Mit freundlicher Genehmigung vom WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Copyright 2005. . . . .	35
3.10. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [133]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2004. . . . .	36
3.11. Erläuterung siehe Text. Entnommen aus [76]. Mit freundlicher Genehmigung von AIP Publishing LLC, Copyright 2010. . . . .	37
4.1. Synthese der MPA-AuNP, gekennzeichnet durch die blaue Hülle um die gelbe Kugel. Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	45
4.2. Synthese der MOA-AuNP, gekennzeichnet durch die rote Hülle um die gelbe Kugel. . . . .	46
4.3. Synthese der (MOA/MPA) Janus-AuNP. Eingereicht im Journal of Physical Chemistry C. . . . .	47
4.4. Links: Schemazeichnung des Aufbaus der für Adsorptionsuntersuchungen verwendeten Substrate; rechts: REM-Bild der Substrate. In Anlehnung an [23]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	52
4.5. REM-Bilder der MOA-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. . . . .	56
4.6. a) Graphische Darstellung der in Tabelle 4.4 zusammengefassten Daten. Gold-Peak der funktionalisierten AuNP vs. Belegung (in %) auf der Pt-Oberfläche. b) Au-Einzelspektrum für die drei unterschiedlich funktionalisierten AuNP auf der Pt-Oberfläche. Eingereicht in Journal of Physical Chemistry C. . . . .	59
4.7. XP-Spektrum, C 1s (Shirley untergrundkorrigiert) von a) der reinen Pt-Oberfläche, die als Referenz dient. b) MPA-AuNP c) MOA-AuNP und d) Janus-AuNP immobilisiert auf einer Pt-Oberfläche. Eingereicht in Journal of Physical Chemistry C. . . . .	61
4.8. Detaillierte Schemaskizze der Ligandenhülle, die zusätzlich Wasser-Moleküle und einzelnen Chloridionen beinhalten. Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	63

4.9. XP-Spektrum, O 1s (Shirley untergrundkorrigiert) von a) der reinen Pt-Oberfläche, die als Referenz dient. b) MPA-AuNP c) MOA-AuNP und d) Janus-AuNP immobilisiert auf einer Pt-Oberfläche. . . . . 64

5.1. a) Aufbau der  $6 \times 6 \text{ mm}^2$  Si/SiO<sub>2</sub>-Probe; b) Vergrößerungsbereich zeigt einen der neun heterometallischen Nanoelektrodenlücken-Bereiche, welcher zwischen der zentralen Pt-Elektrode und den sechs äußeren AuPd-Elektroden geformt wird (Kontaktpadgröße:  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ ; AuPd); c) REM-Bild zeigt den inneren Teil mit den sechs heterometallischen Nanoelektrodenlücken. Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . . 68

5.2. Illustration der Prozessschritte, die für das Schreiben der Nanoelektroden durch EBL verwendet werden, mit: SiO<sub>2</sub> (300 nm; grau), PMGI (45 nm, blau), PMMA 950K (25 nm, gelb), Platin (13 nm, violett). Entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . . 69

5.3. a) Schema des Selbstanordnungsschrittes unter Verwendung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht als Hartmaske, um eine Lücke zwischen der zentralen Pt-Elektrode und den äußeren AuPd-Elektrode zu bilden. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. b) Heterometallische Nanoelektroden nach Entfernung der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. . . . . 70

5.4. Die Abbildung zeigt den Chip mit den darauf befindlichen heterometallischen Nanoelektroden, welcher mit dem Chip-Carrier über die Bonding-Drähte (feine schwarze Linien) verbunden ist. . . . . 71

5.5. Anlegen einer Gleichspannung ohne erfolgreiche Immobilisierung der MPA-AuNP. . . . . 74

5.6. Anlegen einer Gleichspannung mit erfolgreicher Immobilisierung der AuNP. a) Anlegen einer Spannung von 1 V. b) Unregelmäßigkeiten in der dazugehörigen *I*-Kurve bei konstanter Spannung von 1 V. c) Dazugehöriges REM-Bild, das die Immobilisierung der AuNP bestätigt. . . . . 75

5.7. *I*-Kurve für elektrische Detektion der Nanopartikel (Entnommen aus [151]). Mit freundlicher Genehmigung der Japan Society of Applied Physics, Copyright 2005. . . . . 76

5.8. 1. Faraday-Käfig, 2. Dämpfungssystem, 3. Cryostat, 4. Optischer Aufbau, 5. Umschaltbox. . . . . 77

5.9. Chip-Carrier wird an den Cryostatenaufsatz angeschlossen. . . . . 78

5.10. Umschaltbox zur Vermeidung der Zerstörung der Nanoelektrodenanordnungen. 79

5.11. Systemkonfiguration für temperaturabhängige Messungen, in Anlehnung an das Datenblatt von Oxford Instruments. . . . .	79
5.12. Optischer Aufbau: Quellen: Quecksilberdampfampe, Halogenlampe (QTH); Monochromatoren: MS257, AP150; Verschlussaufbau (M-76994); Strahlteiler; Faserbündel; Silicondetektorkopf. . . . .	81
6.1. a) Übergang von Spiropyran zu MC-Form aufgrund des photoisomeren Prozesses. (Vgl. [52]). b) MES-Moleküle: Links: Trans-Konfiguration; Rechts: Cis-Konfiguration. . . . .	85
6.2. Die unterschiedlichen Farben stehen für unterschiedliche Backgate-Spannungen: schwarz: $U_{Bg} = 1\text{ V}$ , grün: $U_{Bg} = 0\text{ V}$ , rot $U_{Bg} = -1\text{ V}$ , blau $U_{Bg} = -2\text{ V}$ . a) $I/U$ -Kurven für unterschiedliche Backgate-Spannungen. b) Differentielle Leitfähigkeit des Spiropyran für unterschiedliche Backgate-Spannungen. Die Peaks charakterisieren das HOMO des Spiropyrans. c) Differentielle Leitfähigkeit in einem kleineren Intensitätsbereich. Die Peaks charakterisieren das HOMO des MES-Moleküls. . . . .	88
6.3. Ein- und Ausschalten des Lichtes bei unterschiedlichen Backgate-Spannungen $U_{Bg}$ , Wellenlängen $\lambda$ und $U_{SD}$ -Spannungen. . . . .	90
6.4. Backgate-Spannung $U_{Bg} = -1\text{ V}$ und $-2\text{ V}$ . Während bei $-1\text{ V}$ keine Veränderung der Leitfähigkeitsform stattfindet, ist eine deutliche Änderung der Leitfähigkeitsform bei der Backgate-Spannung $U_{Bg} = -2\text{ V}$ erkennbar. a) Differenzielle Leitfähigkeit für die Backgate-Spannung $U_{Bg} = -1\text{ V}$ . b) Differenzielle Leitfähigkeit in einem kleineren Intensitätsbereich für die Backgate-Spannung $U_{Bg} = -1\text{ V}$ . c) Differenzielle Leitfähigkeit für die Backgate-Spannung $U_{Bg} = -2\text{ V}$ . Nach drei Wochen ist eine deutliche Formänderung der Peaks sichtbar. . . .	92
6.5. Skizze der „Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd“-Anordnung mit den Transmissionskoeffizienten zwischen den molekularen Endgruppen und dem Metall ( $T$ ), der Abklingkonstante von Phenyl ( $\beta_{phen}$ ) und der Moleküllänge von MPA ( $d_{MPA}$ ). Abbildung entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	93
6.6. Repräsentative Messungen für MPA-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 5 - 30 nS (Kategorie A). a) $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. Abbildung entnommen aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	95

6.7. Repräsentative Messungen für MPA-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 0,1 pS -2 nS (Kategorie B). a) $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Normalisierte differenzierte Leitfähigkeit, bestimmt aus den $I/U$ -Daten. c) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). d) REM-Bild. Abbildung aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	96
6.8. UV-VIS-Spektren unterschiedlicher Mengen MPA-AuNP in Lösung (dunkelblau: 5 $\mu$ l, grün: 10 $\mu$ l, hellblau: 50 $\mu$ l) sowie UV-VIS-Spektrum des Überschusses der MPA-Lösung. . . . .	101
6.9. Skizze eines AuNPs mit Radius $r_{NP} = 7,6$ nm. Der rötliche Bereich kennzeichnet den Bereich der Kalotte mit $A_{Kalotte} = 2\pi r_{NP} h$ . . . . .	101
6.10. Schemaskizze der „Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd“-Anordnung mit den Transmissionskoeffizienten zwischen den molekularen Endgruppen und dem Metall ( $T$ ), der Abklingkonstante der Alkane ( $\beta_{alk}$ ) und der Carboxylgruppe ( $\beta_{COO}$ ) und der Länge der Alkane ( $d_{alk}$ ) und der Carboxylgruppe ( $d_{COO}$ ). . .	104
6.11. Repräsentative Messungen für MOA-AuNP aus Hepes-Pufferlösung. a) $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach dem Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. . . . .	105
6.12. Repräsentative Messungen für MOA-AuNP aus Phosphat-Pufferlösung. a) $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach dem Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. Eingereicht in Journal of Physical Chemistry C. . . . .	106
6.13. Schemaskizze der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung mit den Transmissionskoeffizienten zwischen den molekularen Endgruppen und dem Metall ( $T$ ), der Abklingkonstanten ( $\beta$ ) und der Moleküllänge ( $d$ ). . . . .	109
6.14. Auflistung der experimentell gewonnenen Leitfähigkeiten der Pt-MPA/ AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen. Eingereicht im Journal of Physical Chemistry C. . . . .	109
6.15. Die Leitfähigkeit der 37 Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen ist in Form eines Histogramms dargestellt. Die drei unterschiedlichen Farben kennzeichnen die Kategorien A,B und C (siehe Text). Die schraffierten Bereiche der Säulen charakterisieren Janus-AuNP zwischen den Pt-AuPd-Elektroden, die zu asymmetrischen $I/U$ -Kurven führen. a) Histogramm der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen aus der Phosphat-Pufferlösung; b) Histogramm der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnungen aus der Hepes-Pufferlösung. . . . .	112
6.16. Repräsentative $I/U$ -Kurve für Janus-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich kleiner 0,04 nS (Kategorie A). . . . .	113

6.17. Repräsentative Messungen für Janus-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 0,04 - 1 nS (Kategorie B). a) $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). . . . .	113
6.18. Repräsentative Messungen für Janus-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich größer 1 nS (Kategorie C). a) $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. . . . .	114
6.19. Die obere schematische Darstellung zeigt das Energiediagramm der Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd-Anordnung bei $U = 0$ V. Die unteren Abbildungen zeigen die Verschiebung der Energie beim Anlegen einer Spannung $U < 0$ V und $U > 0$ V. Eingereicht in Journal of Physical Chemistry C. . . . .	116
6.20. Die Abbildung zeigt 82 zyklische $I/U$ -Kurven der Janus-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden. Bei den Spannungen +0,6 eV und -0,7 eV erscheint nur in dem ersten $I/U$ -Zyklus ein erhöhter Stromfluss. . . . .	118
6.21. Repräsentative Messungen für Janus-AuNP der Kategorie C. a) $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). . . . .	120
6.22. Oben: $I/U$ -Kurven mit sinkender Temperatur. Mit sinkender Temperatur ändert sich die Form und Leitfähigkeit der $I/U$ -Kurven im positiven und negativen Spannungsbereich unterschiedlich. Unten: Vergrößerter Ausschnitt der oberen Abbildung im Temperaturbereich 165 bis 14 K. . . . .	121
6.23. Die Abbildung zeigt die Temperaturabhängigkeit des Stroms im Temperaturbereich 290-8 K. Die innere Abbildung ist eine Vergrößerung des Temperaturbereiches 290-71 K. Durch diese $\ln(I)$ vs. $1000/T$ -Auftragung für die Spannungen -1,45 V und +1,45 V können anhand der Steigung die unterschiedlichen physikalischen Transportmechanismen in den unterschiedlichen Temperaturbereichen identifiziert werden. Dabei beschreiben + n - und - n + den Verlauf der $I/U$ -Kurve von +1,5 V nach -1,5 V und -1,5 V nach +1,5 V. . . . .	123
6.24. a) $I/U$ -Kurve bei $8\text{ K} < T < 14\text{ K}$ . b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS) der gemittelten schwarzen Kurve. . . . .	126
6.25. $\ln(I)$ vs. $1/T$ -Auftragung: Die roten Zahlen und Ziffern kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen die unterschiedlichen Transportmechanismen auftreten. a) Arrhenius-Auftragung für die Spannung -1,45 V. b) Arrhenius-Auftragung für die Spannung +1,45 V. . . . .	128
6.26. $\ln(IT^{0.5})$ vs. $1/T$ -Auftragung: Die roten Zahlen und Ziffern kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen die unterschiedlichen Transportmechanismen auftreten. a) Superaustausch-Kopplung für die Spannung -1,45 V. b) Superaustausch-Kopplung für die Spannung +1,45 V. . . . .	129

6.27.  $\ln(IT^{0.5})$  vs.  $1/T$ -Auftragung: Die roten Zahlen und Ziffern kennzeichnen die Temperaturbereiche, in denen die unterschiedlichen Transportmechanismen auftreten, jedoch für kleine Temperaturen. a) Superaustausch-Kopplung für die Spannung -1,45 V. b) Superaustausch-Kopplung für die Spannung +1,45 V. 130

A.1. Zusätzliche repräsentative Messungen für MPA-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 0,1 pS -2 nS (Kategorie B). a)  $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. . . . . XLII

A.2. Zusätzliche repräsentative Messungen eines einzelnen MOA-AuNPs aus Phosphat-Pufferlösung. a)  $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. XLIII

A.3. Zusätzliche repräsentative Messungen für MOA-AuNP aus Phosphat-Pufferlösung. a)  $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild. . . XLIV

A.4.  $I/U$ -Kurve für den Leitfähigkeitsbereich (Kategorie A) mit dazugehörigem REM-Bild. . . . . XLV

A.5. a) Mehrere  $I/U$ -Zyklen für den Leitfähigkeitsbereich (Kategorie B). b) Die schwarze Kurve steht für die Mittelung über die gesamten  $I/U$ -Zyklen. Die rote Kurve ist die gemittelte Kurve über die schwarze Kurve. . . . . XLV

A.6. a) Mehrere  $I/U$ -Zyklen für den Leitfähigkeitsbereich (Kategorie B). b) Die schwarze Kurve steht für die Mittelung über die gesamten  $I/U$ -Zyklen. Die rote Kurve ist die gemittelte Kurve über die schwarze Kurve. . . . . XLVI



---

# Tabellenverzeichnis

3.1. Beispiele für die verschiedenen Herstellungsverfahren der metallischen Nanoelektroden der unterschiedlichen Referenzen. . . . .	41
4.1. REM-Bilder der MPA-AuNP, AOT-AuNP, MOA-AuNP und Janus-AuNP aus ultrareinem Wasser bei pH = 5,5 mit den dazugehörigen Durchmessern. . . . .	48
4.2. Plasmonenresonanz $\lambda_{max}$ und ihre Halbwertsbreite (FWHM), hydrodynamischer Durchmesser $D_h$ und $\zeta$ -Potential der MPA-, AOT-, MOA- und Janus-AuNP in HEPES-Pufferlösungen. Entnommen aus [22, 23]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013 und American Chemical Society, Copyright 2014. . . . .	49
4.3. Ergebnisse der pH-abhängigen Absorptionsuntersuchungen der MOA- und AOT-AuNP auf Pt- und AuPd-Substratoberflächen. Dabei charakterisieren $I$ die Ionenstärke, $\kappa^{-1}$ den Debye-Radius, $\Gamma_{AuPd,Pt}$ die Partikeldichte und $S$ (Pt:AuPd) die Selektivität. Entnommen aus [23]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	55
4.4. Belegung der funktionalisierten AuNP auf dem Pt- bzw. AuPd-Substrat, angegeben in Prozent der Substratoberfläche, Intensität des Pt 4f und Au 4f Signals bezogen auf das gesamte XP-Spektrum, ebenfalls angegeben in Prozent. . . . .	58
4.5. Zusammenfassung aller Kohlenstoff-Peaks mit jeweiliger Peak-Zuordnung. . . . .	62
4.6. Zusammenfassung aller Sauerstoff-Peaks mit jeweiliger Peak-Zuordnung. . . . .	63
6.1. Experimentelle und berechnete Transportparameter der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen für Kategorie A und B. Abbildung aus [22]. Mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society, Copyright 2013. . . . .	97
6.2. Liste der Versuche, Janus-AuNP zwischen heterometallischen Nanoelektroden zu immobilisieren. Von 270 Versuchen sind 37 erfolgreich gewesen. . . . .	108

## Tabellenverzeichnis

---

6.3. Unterschiedliche Temperaturbereiche für Spannungen $U = -1,45\text{ V}$ und $U = +1,45\text{ V}$ . Genauere Beschreibung siehe Text. . . . .	131
A.1. Beispiele für die verschiedenen Herstellungsverfahren der metallischen Nanelektroden der unterschiedlichen Referenzen. . . . .	XLI

---

## Literaturverzeichnis

- [1] *The International Technology Roadmap for Semiconductors*. <http://www.itrs.net/reports.html>. – 2007 Edition 1
- [2] *The International Technology Roadmap for Semiconductors*. <http://www.itrs.net/reports.html>. – 2013 Edition 1
- [3] AL., E. H.: 2013 EUV Lithography Symposium, Toyama, Japan, 2013 1
- [4] AVIRAM, Arieh ; RATNER, Mark A.: Molecular rectifiers. In: *Chemical Physics Letters* 29 (1974), Nr. 2, 277 - 283. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85031-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85031-1). – DOI 10.1016/0009-2614(74)85031-1. – ISSN 0009-2614 2, 11, 12, I
- [5] M. METZGER, Robert: The unimolecular rectifier: unimolecular electronic devices are coming ... In: *J. Mater. Chem.* 9 (1999), Nr. 9, 2027–2036. <http://dx.doi.org/10.1039/A902863C>. – ISSN 0959-9428 2, 12
- [6] WASER, R.: *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012 2, 10, 11, 13, I
- [7] AKKERMAN, Hylke B. ; BOER, Bert de: Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), Nr. 1, 013001. <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=1/a=013001> 2, 15, 107, 110
- [8] TERNES, Markus ; GONZÁLEZ, César ; LUTZ, Christopher P. ; HAPALA, Prokop ; GIESSIBL, Franz J. ; JELÍNEK, Pavel ; HEINRICH, Andreas J.: Interplay of Conductance, Force, and Structural Change in Metallic Point Contacts. In: *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011), Jan, 016802. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.016802>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.106.016802 3

- [9] JELINEK, Pavel ; ONDRACEK, Martin ; FLORES, Fernando: Relation between the chemical force and the tunnelling current in atomic point contacts: a simple model. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 24 (2012), Nr. 8, 084001. <http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=8/a=084001> 3
- [10] WAGNER, C. ; FOURNIER, N. ; TAUTZ, E. S. ; TEMIROV, R.: Measurement of the Binding Energies of the Organic-Metal Perylene-Teracarboxylic-Dianhydride/Au(111) Bonds by Molecular Manipulation Using an Atomic Force Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012), Aug, 076102. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.076102>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.109.076102 3
- [11] ARADHYA, Sriharsha V. ; FREI, Michael ; HYBERTSEN, Mark S. ; VENKATARAMAN, L.: Van der Waals interactions at metal/organic interfaces at the single-molecule level. In: *Nat Mater* 11 (2012), Oktober, Nr. 10, 872–876. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat3403>. – ISSN 1476–1122 3
- [12] BORGIA, Alessandro ; WILLIAMS, Philip M. ; CLARKE, Jane: Single-Molecule Studies of Protein Folding. In: *Annual Review of Biochemistry* 77 (2008), Nr. 1, 101–125. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.060706.093102>. – DOI 10.1146/annurev.biochem.77.060706.093102. – PMID: 18412537 3
- [13] FRANCO, Ignacio ; GEORGE, Christopher B. ; SOLOMON, Gemma C. ; SCHATZ, George C. ; RATNER, Mark A.: Mechanically Activated Molecular Switch through Single-Molecule Pulling. In: *Journal of the American Chemical Society* 133 (2011), Nr. 7, 2242–2249. <http://dx.doi.org/10.1021/ja1095396>. – DOI 10.1021/ja1095396 4
- [14] ARADHYA, Sriharsha V. ; VENKATARAMAN, Latha: Single-molecule junctions beyond electronic transport. In: *Nat Nano* 8 (2013), Juni, Nr. 6, 399–410. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2013.91>. – ISSN 1748–3387 4, 6
- [15] WARD, Daniel R. ; HALAS, Naomi J. ; CISZEK, Jacob W. ; TOUR, James M. ; WU, Yanpeng ; NORDLANDER, Peter ; NATELSON, Douglas: Simultaneous Measurements of Electronic Conduction and Raman Response in Molecular Junctions. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 3, 919–924. <http://dx.doi.org/10.1021/nl073346h>. – DOI 10.1021/nl073346h. – PMID: 18237152 4
- [16] WARD, Daniel R. ; CORLEY, David A. ; TOUR, James M. ; NATELSON, Douglas: Vibrational and electronic heating in nanoscale junctions. In: *Nat Nano* 6

- (2011), Januar, Nr. 1, 33–38. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2010.240>. – ISSN 1748–3387 4
- [17] LARA-AVILA, Samuel ; DANILOV, Andrey V. ; KUBATKIN, Sergey E. ; BROMAN, Søren L. ; PARKER, Christian R. ; NIELSEN, Mogens B.: Light-Triggered Conductance Switching in Single-Molecule Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Junctions. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), Nr. 37, 18372–18377. <http://dx.doi.org/10.1021/jp205638b>. – DOI 10.1021/jp205638b 4, 5, I
- [18] DUBI, Yonatan ; DI VENTRA, Massimiliano: Colloquium: Heat flow and thermoelectricity in atomic and molecular junctions. In: *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011), Mar, 131–155. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.83.131>. – DOI 10.1103/RevModPhys.83.131 6
- [19] LUDOPH, B. ; RUITENBEEK, J. M. v.: Thermopower of atomic-size metallic contacts. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), May, 12290–12293. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.59.12290>. – DOI 10.1103/PhysRevB.59.12290 6
- [20] REDDY, Pramod ; JANG, Sung-Yeon ; SEGALMAN, Rachel A. ; MAJUMDAR, Arun: Thermoelectricity in Molecular Junctions. In: *Science* 315 (2007), Nr. 5818, 1568–1571. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1137149>. – DOI 10.1126/science.1137149 6
- [21] BOGANI, Lapo ; WERNSDORFER, Wolfgang: Molecular spintronics using single-molecule magnets. In: *Nat Mater* 7 (2008), März, Nr. 3, 179–186. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2133>. – ISSN 1476–1122 6, 34
- [22] BABAJANI, Ninet ; KOWALZIK, Peter ; WASER, Rainer ; HOMBERGER, Melanie ; KAULEN, Corinna ; SIMON, Ulrich ; KARTHÄUSER, Silvia: Electrical Characterization of 4-Mercaptophenylamine-Capped Nanoparticles in a Heterometallic Nanoelectrode Gap. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117 (2013), Nr. 42, 22002–22009. <http://dx.doi.org/10.1021/jp405990y>. – DOI 10.1021/jp405990y 6, 43, 44, 45, 49, 63, 68, 69, 83, 93, 95, 96, 97, II, III, IV, V, IX
- [23] C.KAULEN ; HOMBERGER, M. ; BOURONE, S. ; BABAJANI, N. ; KARHÄUSER, S. ; BESMEHN, A. ; SIMON, U.: Differential Adsorption of Gold Nanoparticles to Gold/Palladium and Platinum Surfaces. In: *Langmuir* (2014) 6, 43, 44, 45, 47, 49, 52, 55, II, IX

- [24] KUHN, Richard: Über die Synthese höherer Polyene. In: *Angewandte Chemie* 50 (1937), Nr. 34, 703–708. <http://dx.doi.org/10.1002/ange.19370503402>. – DOI 10.1002/ange.19370503402. – ISSN 1521–3757 10
- [25] KERN, Von W. ; SEIBEL, M. ; WIRTH, H. O.: Ueber die Synthese methylsubstituierter P-Oligopenylene. 5. Mitteilung. In: *Die Makromolekulare Chemie* 29 (1959), Nr. 1, 164–189. <http://dx.doi.org/10.1002/macp.1959.020290115>. – DOI 10.1002/macp.1959.020290115. – ISSN 0025–116X 10
- [26] STEINKOPF, Wilhelm ; LEITSMANN, Reinhard ; HOFMANN, Karl H.: Studien in der Thiophenreihe. LVII. Ueber  $\alpha$ -Polythienyle. In: *Justus Liebigs Annalen der Chemie* 546 (1941), Nr. 1-2, 180–199. <http://dx.doi.org/10.1002/jlac.19415460112>. – DOI 10.1002/jlac.19415460112. – ISSN 1099–0690 10
- [27] DREFAHL, Guenther ; PLOETNER, Gerhard: Untersuchungen über Stilbene, XVIII. Polyphenyl-polyene. In: *Chemische Berichte* 91 (1958), Nr. 6, 1274–1280. <http://dx.doi.org/10.1002/cber.19580910623>. – DOI 10.1002/cber.19580910623. – ISSN 1099–0682 10
- [28] WANG, Wenyong ; LEE, Takhee ; REED, M. A.: Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. In: *Phys. Rev. B* 68 (2003), S. 035416 11
- [29] YASUDA, Satoshi ; NAKAMURA, Tohru ; MATSUMOTO, Mutsuyoshi ; SHIGEKAWA, Hidemi: Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification. In: *Journal of the American Chemical Society* 125 (2003), Nr. 52, 16430-16433. <http://dx.doi.org/10.1021/ja038233o>. – DOI 10.1021/ja038233o 13
- [30] MATIVETSKY, Jeffrey M. ; PACE, Giuseppina ; ELBING, Mark ; RAMPI, Maria A. ; MAYOR, Marcel ; SAMORÌ, Paolo: Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal-Molecule-Metal Junctions. In: *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008), Nr. 29, 9192-9193. <http://dx.doi.org/10.1021/ja8018093>. – DOI 10.1021/ja8018093. – PMID: 18576645 13
- [31] TARAZONA-VASQUEZ, Francisco ; BALBUENA, Perla B.: Complexation of the Lowest Generation Poly(amidoamine)-NH<sub>2</sub> Dendrimers with Metal Ions, Metal Atoms, and Cu(II) Hydrates: An ab Initio Study. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004), Nr. 41, 15992-16001. <http://dx.doi.org/10.1021/jp049324q>. – DOI 10.1021/jp049324q 13, 59, 102

- [32] KARTHÄUSER, Silvia: Control of molecule-based transport for future molecular devices. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011), Nr. 1, 013001. <http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=1/a=013001> 14, 16, 18, 95, 97, 98, 99, 102, 105, 107, 108, 110, 115
- [33] SIMMONS, John G.: Electric Tunnel Effect between Dissimilar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 9, 2581-2590. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1729774>. – DOI 10.1063/1.1729774 16, 17, 94, 95, 105
- [34] SONG, Hyunwook ; KIM, Youngsang ; JANG, Yun H. ; JEONG, Heejun ; REED, Mark A. ; LEE, Takhee: Observation of molecular orbital gating. In: *Nature* 462 (2009), Dezember, Nr. 7276, 1039–1043. <http://dx.doi.org/10.1038/nature08639>. – ISSN 0028–0836 86, 124
- [35] BEEBE, Jeremy M. ; KIM, BongSoo ; GADZUK, J. W. ; DANIEL FRISBIE, C. ; KUSHMERICK, James G.: Transition from Direct Tunneling to Field Emission in Metal-Molecule-Metal Junctions. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), Jul, 026801. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.026801>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.97.026801 17, 94, 105
- [36] IMRY, Yoseph ; LANDAUER, Rolf: Conductance viewed as transmission. In: *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999), Mar, S306–S312. <http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.71.S306>. – DOI 10.1103/RevModPhys.71.S306 18, 97, 107, 110
- [37] SALOMON, A. ; CAHEN, D. ; LINDSAY, S. ; TOMFOHR, J. ; ENGELKES, V.B. ; FRISBIE, C.D.: Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. In: *Advanced Materials* 15 (2003), Nr. 22, 1881–1890. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200306091>. – DOI 10.1002/adma.200306091. – ISSN 1521–4095 18, 97, 107, 110
- [38] HUISMAN, Everardus H. ; GUÉDON, Constant M. ; WEES, Bart J. ; MOLEN, Sense J. d.: Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 11, 3909–3913. <http://dx.doi.org/10.1021/nl9021094>. – DOI 10.1021/nl9021094. – PMID: 19685928 18
- [39] SCHÖN, G. ; SIMON, U.: A fascinating new field in colloid science: small ligand-stabilized metal clusters and possible application in microelectronics. In: *Colloid and Polymer Science* 273 (1995), Nr. 2, 101–117. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00654007>. – DOI 10.1007/BF00654007. – ISSN 0303–402X 19

- [40] WASSHUBER, Christoph: *Computational Single-Electronics*. Springer Wien NewYork, 2001 19
- [41] HANNA, A. E. ; TINKHAM, M.: Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), Sep, Nr. 11, S. 5919–5922 20
- [42] REMACLE, F. ; BEVERLY, K. C. ; HEATH, J. R. ; LEVINE, R. D.: Conductivity of 2-D Ag Quantum Dot Arrays: Computational Study of the Role of Size and Packing Disorder at Low Temperatures. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002), Nr. 16, 4116–4126. <http://dx.doi.org/10.1021/jp013937a>. – DOI 10.1021/jp013937a 20
- [43] SHIROTA, Yasuhiko ; KAGEYAMA, Hiroshi: Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. In: *Chemical Reviews* 107 (2007), Nr. 4, 953–1010. <http://dx.doi.org/10.1021/cr050143+>. – DOI 10.1021/cr050143+ 20
- [44] KORNYSHEV, Alexei A. ; KUZNETSOV, Alexander M. ; ULSTRUP, Jens: In situ superexchange electron transfer through a single molecule: A rectifying effect. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 103 (2006), Nr. 18, 6799–6804. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0511188103>. – DOI 10.1073/pnas.0511188103 20
- [45] BERLIN, Yuri A. ; HUTCHISON, Geoffrey R. ; REMPALA, Pawel ; RATNER, Mark A. ; MICHL, Josef: Charge Hopping in Molecular Wires as a Sequence of Electron-Transfer Reactions. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003), Nr. 19, 3970–3980. <http://dx.doi.org/10.1021/jp034225i>. – DOI 10.1021/jp034225i 21
- [46] WEISS, Emily A. ; TAUBER, Michael J. ; KELLEY, Richard F. ; AHRENS, Michael J. ; RATNER, Mark A. ; WASIELEWSKI, Michael R.: Conformationally Gated Switching between Superexchange and Hopping within Oligo-p-phenylene-Based Molecular Wires. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 33, 11842–11850. <http://dx.doi.org/10.1021/ja052901j>. – DOI 10.1021/ja052901j 20
- [47] WUELFING, W. P. ; GREEN, Stephen J. ; PIETRON, Jeremy J. ; CLIFFEL, David E. ; MURRAY, Royce W.: Electronic Conductivity of Solid-State, Mixed-Valent, Monolayer-Protected Au Clusters. In: *Journal of the American Chemical Society*

- 122 (2000), Nr. 46, 11465-11472. <http://dx.doi.org/10.1021/ja002367+>. – DOI 10.1021/ja002367+ 21
- [48] W. WANG, T. L. ; REED, M. A. ; SERGEY EDWARD LYSHEVSKI, Edited by (Hrsg.): *Nano and Molecular Electronics Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007 21, 107, 110, 117
- [49] NAKANISHI, Hideyuki ; BISHOP, Kyle J. M. ; KOWALCZYK, Bartłomiej ; NITZAN, Abraham ; WEISS, Emily A. ; TRETIAKOV, Konstantin V. ; APODACA, Mario M. ; KLAJN, Rafal ; STODDART, J. F. ; GRZYBOWSKI, Bartosz A.: Photoconductance and inverse photoconductance in films of functionalized metal nanoparticles. In: *Nature* 460 (2009), Juli, Nr. 7253, S. 371–375. – ISSN 0028–0836 22, 89, XXXVIII
- [50] ENGELKES, Vincent B. ; BEEBE, Jeremy M. ; FRISBIE, C. D.: Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance. In: *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004), Nr. 43, 14287-14296. <http://dx.doi.org/10.1021/ja046274u>. – DOI 10.1021/ja046274u. – PMID: 15506797 23
- [51] LEE, Tae-Hee ; GONZALEZ, Jose I. ; ZHENG, Jie ; DICKSON, Robert M.: Single-Molecule Optoelectronics. In: *Accounts of Chemical Research* 38 (2005), Nr. 7, S. 534–541. <http://dx.doi.org/10.1021/ar040146t>. – DOI 10.1021/ar040146t 23
- [52] MANHELLER, Marcel ; TRELLENKAMP, Stefan ; WASER, Rainer ; KARTHÄUSER, Silvia: Reliable fabrication of 3 nm gaps between nanoelectrodes by electron-beam lithography. In: *Nanotechnology* 23 (2012), Nr. 12, 125302. <http://stacks.iop.org/0957-4484/23/i=12/a=125302> 25, 26, 38, 68, 84, 85, 86, 99, 126, I, IV
- [53] MANFRINATO, Vitor R. ; ZHANG, Lihua ; SU, Dong ; DUAN, Huigao ; HOBBS, Richard G. ; STACH, Eric A. ; BERGGREN, Karl K.: Resolution Limits of Electron-Beam Lithography toward the Atomic Scale. In: *Nano Letters* 13 (2013), Nr. 4, 1555-1558. <http://dx.doi.org/10.1021/nl304715p>. – DOI 10.1021/nl304715p 25, 26
- [54] BARSOTTI, R. ; VAHEY, M. ; WARTENA, R. ; CHIANG, Y.-M. ; VOLDMAN, J. ; STELLACCI, E: Assembly of Metal Nanoparticles into Nanogaps. In: *Small* 3 (2007), Nr. 3, S. 488–499. – ISSN 1613–6829 26, 34, 71, 72, XXXVI

- [55] KUEMMETH, Ferdinand ; BOLOTIN, Kirill I. ; SHI, Su-Fei ; RALPH, Daniel C.: Measurement of Discrete Energy-Level Spectra in Individual Chemically Synthesized Gold Nanoparticles. In: *Nano Letters* 8 (2008), Nr. 12, 4506-4512. <http://dx.doi.org/10.1021/nl802473n>. – DOI 10.1021/nl802473n 26, 27, 35, 38, I
- [56] JOHNSTON, Danvers E. ; STRACHAN, Douglas R. ; JOHNSON, A. T. C.: Parallel Fabrication of Nanogap Electrodes. In: *Nano Letters* 7 (2007), Nr. 9, 2774-2777. <http://dx.doi.org/10.1021/nl0713169>. – DOI 10.1021/nl0713169
- [57] XIANG, Chengxiang ; KIM, Jung Y. ; PENNER, Reginald M.: Reconnectable Sub-5 nm Nanogaps in Ultralong Gold Nanowires. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 5, 2133-2138. <http://dx.doi.org/10.1021/nl900698s>. – DOI 10.1021/nl900698s 27
- [58] NOGUCHI, Yutaka ; TERUI, Toshifumi ; KATAYAMA, Takuya ; MATSUSHITA, Michio M. ; SUGAWARA, Tadashi: Superperiodic conductance in a molecularly wired double-dot system self-assembled in a nanogap electrode. In: *Journal of Applied Physics* 108 (2010), Nr. 9, 094313. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3494110>. – DOI 10.1063/1.3494110 34, XLI
- [59] YAMAGUCHI, Hidehiro ; TERUI, Toshifumi ; NOGUCHI, Yutaka ; UEDA, Rieko ; NASU, Keiro ; OTOMO, Akira ; MATSUDA, Kenji: A photoresponsive single electron transistor prepared from oligothiophene molecules and gold nanoparticles in a nanogap electrode. In: *Applied Physics Letters* 96 (2010), mar, Nr. 10, S. 103117–103117–3. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3359424>. – DOI 10.1063/1.3359424. – ISSN 0003–6951 35, XXXVIII
- [60] STEPANOV, A.S. ; SOLDATOV, E.S. ; SNIGIREV, O.V.: Implementation of Molecular Transistor Electrodes by Electromigration. In: *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 24 (2011), Nr. 1-2, 1087-1093. <http://dx.doi.org/10.1007/s10948-010-0857-y>. – DOI 10.1007/s10948-010-0857-y. – ISSN 1557–1939 26, XLI
- [61] HO, P. S. ; KWOK, T.: Electromigration in metals. In: *Reports on Progress in Physics* 52 (1989), Nr. 3, 301. <http://stacks.iop.org/0034-4885/52/i=3/a=002> 26
- [62] PARK, Hongkun ; LIM, Andrew K. L. ; ALIVISATOS, A. P. ; PARK, Jiwoong ; MCEUEN, Paul L.: Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by

- electromigration. In: *Applied Physics Letters* 75 (1999), jul, Nr. 2, S. 301–303. <http://dx.doi.org/10.1063/1.124354>. – DOI 10.1063/1.124354. – ISSN 0003-6951 26
- [63] LIANG, Wenjie ; SHORES, Matthew P ; BOCKRATH, Marc ; LONG, Jeffrey R. ; PARK, Hongkun: Kondo resonance in a single-molecule transistor. In: *Nature* 417 (2002), Juni, Nr. 6890, 725–729. <http://dx.doi.org/10.1038/nature00790>. – ISSN 0028-0836 26
- [64] CHEN, Xiaodong ; YEGANEH, Sina ; QIN, Lidong ; LI, Shuzhou ; XUE, Can ; BRAUNSCHWEIG, Adam B. ; SCHATZ, George C. ; RATNER, Mark A. ; MIRKIN, Chad A.: Chemical Fabrication of Heterometallic Nanogaps for Molecular Transport Junctions. In: *Nano Letters* 9 (2009), Nr. 12, 3974-3979. <http://dx.doi.org/10.1021/nl9018726>. – DOI 10.1021/nl9018726. – PMID: 19908887 27
- [65] KASHIMURA, Yoshiaki ; NAKASHIMA, Hiroshi ; FURUKAWA, Kazuaki ; TORIMITSU, Keiichi: Fabrication of nano-gap electrodes using electroplating technique. In: *Thin Solid Films* 438-439 (2003), Nr. 0, 317 - 321. [http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090\(03\)00737-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(03)00737-5). – DOI 10.1016/S0040-6090(03)00737-5. – ISSN 0040-6090 27
- [66] OKABAYASHI, Norio ; MAEDA, Kosuke ; MURAKI, Taro ; TANAKA, Daisuke ; SAKAMOTO, Masanori ; TERANISHI, Toshiharu ; MAJIMA, Yutaka: Uniform charging energy of single-electron transistors by using size-controlled Au nanoparticles. In: *Applied Physics Letters* 100 (2012), Nr. 3, 033101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3676191>. – DOI 10.1063/1.3676191 35, XLI
- [67] MAEDA, Kosuke ; OKABAYASHI, Norio ; KANO, Shinya ; TAKESHITA, Shuhei ; TANAKA, Daisuke ; SAKAMOTO, Masanori ; TERANISHI, Toshiharu ; MAJIMA, Yutaka: Logic Operations of Chemically Assembled Single-Electron Transistor. In: *ACS Nano* 6 (2012), Nr. 3, 2798-2803. <http://dx.doi.org/10.1021/nn3003086>. – DOI 10.1021/nn3003086 27, 38, I
- [68] SERDIO V., Victor M. ; AZUMA, Yasuo ; TAKESHITA, Shuhei ; MURAKI, Taro ; TERANISHI, Toshiharu ; MAJIMA, Yutaka: Robust nanogap electrodes by self-terminating electroless gold plating. In: *Nanoscale* 4 (2012), Nr. 22, 7161-7167. <http://dx.doi.org/10.1039/C2NR32232C>. – ISSN 2040-3364 35, XLI
- [69] KERVENNIC, Y. V. ; ZANT, H. S. J. V. ; MORPURGO, A. F. ; GUREVICH, L. ; KOUWENHOVEN, L. P.: Nanometer-spaced electrodes with calibrated separation.

- In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 2, 321-323. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1433914>. – DOI 10.1063/1.1433914 27, XXXIX
- [70] BARD, Allen J. ; FAULKNER, Larry R. ; CO, Wiley-VCH Verlag GmbH (Hrsg.): *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, 2001 27
- [71] KARMAKAR, S ; KUMAR, S ; RINALDI, R ; MARUCCIO, G: Nano-electronics and spintronics with nanoparticles. In: *Journal of Physics: Conference Series* 292 (2011), Nr. 1, 012002. <http://stacks.iop.org/1742-6596/292/i=1/a=012002> 27, 28, 30, 32
- [72] TSENG, Ampere A.: Recent Developments in Nanofabrication Using Focused Ion Beams. In: *Small* 1 (2005), Nr. 10, 924–939. <http://dx.doi.org/10.1002/sml.200500113>. – DOI 10.1002/sml.200500113. – ISSN 1613–6829 28
- [73] JAFRI, S. Hassan M. ; BLOM, Tobias ; WALLNER, Andreas ; WELCH, Ken ; STROEMME, Maria ; OTTOSSON, Henrik ; LEIFER, Klaus: Control of junction resistances in molecular electronic devices fabricated by FIB. In: *Microelectronic Engineering* 88 (2011), Nr. 8, 2629 - 2631. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2010.11.040>. – DOI 10.1016/j.mee.2010.11.040. – ISSN 0167–9317. – <ce:title>Proceedings of the 36th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE)</ce:title> <xocs:full-name>36th International Conference on Micro- and Nano-Engineering (MNE)</xocs:full-name> 28, 35, 38, I
- [74] GOVOR, L.V. ; BAUER, G.H. ; LÜDTKE, T. ; HAUG, R.J. ; PARISI, J.: Charge transport through a single particle located in between nanogap electrodes. In: *Physics Letters A* 374 (2010), Nr. 33, 3328 - 3331. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physleta.2010.06.011>. – DOI 10.1016/j.physleta.2010.06.011. – ISSN 0375–9601 36
- [75] GOVOR, Leonid V. ; BAUER, Gottfried H. ; LÜDTKE, Thomas ; HAUG, Rolf J. ; PARISI, Jürgen: Charge transport in one-dimensional chains of nanoparticles. In: *physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters* 6 (2012), Nr. 1, 16–18. <http://dx.doi.org/10.1002/pssr.201105453>. – DOI 10.1002/pssr.201105453. – ISSN 1862–6270
- [76] GOVOR, L. V. ; BAUER, G. H. ; PARISI, J.: Note: Controllable positioning of a single particle in between nanogap electrodes. In: *Review of Scientific Instruments*

- 81 (2010), Nr. 10, 106108. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3494608>. – DOI 10.1063/1.3494608 36, 37, 41, II
- [77] GOVOR, Leonid V.; BAUER, Gottfried H.; REITER, Günter; PARISI, Jürgen: Charge transport in nanoparticle chains influenced by stabilizer molecules. In: *physica status solidi (a)* (2013), n/a–n/a. <http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201228700>. – DOI 10.1002/pssa.201228700. – ISSN 1862–6319
- [78] GOVOR, L. V.; BAUER, G. H.; REITER, G.; PARISI, J.: Conductance fluctuations in metal-nanoparticle-metal junctions. In: *Phys. Rev. B* 82 (2010), Oct, 155437. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.82.155437>. – DOI 10.1103/PhysRevB.82.155437 28, 36
- [79] BLOM, T.; WELCH, K.; STRÄMME, M.; CORONEL, E.; LEIFER, K.: Fabrication and characterization of highly reproducible, high resistance nanogaps made by focused ion beam milling. In: *Nanotechnology* 18 (2007), Nr. 28, 285301. <http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=28/a=285301> 28
- [80] CHU, Changwoong; NA, Jeong-Seok; PARSONS, Gregory N.: Conductivity in Alkylamine/Gold and Alkanethiol/Gold Molecular Junctions Measured in Molecule/Nanoparticle/Molecule Bridges and Conducting Probe Structures. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 8, 2287–2296. <http://dx.doi.org/10.1021/ja064968s>. – DOI 10.1021/ja064968s 28, 29, 35, 39, I
- [81] OTSUKA, Yoichi; NAITOH, Yasuhisa; MATSUMOTO, Takuya; MIZUTANI, Wataru; TABATA, Hitoshi; KAWAI, Tomoji: A simple fabrication method of nanogap electrodes for top-contacted geometry: application to porphyrin nanorods and a DNA network. In: *Nanotechnology* 15 (2004), Nr. 11, 1639. <http://stacks.iop.org/0957-4484/15/i=11/a=046>
- [82] SUN, L F.; CHIN, S N.; MARX, E.; CURTIS, K S.; GREENHAM, N C.; FORD, C J B.: Shadow-evaporated nanometre-sized gaps and their use in electrical studies of nanocrystals. In: *Nanotechnology* 16 (2005), Nr. 6, 631. <http://stacks.iop.org/0957-4484/16/i=6/a=002> 29
- [83] PHILIPP, G.; WEIMANN, T.; HINZE, P.; BURGHARD, M.; WEIS, J.: Shadow evaporation method for fabrication of sub 10 nm gaps between metal electrodes. In: *Microelectronic Engineering* 46 (1999), 157–160. [http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317\(99\)00052-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0167-9317(99)00052-0). – DOI 10.1016/S0167-9317(99)00052-0. – ISSN 0167–9317 28

- [84] HATZOR, A. ; WEISS, P. S.: Molecular Rulers for Scaling Down Nanostructures. In: *Science* 291 (2001), Nr. 5506, 1019-1020. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1057553>. – DOI 10.1126/science.1057553 29
- [85] NISHINO, Takayuki ; NEGISHI, Ryota ; TANAKA, Hirofumi ; OGAWA, Takuji ; ISHIBASHI, Koji: Fabrication of Nanogap Electrodes by the Molecular Lithography Technique. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 50 (2011), 035204. <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.50.035204>. – DOI 10.1143/JJAP50.035204 29, 31, 35, 39, II
- [86] NISHINO, T ; NEGISHI, R ; KAWAO, M ; NAGATA, T ; OZAWA, H ; ISHIBASHI, K: The fabrication and single electron transport of Au nano-particles placed between Nb nanogap electrodes. In: *Nanotechnology* 21 (2010), Nr. 22, 225301. <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=22/a=225301> 29
- [87] TANG, J. ; WANG, Y. ; NUCKOLLS, C. ; WIND, S. J.: Chemically responsive molecular transistors fabricated by self-aligned lithography and chemical self-assembly. In: *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 24 (2006), Nr. 6, S. 3227–3229. <http://dx.doi.org/10.1116/1.2357968>. – DOI 10.1116/1.2357968. – ISSN 1071–1023 29
- [88] KRAHNE, Roman ; YACOBY, Amir ; SHTRIKMAN, Hadas ; BAR-JOSEPH, Israel ; DADOSH, Tali ; SPERLING, Joseph: Fabrication of nanoscale gaps in integrated circuits. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 4, 730-732. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1495080>. – DOI 10.1063/1.1495080 30
- [89] KRAHNE, Roman ; DADOSH, Tali ; GORDIN, Yoav ; YACOBY, Amir ; SHTRIKMAN, Hadas ; MAHALU, Diana ; SPERLING, Joseph ; BAR-JOSEPH, Israel: Nanoparticles and nanogaps: controlled positioning and fabrication. In: *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* 17 (2003), Nr. 0, 498 - 502. [http://dx.doi.org/10.1016/S1386-9477\(02\)00848-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1386-9477(02)00848-2). – DOI 10.1016/S1386-9477(02)00848-2. – ISSN 1386-9477
- [90] MARUCCIO, Giuseppe ; PRIMICERI, Elisabetta ; MARZO, Pasquale ; ARIMA, Valentina ; TORRE, Antonio D. ; RINALDI, Ross ; PELLEGRINO, Teresa ; KRAHNE, Roman ; CINGOLANI, Roberto: A nanobiosensor to detect single hybridization events. In: *Analyst* 134 (2009), S. 2458–2461 35
- [91] STROBEL, Sebastian ; HERNÁNDEZ, Rocío M. ; HANSEN, Allan G. ; TORNOW, Marc: Silicon based nanogap device for studying electrical transport phenomena in

- molecule-nanoparticle hybrids. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 (2008), Nr. 37, 374126. <http://stacks.iop.org/0953-8984/20/i=37/a=374126> 30, XXXVII
- [92] STROBEL, Sebastian ; SPERLING, Ralph A. ; FENK, Bernhard ; PARAK, Wolfgang J. ; TORNOW, Marc: Dielectrophoretic trapping of DNA-coated gold nanoparticles on silicon based vertical nanogap devices. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011), 9973-9977. <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP02718A>. – DOI 10.1039/C0CP02718A 30, 34
- [93] KARMAKAR, Shilpi ; KUMAR, Susmit ; MARZO, Pasquale ; PRIMICERI, Elisabetta ; DI CORATO, Riccardo ; RINALDI, Ross ; COZZI, Pier G. ; BRAMANTID, Alessandro P. ; MARUCCIO, Giuseppe: Single electron tunneling in large scale nanojunction arrays with bisferrocene-nanoparticle hybrids. In: *Nanoscale* 4 (2012), S. 2311 30, 32, 35, 40, II
- [94] HEERSCHKE, Hubert B. ; LIENTSCHNIG, Günther ; O'NEILL, Kevin ; ZANT, Herre S. J. d. ; ZANDBERGEN, Henny W.: In situ imaging of electromigration-induced nanogap formation by transmission electron microscopy. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 7, -. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.2767149>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.2767149> 32
- [95] 32  
In: JÜTTNER, Klaus: *Technical Scale of Electrochemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. – ISBN 9783527610426
- [96] HUANG ; CHEN, Fang ; BENNETT, Peter A. ; TAO: Single Molecule Junctions Formed via Au-Thiol Contact: Stability and Breakdown Mechanism. In: *Journal of the American Chemical Society* 129 (2007), Nr. 43, 13225-13231. <http://dx.doi.org/10.1021/ja074456t>. – DOI 10.1021/ja074456t. – PMID: 17915870 34
- [97] TIAN, Jing-Hua ; LIU, Bo ; LI ; YANG, Zhi-Lin ; REN, Bin ; WU, Sun-Tao ; TAO ; TIAN, Zhong-Qun: Study of Molecular Junctions with a Combined Surface-Enhanced Raman and Mechanically Controllable Break Junction Method. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 46, 14748-14749. <http://dx.doi.org/10.1021/ja0648615>. – DOI 10.1021/ja0648615 34
- [98] KLEIN, David L. ; ROTH, Richard ; LIM, Andrew K. L. ; ALIVISATOS, A. P. ; MCEUEN, Paul L.: A single-electron transistor made from a cadmium selenide nanocrystal. In: *Nature* 389 (1997), Oktober, Nr. 6652, S. 699–701. – ISSN 0028–0836 34, XL

- [99] BOLOTIN, K. I. ; KUEMMETH, F. ; PASUPATHY, A. N. ; RALPH, D. C.: Metal-nanoparticle single-electron transistors fabricated using electromigration. In: *Applied Physics Letters* 84 (2004), Nr. 16, S. 3154–3156. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1695203>. – DOI 10.1063/1.1695203 XXXVI
- [100] SCHMID, Günter (Hrsg.): *Nanoparticles: From Theory to Application*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602399>. <http://dx.doi.org/10.1002/3527602399> 34
- [101] CHEON, Dong-Uk ; KUMAR, Sanjeev ; KIM, Gil-Ho: Fabricating gold nano-bridges between gold nanoelectrodes using dielectrophoresis technique. In: *Nanotechnology, 2009. IEEE-NANO 2009. 9th IEEE Conference on, 2009*. – ISSN 1944–9399, S. 261–263 34, 35, 40
- [102] DADOSH, Tali ; GORDIN, Yoav ; KRAHNE, Roman ; KHIVRICH, Ilya ; MAHALU, Diana ; FRYDMAN, Veronica ; SPERLING, Joseph ; YACOBY, Amir ; BAR-JOSEPH, Israel: Measurement of the conductance of single conjugated molecules. In: *Nature* 436 (2005), August, Nr. 7051, 677–680. <http://dx.doi.org/10.1038/nature03898>. – ISSN 0028–0836 35, 40, II
- [103] BEZRYADIN, A. ; DEKKER, C. ; SCHMID, G.: Electrostatic trapping of single conducting nanoparticles between nanoelectrodes. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), sep, Nr. 9, S. 1273–1275. <http://dx.doi.org/10.1063/1.119871>. – DOI 10.1063/1.119871. – ISSN 0003–6951 XXXVI
- [104] KRETSCHMER, Robert ; FRITZSCHE, Wolfgang: Pearl Chain Formation of Nanoparticles in Microelectrode Gaps by Dielectrophoresis. In: *Langmuir* 20 (2004), Nr. 26, 11797–11801. <http://dx.doi.org/10.1021/la0482352>. – DOI 10.1021/la0482352. – PMID: 15595813 XXXVI
- [105] HOSHINO, K ; YAMADA, K ; MATSUMOTO, K ; SHIMOYAMA, I: Creating a nano-sized light source by electrostatic trapping of nanoparticles in a nanogap. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16 (2006), Nr. 7, 1285. <http://stacks.iop.org/0960-1317/16/i=7/a=023> XXXVI
- [106] BERNARD, L ; CALAME, M ; MOLEN, S J. d. ; LIAO, J ; SCHÖNENBERGER, C: Controlled formation of metallic nanowires via Au nanoparticle ac trapping. In: *Nanotechnology* Volume 18, Number 23 (8 Mai 2007), S. 1–6 XXXVI
- [107] NA, Jeong-Seok ; AYRES, Jennifer ; CHANDRA, Kusum L. ; CHU, Changwoong ; GORMAN, Christopher B. ; PARSONS, Gregory N.: Conduction mechanisms

- and stability of single molecule nanoparticle/molecule/nanoparticle junctions. In: *Nanotechnology* 18 (2007), Nr. 3, 035203. <http://stacks.iop.org/0957-4484/18/i=3/a=035203> XXXVII
- [108] KUMAR, Sanjeev ; YOON, Seok-Hwang ; KIM, Gil-Ho: Bridging the nanogap electrodes with gold nanoparticles using dielectrophoresis technique. In: *Current Applied Physics* 9 (2009), Nr. 1, 101 - 103. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2007.12.001>. – DOI 10.1016/j.cap.2007.12.001. – ISSN 1567–1739 XL
- [109] KUMAR, Sanjeev ; SEO, Young-Kyo ; KIM, Gil-Ho: Manipulation and trapping of semiconducting ZnO nanoparticles into nanogap electrodes by dielectrophoresis technique. In: *Applied Physics Letters* 94 (2009), Nr. 15, 153104. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3118588>. – DOI 10.1063/1.3118588 XXXVII
- [110] XIONG, Xugang ; BUSNAINA, Ahmed ; SELVARASAH, Selvapraba ; SOMU, Sivasubramanian ; WEI, Ming ; MEAD, Joey ; CHEN, Chia-Ling ; ACEROS, Juan ; MAKARAM, Prashanth ; DOKMECI, Mehmet R.: Directed assembly of gold nanoparticle nanowires and networks for nanodevices. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 6, 063101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2763967>. – DOI 10.1063/1.2763967 XXXVIII
- [111] JAFRI, S H M. ; BLOM, T ; LEIFER, K ; STRØMME, M ; LÖFÅS, H ; GRIGORIEV, A ; AHUJA, R ; WELCH, K: Assessment of a nanoparticle bridge platform for molecular electronics measurements. In: *Nanotechnology* 21 (2010), Nr. 43, 435204. <http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=43/a=435204> 35
- [112] KHONDAKER, Saiful I. ; LUO, Kang ; YAO, Zhen: The fabrication of single-electron transistors using dielectrophoretic trapping of individual gold nanoparticles. In: *Nanotechnology* 21 (2010), S. 095204 XXXVIII
- [113] YOON, Seok-Hwang ; KUMAR, Sanjeev ; KIM, Gil-Ho ; CHOI, Young-Suk ; KIM, T.W. ; KHONDAKER, Saiful I.: Dielectrophoretic Assembly of Single Gold Nanoparticle into Nanogap Electrodes. In: *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 8 (2008), Nr. 7, 3427-3433. <http://dx.doi.org/doi:10.1166/jnn.2008.129>. – DOI doi:10.1166/jnn.2008.129 XXXVIII
- [114] MANHELLER, M. ; KARTHAEUSER, S. ; BLECH, K. ; SIMON, U. ; WASER, R.: Electrical characterization of single biphenyl-propanethiol capped 4nm Au nanoparticles. In: *10th IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO)*, 2010. – ISSN 1944–9399, S. 919–923 98, XXXVIII

- [115] JAFRI, S. Hassan M. ; LOFAS, Henrik ; FRANSSON, Jonas ; BLOM, Tobias ; GRIGORIEV, Anton ; WALLNER, Andreas ; AHUJA, Rajeev ; OTTOSSON, Henrik ; LEIFER, Klaus: Identification of vibrational signatures from short chains of interlinked molecule-nanoparticle junctions obtained by inelastic electron tunnelling spectroscopy. In: *Nanoscale* (2013). <http://dx.doi.org/10.1039/C3NR00505D>. – ISSN 2040–3364 XL
- [116] HUY, Binh L. ; KUMAR, Sanjeev ; KIM, Gil-Ho: Manipulation of palladium nanoparticles in a 20 nm gap between electrodes for hydrogen sensor application. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011), Nr. 32, 325402. <http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=32/a=325402> XL
- [117] GIERHART, Brian C. ; HOWITT, David G. ; CHEN, Shiahn J. ; SMITH, Rosemary L. ; COLLINS, Scott D.: Frequency Dependence of Gold Nanoparticle Superassembly by Dielectrophoresis. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 24, 12450-12456. <http://dx.doi.org/10.1021/la701472y>. – DOI 10.1021/la701472y 72, XXIX
- [118] LEITERER, Christian ; BERG, Steffen ; ESKELINEN, Antti-Pekka ; CSAKI, Andrea ; URBAN, Matthias ; TÖRMÄ, Päivi ; FRITZSCHE, Wolfgang: Assembling gold nanoparticle chains using an {AC} electrical field: Electrical detection of organic thiols. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 176 (2013), Nr. 0, 368 - 373. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2012.09.088>. – DOI 10.1016/j.snb.2012.09.088. – ISSN 0925–4005 XL
- [119] SASAKI, Y. ; OHSHIRO, T. ; KAWANO, S. ; TANIGUCHI, M. ; KAWAI, T.: Fabrication of gating nanopore towards single-biomolecule electrical identification. In: *Nanotechnology (IEEE-NANO), 2012 12th IEEE Conference on, 2012*. – ISSN 1944–9399, S. 1–5
- [120] LINKO, Veikko ; LEPPINIEMI, Jenni ; PAASONEN, Seppo-Tapio ; HYTÖNEN, Vesa P. ; TOPPARI, J. J.: Defined-size DNA triple crossover construct for molecular electronics: modification, positioning and conductance properties. In: *Nanotechnology* 22 (2011), Nr. 27, 275610. <http://stacks.iop.org/0957-4484/22/i=27/a=275610> 34, XXXVIII
- [121] XU, Cigang ; ZALINGE, Harm van ; PEARSON, John L. ; GLIDLE, Andrew ; COOPER, Jonathan M. ; CUMMING, David R. S. ; HAISS, Wolfgang ; YAO, JianLin ; SCHIFFRIN, David J. ; PROUPÍN-PÉREZ, María ; COSSTICK, Richard ; NICHOLS, Richard J.: A

- combined top-down bottom-up approach for introducing nanoparticle networks into nanoelectrode gaps. In: *Nanotechnology* 17 (2006), Nr. 14, 3333. <http://stacks.iop.org/0957-4484/17/i=14/a=00135>, XXXVIII
- [122] COSKUN, Ulas C. ; MEBRAHTU, Henok ; HUANG, Paul B. ; HUANG, Jeremy ; SEBBA, David ; BIASCO, Adriana ; MAKAROVSKI, Alex ; LAZARIDES, Anne ; LABEAN, Thom H. ; FINKELSTEIN, Gleb: Single-electron transistors made by chemical patterning of silicon dioxide substrates and selective deposition of gold nanoparticles. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 12, 123101. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2981705>. – DOI 10.1063/1.2981705 XXXIX
- [123] AMLANI, Islamshah ; RAWLETT, Adam M. ; NAGAHARA, Larry A. ; TSUI, Raymond K.: Hybrid assembly technique using alternating current field for molecular electronic measurements. In: *Journal of Vacuum Science Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* 20 (2002), nov, Nr. 6, S. 2802–2805. <http://dx.doi.org/10.1116/1.1523025>. – DOI 10.1116/1.1523025. – ISSN 1071–1023 XXXVI
- [124] CHUNG, Sung-Wook ; GINGER, David S. ; MORALES, Mark W. ; ZHANG, Zhengfan ; CHANDRASEKHAR, Venkat ; RATNER, Mark A. ; MIRKIN, Chad A.: Top-Down Meets Bottom-Up: Dip-Pen Nanolithography and DNA-Directed Assembly of Nanoscale Electrical Circuits. In: *Small* 1 (2005), Nr. 1, 64–69. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.200400005>. – DOI 10.1002/smll.200400005. – ISSN 1613–6829 35, 36, 41, II
- [125] AZUMA, Yasuo ; YASUTAKE, Yuhsuke ; KONO, Keijiro ; KANEHARA, Masayuki ; TERANISHI, Toshiharu ; MAJIMA, Yutaka: Single-Electron Transistor Fabricated by Two Bottom-Up Processes of Electroless Au Plating and Chemisorption of Au Nanoparticle. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 49 (2010), Nr. 9, 090206. <http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/49/090206/> XXXVIII
- [126] LIU, K. ; AVOURIS, Ph. ; BUCCHIGNANO, J. ; MARTEL, R. ; SUN, S. ; MICHL, J.: Simple fabrication scheme for sub-10 nm electrode gaps using electron-beam lithography. In: *Applied Physics Letters* 80 (2002), Nr. 5, 865-867. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1436275>. – DOI 10.1063/1.1436275 XL
- [127] FANG, Jingyue ; QIN, Shiqiao ; ZHANG, Xueao ; WANG, Fei ; SHAO, Zhengzheng ; WANG, Guang ; CHANG, Shengli: Room-temperature characterization of gold self-assembled single electron tunneling devices. In: *Microelectronic*

- Engineering* 108 (2013), Nr. 0, 1 - 4. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2013.01.034>. – DOI 10.1016/j.mee.2013.01.034. – ISSN 0167–9317 XXXIX
- [128] WEISS, Dirk N. ; BROKMANN, Xavier ; CALVET, Laurie E. ; KASTNER, Marc A. ; BAWENDI, Mounqi G.: Multi-island single-electron devices from self-assembled colloidal nanocrystal chains. In: *Applied Physics Letters* 88 (2006), Nr. 14, S. 143507. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2189012>. – DOI 10.1063/1.2189012 XXXIX
- [129] PARK, So-Jung ; TATON, T. A. ; MIRKIN, Chad A.: Array-Based Electrical Detection of DNA with Nanoparticle Probes. In: *Science* 295 (2002), Nr. 5559, 1503-1506. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1067003>. – DOI 10.1126/science.1067003
- [130] YU, Yang ; CHEN, Xing ; WEI, Yan ; LIU, Jin-Huai ; YU, Shu-Hong ; HUANG, Xing-Jiu: CdSe Quantum Dots Enhance Electrical and Electrochemical Signals of Nanogap Devices for Bioanalysis. In: *Small* 8 (2012), Nr. 21, 3274–3281. <http://dx.doi.org/10.1002/smll.201200487>. – DOI 10.1002/smll.201200487. – ISSN 1613–6829 41
- [131] KANO, Shinya ; AZUMA, Yasuo ; MAEDA, Kosuke ; TANAKA, Daisuke ; SAKAMOTO, Masanori ; TERANISHI, Toshiharu ; SMITH, Luke W. ; SMITH, Charles G. ; MAJIMA, Yutaka: Ideal Discrete Energy Levels in Synthesized Au Nanoparticles for Chemically Assembled Single-Electron Transistors. In: *ACS Nano* 6 (2012), Nr. 11, 9972-9977. <http://dx.doi.org/10.1021/nn303585g>. – DOI 10.1021/nn303585g 35, XL
- [132] WHITESIDES, GM ; MATHIAS, JP ; SETO, CT: Molecular self-assembly and nanotechnology: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures. In: *Science* 254 (1991), Nr. 5036, 1312-1319. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1962191>. – DOI 10.1126/science.1962191 35
- [133] CUI, Yi ; BJÖRK, Mikael T. ; LIDDLE, J. A. ; SÖNNICHSEN, Carsten ; BOUSSERT, Benjamin ; ALIVISATOS, A. P.: Integration of Colloidal Nanocrystals into Lithographically Patterned Devices. In: *Nano Letters* 4 (2004), Nr. 6, 1093-1098. <http://dx.doi.org/10.1021/nl049488i>. – DOI 10.1021/nl049488i 36, 41, II
- [134] HERNE, Tonya M. ; TARLOV, Michael J.: Characterization of DNA Probes Immobilized on Gold Surfaces. In: *Journal of the American Chemical Society* 119

- (1997), Nr. 38, 8916-8920. <http://dx.doi.org/10.1021/ja9719586>. – DOI 10.1021/ja9719586 41
- [135] STORHOFF, James J. ; ELGHANIAN, Robert ; MUCIC, Robert C. ; MIRKIN, Chad A. ; LETSINGER, Robert L.: One-Pot Colorimetric Differentiation of Polynucleotides with Single Base Imperfections Using Gold Nanoparticle Probes. In: *Journal of the American Chemical Society* 120 (1998), Nr. 9, 1959-1964. <http://dx.doi.org/10.1021/ja972332i>. – DOI 10.1021/ja972332i 41
- [136] CHEN, Yu-Shiun ; HONG, Meng-Yen ; HUANG, G. S.: A protein transistor made of an antibody molecule and two gold nanoparticles. In: *Nat Nano* 7 (2012), März, Nr. 3, 197-203. <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2012.7>. – ISSN 1748-3387 41
- [137] BELLINO, Martin G. ; CALVO, Ernesto J. ; GORDILLO, Gabriel: Adsorption kinetics of charged thiols on gold nanoparticles. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004), 424-428. <http://dx.doi.org/10.1039/B312252B>. – DOI 10.1039/B312252B 44
- [138] LEWIS, Gilbert N. ; RANDALL, Merle: THE ACTIVITY COEFFICIENT OF STRONG ELECTROLYTES.1. In: *Journal of the American Chemical Society* 43 (1921), Nr. 5, 1112-1154. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01438a014>. – DOI 10.1021/ja01438a014 53
- [139] GLASSTONE, Samuel: *An Introduction to Electrochemistry*. Affiliated East West Press Private, Limited, 2007 53
- [140] KIGUCHI, Manabu ; MIURA, Shinichi ; TAKAHASHI, Takuya ; HARA, Kenji ; SAWAMURA, Masaya ; MURAKOSHI, Kei: Conductance of Single 1,4-Benzenediamine Molecule Bridging between Au and Pt Electrodes. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 35, 13349-13352. <http://dx.doi.org/10.1021/jp806129u>. – DOI 10.1021/jp806129u 53, 98, 108
- [141] CHEN, Fang ; LI, Xiulan ; HIHATH, Joshua ; HUANG, Zhifeng ; TAO, Nongjian: Effect of Anchoring Groups on Single-Molecule Conductance: Comparative Study of Thiol-, Amine-, and Carboxylic-Acid-Terminated Molecules. In: *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006), Nr. 49, 15874-15881. <http://dx.doi.org/10.1021/ja065864k>. – DOI 10.1021/ja065864k. – PMID: 17147400 53, 59, 98, 102, 110

- [142] GIESBERS, Marcel ; KLEIJN, J.Mieke ; STUART, Martien A. C.: The Electrical Double Layer on Gold Probed by Electrokinetic and Surface Force Measurements. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 248 (2002), Nr. 1, 88-95. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2001.8144>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1006/jcis.2001.8144>. – ISSN 0021-9797 53
- [143] BEAMSON, G. ; BRIGGS, D.: *Polymers; X-ray spectroscopy; Surfaces; Analysis*. Wiley (Chichester England and New York), 1992 60
- [144] BLASS, P. M. ; ZHOU, X. L. ; WHITE, J. M.: Coadsorption and reaction of water and potassium on silver(III). In: *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990), Nr. 7, 3054-3062. <http://dx.doi.org/10.1021/j100370a058>. – DOI 10.1021/j100370a058 62
- [145] RUSSAT, Jean: Characterization of polyamic acid/polyimide films in the nanometric thickness range from spin-deposited polyamic acid. In: *Surface and Interface Analysis* 11 (1988), Nr. 8, 414-420. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740110803>. – DOI 10.1002/sia.740110803. – ISSN 1096-9918 62
- [146] HIMMEL, H.-J. ; WEISS, K. ; JAEGER, B. ; DANNENBERGER, O. ; GRUNZE, M. ; WOELL, Ch.: Ultrahigh Vacuum Study on the Reactivity of Organic Surfaces Terminated by OH and COOH Groups Prepared by Self-Assembly of Functionalized Alkanethiols on Au Substrates. In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 19, 4943-4947. <http://dx.doi.org/10.1021/la970121l>. – DOI 10.1021/la970121l 62
- [147] ROSENTHAL, Dirk ; RUTA, Marina ; SCHLÄGL, Robert ; KIWI-MINSKER, Lioubov: Combined {XPS} and {TPD} study of oxygen-functionalized carbon nanofibers grown on sintered metal fibers. In: *Carbon* 48 (2010), Nr. 6, 1835-1843. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.029>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2010.01.029>. – ISSN 0008-6223 63
- [148] MANHELLER, M.: *Optical and electrical addressing of molecule-based logic circuits*, Der Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Diss., 2011 67
- [149] POHL, H.A.: *Dielectrophoresis: The Behavior of Neutral Matter in Nonuniform Electric Fields*. Cambridge University Press, 1978 (Cambridge Monographs on Physics Series). <http://books.google.de/books?id=PhlxQgAACAAJ>. – ISBN 9780521216579 71

- [150] MALAQUIN, L. ; VIEU, C. ; GENEVIÈVE, M. ; TAURAN, Y. ; CARCENAC, F. ; POURCIEL, M.L. ; LEBERRE, V. ; TRÉVISIOL, E.: Nanoelectrode-based devices for electrical biodetection in liquid solution. In: *Microelectronic Engineering* 73-74 (2004), 887-892. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2004.03.070>. – DOI 10.1016/j.mee.2004.03.070. – ISSN 0167–9317 73, XXXIX
- [151] MALAQUIN, L. ; VIEU, C. ; MARTINEZ, C. ; STECK, B. ; CARCENAC, F.: Interdigitated nanoelectrodes for nanoparticle detection. In: *Nanotechnology* 16 (2005), Nr. 5, S240. <http://stacks.iop.org/0957-4484/16/i=5/a=01976>, III, XXXIX
- [152] KUDELSKI, Andrzej: Raman and Electrochemical Characterization of 2-Mercaptoethanesulfonate Monolayers on Silver: A Comparison with Monolayers of 3-Mercaptopropionic Acid. In: *Langmuir* 18 (2002), Nr. 12, 4741-4747. <http://dx.doi.org/10.1021/la011701s>. – DOI 10.1021/la011701s 91
- [153] SIMMONS, John G.: Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), Nr. 6, 1793-1803. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1702682>. – DOI 10.1063/1.1702682 94, 95, 105
- [154] LÜSSEM, B. ; MÜLLER-MESKAMP, L. ; KARTHÄUSER, S. ; HOMBERGER, M. ; SIMON, U. ; WASER, R.: Electrical and Structural Characterization of Biphenylethanethiol SAMs. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007), Nr. 17, 6392-6397. <http://dx.doi.org/10.1021/jp067459l>. – DOI 10.1021/jp067459l 98, 99, 110
- [155] BUSIAKIEWICZ, Adam ; KARTHÄUSER, Silvia ; HOMBERGER, Melanie ; KOWALZIK, Peter ; WASER, Rainer ; SIMON, Ulrich: Electronic transport properties of individual 4,4[prime or minute]-bis(mercaptoalkyl)-biphenyl derivatives measured in STM-based break junctions. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), Nr. 35, 10518–10524. <http://dx.doi.org/10.1039/C004245E>. – ISSN 1463–9076 107, 110
- [156] LENNARTZ, M. C. ; BAUMERT, Miriam ; KARTHÄUSER, Silvia ; ALBRECHT, Markus ; WASER, Rainer: Dihydroxy(4-thiomorpholinomethyl)benzoic Acid: From Molecular Asymmetry to Diode Characteristics. In: *Langmuir* 27 (2011), Nr. 16, 10312-10318. <http://dx.doi.org/10.1021/la201206e>. – DOI 10.1021/la201206e 107, 110
- [157] LYSHEVSKI, Sergey E. ; LYSHEVSKI, Sergey E. (Hrsg.): *Nano and Molecular Electronics Handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press, 2007 115

- [158] BEEBE, Jeremy M. ; KIM, BongSoo ; FRISBIE, C. D. ; KUSHMERICK, James G.: Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy. In: *ACS Nano* 2 (2008), Nr. 5, 827-832. <http://dx.doi.org/10.1021/nn700424u>. – DOI 10.1021/nn700424u 115
- [159] DRAWDY, Jean E. ; HOFLUND, Gar B. ; GARDNER, Steven D. ; YNGVADOTTIR, Eva ; SCHRYER, David R.: Effect of pretreatment on a platinumized tin oxide catalyst used for low-temperature Co oxidation. In: *Surface and Interface Analysis* 16 (1990), Nr. 1-12, 369-374. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740160178>. – DOI 10.1002/sia.740160178. – ISSN 1096-9918 119
- [160] SASSANI, D.C. ; SHOCK, E.L.: Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes 1000°C and 5 kbar. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62 (1998-08-01T00:00:00), Nr. 15, 2643-2671. [http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0016-7037\(98\)00049-0](http://dx.doi.org/doi:10.1016/S0016-7037(98)00049-0). – DOI doi:10.1016/S0016-7037(98)00049-0 119
- [161] ZHOU, C. ; DESHPANDE, M. R. ; REED, M. A. ; II, L. J. ; TOUR, J. M.: Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. In: *Applied Physics Letters* 71 (1997), Nr. 5, 611-613. <http://dx.doi.org/10.1063/1.120195>. – DOI 10.1063/1.120195 122, 125
- [162] BARNARD, Amanda S. ; YOUNG, Neil P. ; KIRKLAND, Angus I. ; HUIS, Marijn A. ; XU, Huifang: Nanogold: A Quantitative Phase Map. In: *ACS Nano* 3 (2009), Nr. 6, 1431-1436. <http://dx.doi.org/10.1021/nn900220k>. – DOI 10.1021/nn900220k. – PMID: 19489558 124
- [163] MÜLLER, K.-H. ; HERRMANN, J. ; WEI, G. ; RAGUSE, B. ; WIECZOREK, L.: Temperature Dependence of Electrical Resistance in Films of Gold Nanoparticles Linked by Organic Molecules. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009), Nr. 42, 18027-18031. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9032639>. – DOI 10.1021/jp9032639 124
- [164] WHITE, G.K. ; COLLINS, J.G.: Thermal expansion of copper, silver, and gold at low temperatures. In: *Journal of Low Temperature Physics* 7 (1972), Nr. 1-2, 43-75. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00629120>. – DOI 10.1007/BF00629120. – ISSN 0022-2291 127

- [165] ARBLASTER, J.: Crystallographic Properties of Platinum. In: *Platinum Metals Rev.* 41 (1997), S. 12–21 127
- [166] CHANG, Tien-Li ; LEE, Ya-Wei ; CHEN, Chun-Chi ; KO, Fu-Hsiang: Effect of different gold nanoparticle sizes to build an electrical detection DNA between nanogap electrodes. In: *Microelectronic Engineering* 84 (2007), 1698-1701. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mee.2007.01.266>. – DOI 10.1016/j.mee.2007.01.266. – ISSN 0167–9317 XXXVII
- [167] NEGISHI, R. ; HASEGAWA, T. ; TERABE, K. ; AONO, M. ; TANAKA, H. ; OGAWA, T. ; OZAWA, H.: I-V characteristics of single electron tunneling from symmetric and asymmetric double-barrier tunneling junctions. In: *Applied Physics Letters* 90 (2007), S. 223112 – 223112–3 XXXVII
- [168] FANG, Cheng ; FAN, Yi ; KONG, Jinming ; GAO, Zhiqiang ; BALASUBRAMANIAN, Narayanan: Electrical Detection of Oligonucleotide Using an Aggregate of Gold Nanoparticles as a Conductive Tag. In: *Analytical Chemistry* 80 (2008), Nr. 24, 9387-9394. <http://dx.doi.org/10.1021/ac801433z>. – DOI 10.1021/ac801433z. – PMID: 19072259 XXXVII
- [169] MARCON, Lionel ; STIÉVENARD, Didier ; MELNYK, Oleg: Characterization of Nanogap Chemical Reactivity Using Peptide-Capped Gold Nanoparticles and Electrical Detection. In: *Bioconjugate Chemistry* 19 (2008), 802-805. <http://dx.doi.org/10.1021/bc8000084>. – DOI 10.1021/bc8000084 XXXVII
- [170] LIN, H.-Y. ; TSAI, L.-C. ; CHEN, C.-D.: Assembly of Nanoparticle Patterns with Single-Particle Resolution Using DNA-Mediated Charge Trapping Technique: Method and Applications. In: *Advanced Functional Materials* 17 (2007), Nr. 16, 3182–3186. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200601180>. – DOI 10.1002/adfm.200601180. – ISSN 1616–3028 XXXIX
- [171] SATO, Toshihiko ; AHMED, Haroon ; BROWN, David ; JOHNSON, Brian F. G.: Single electron transistor using a molecularly linked gold colloidal particle chain. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 2, 696-701. <http://dx.doi.org/10.1063/1.365600>. – DOI 10.1063/1.365600 XXXIX
- [172] KOBORI, H. ; TAKATA, N. ; FUKUTOME, N. ; YAMASAKI, A. ; SUGIMURA, A. ; TANIGUCHI, T. ; HORIE, T. ; NAITOH, Y. ; SHIMIZU, T.: Magneto-transport study of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles between Au nanogap electrodes on surface-oxidized Si substrate. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 331

(2013), Nr. 0, 88 - 91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.11.015>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2012.11.015. – ISSN 0304–8853 XL

- [173] MAJIMA, Yutaka: Single-electron transistors fabricated by electroless plated nanogap electrodes and chemisorbed Au nanoparticles. In: *Solid-State and Integrated Circuit Technology (ICSICT), 2010 10th IEEE International Conference on*, 2010, S. 1194–1197 XLI

## Anhang

### A.1. Zusammenfassung unterschiedlicher Immobilisierungsverfahren

In den Folgenden Tabellen ist eine Zusammenfassung unterschiedlicher Immobilisierungsverfahren gegeben. Während die erste Spalte auf die entsprechende Literaturstelle verweist, spiegelt die zweite Spalte die Methode zur NP-Positionierung wider. In der dritten und vierten Spalte werden die verwendeten Elektroden und der Abstand zwischen den Elektroden zueinander aufgeführt. Die fünfte Spalte kennzeichnet das Material und die Größe der verwendeten NPs. In der 6. Spalte sind die verwendeten Moleküle eingetragen. Die Anzahl der NP zwischen den Elektroden wird in der vorletzten Spalte aufgeführt. In der letzten Spalte wird der Fokus der Referenz wiedergegeben.

Ref.	NP-Positionierung	Elektrodenmaterial	Elektrodenabstand	NP-Material, Größe	NP-Ligandenhülle	Σ NP im Gap	Fokus
[123]	SAM	Au	60 nm 40 60	Au-80 Au-120 Au-40	2,5-Diphenylethynyl-4',4''-dithioacetyl-nitrobenzene	1 4 Viele	<i>IU</i> -Kurve
[99]	Aufdampfen	Au	10 nm	Au-5 bis Au-15		Viele	Coulomb-Blockade (CB)
[104]	DEPT	Au	400nm bis 5mm	Au-5 bis Au-30		NP-Ketten	<i>IU</i> -Kurve
[103]	DEPT	Pt	4 15 25	Pd-20	$H_2N-C_6H_4-SO_3Na$	Einzel	Temperaturabh. <i>IU</i> -Kurve
[105]	DEPT	Au	200nm	CdSe/ZnS-4,8	Triocetylphosphineoxide	Viele	Elektrolumineszenz
[54]	SAM	Au	10-70nm	Au-20	SAM-Dithiol	Viele	Immobilisierungsverfahren
[106]	DEPT	Au	20-560nm	Au-25	Alkanthiol	Einzel bis viele	Immobilisierungsverfahren

## A.1. Zusammenfassung unterschiedlicher Immobilisierungsverfahren

[166]	SAM	Au	300nm	Au-12	3-Aminopropyl-trimethoxysilane (APTMS) +DNA	Viele	<i>IU</i> -Kurve
[166]	SAM	Au	300nm	Au-12, 40, 60	APTMS +DNA	Viele	<i>IU</i> -Kurve
[107]	DEPT	AuPd-Pt	70nm	Au-40	Oligomeric-phenylene Ethynylene-Moleküle (OPE)-Dimer	Dimer	Temperaturabh. <i>IU</i> -Kurve
[167]	Spin-casting	Au-Pt	10nm 8,5nm	Au-8	Dodecanethiol	1	Coulomb-Blockade
[168]	SAM	Au	300-350nm	Au-13	3-Mercapto-propionic-Säure 22-Meroligo-nucleotide	Viele	pH abhängige <i>IU</i> -Kurve
[169]	SAM	Au	30-90nm	Au-10	Semicarbazide CHO	Viele	<i>IU</i> -Kurve
[91]	DEPT	Au	26nm	Au-30	mercaptohexanol	2	Coulomb-Blockade
[109]	DEPT	Au	60nm	ZnO-9		Viele	<i>IU</i> -Kurve

## Anhang A: Anhang

[49]	SAM	AuPd	50 $\mu$ m	Au5,6 oder Ag-5,6	C <sub>3</sub> OH, C <sub>6</sub> OH, C <sub>11</sub> OH, C <sub>10</sub> COOH, C <sub>11</sub> NM <sub>4</sub> e <sup>3+</sup> , C <sub>6</sub> , PhOH, PhCOOH	Viele Dicke: 120-300nm	Photoleitfähigkeit
[125]	SAM	Au	8	Au-3,4	C <sub>10</sub> S <sub>2</sub> C <sub>8</sub> S	Einzel	Coulomb-Blockade
[110]	DEPT		10 $\mu$ m		BBI	Kettenbildung	IU-Kurve
[112]	DEPT	Au	10	Au-20nm Au-10nm	Dithiothreitol	Einzel/ Abzählbar	Coulomb-Blockade
[120]	DEPT	Au	45-55		DNA-Molekül	Einzel	IU-Kurve
[113]	DEPT	Au	20	Au-20nm	BBI	Einzel/ Abzählbar	Immobilisierungsverfahren
[59]	SAM	Au	45-55		Oligothiophenepentamer	Abzählbar	Photoleitfähigkeit Coulomb-Blockade
[114]	DEPT	Au	7	Au-6nm bis Au-7nm	Biphenylpropanethiol (BP3)	Einzel	IU-Kurve
[121]	SAM	Au	20	Au-5	Aminopropyltriethoxysilane (APTES)	Reihe	IU-Kurve

## A.1. Zusammenfassung unterschiedlicher Immobilisierungsverfahren

[122]	SAM	Au	1 $\mu\text{m}$	Au-13 bis Au-15	Benzenedimethanethiol	Reihe	Coulomb-Blockade
[69]	DEPT	Pt	3, 5, 20nm	Au-5,10,20	BBI	Einzel	Immobilisierungsverfahren
[170]	SAM	Au	3, 5, 130	Au-13	Citrat, Oligonucleotides Biotin	Reihe	IU-Kurve
[150]	SAM	Au	10-20	Au-100	Citrat (BBI) APTES	Abzählbar	Immobilisierungsverfahren IU-Kurve
[151]	SAM	Ni	10-20	Au-80, Au-100nm	COOH, APTES	Einzel	Immobilisierungsverfahren IU-Kurve
[171]	SAM	Au	30	Au-10	NH und 1,6-hHexanedithiol (SH-((CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> )-SH) APTES	2-4	Coulomb-Blockade
[128]	SAM	Au	170	Au-50	Citrat, Octanthiol APTS	3 in Reihe	Coulomb-Blockade
[127]	SAM	Au	12	Au-5,8	Citrat APTS	Viele	Coulomb-Blockade
[117]	DEPT	Au	3 $\mu\text{m}$	Au-15,Au-5, Au-20	Ted Pella	Viele	Immobilisierungsverfahren

## Anhang A: Anhang

[116]	DEPT	Au	20	Pd-2 bis 4	Strem Chemicals Inc.	Viele	Wasserstoffabh. Leitfähigkeitsuntersuchungen
[131]	SAM	Au	6	Au6,2	Alkanedithiol gemixt mit Alkanethiol	2	
[131]	SAM	Au	6	Au6,2	Alkanedithiol gemixt mit Alkanethiol	2	Coulomb-Blockade
[98]	Aufgedampft	Au	10	CdSe-5,5	1,6-Hexanedithiol	Viele	Coulomb-Blockade
[172]	Aufgedampft	Au	50	Magnetite: $Fe_3O_4$ -40		Dicke 100nm	Magnetfeldabh. Leitfähigkeitsuntersuchungen
[108]	DEPT	Au	15-150	Au-20	BBI	Viele bis einzelne	Immobilisierungsuntersuchungen
[115]	DEPT	Au	20	Au-4,9	1,8-Octanedithiol (ODT)	ca. 10 NP	<i>IU</i> -Kurve Vibrationszustände
[118]	DEPT	Au	40-100	Au-5, Au-15, Au-30, Au-60	BBI	Ketten	Immobilisierungsverfahren
[126]	SAM	Au	4-10	Co-8	Oleic acid	Einzel	<i>IU</i> -Kurve

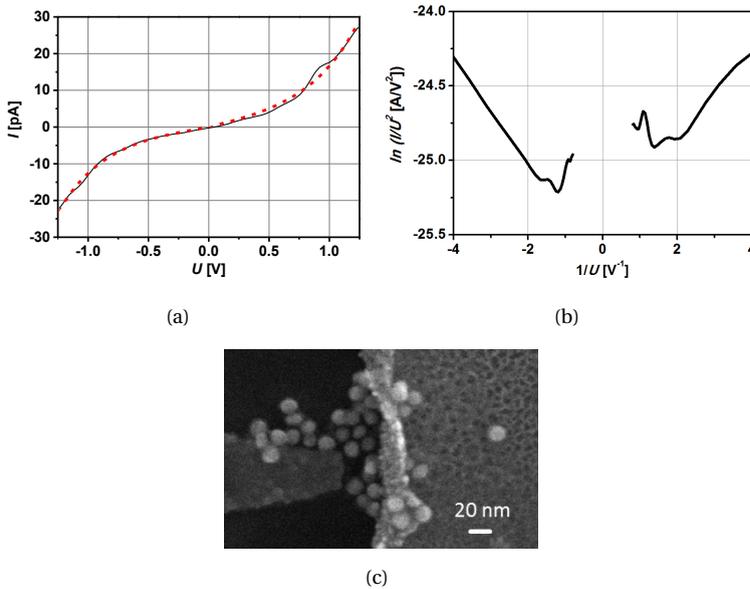
## A.1. Zusammenfassung unterschiedlicher Immobilisierungsverfahren

[173]	SAM	Au	8	Au-3,4	Octanethiol ( $C_8S$ ), Decane- dithiol ( $HS(CH_2)_{10}SH$ , $C_{10}S_2$ )	Einzel	Coulomb- Blockade
[58]	DEPT	Au	10	Au-6	Dithiolierte Tert- hiophene	Zwei	Coulomb- Blockade
[66]	SAM	Au		Au-3,9, Au-6,2	Decanethiol ( $CH_3(CH_2)_9SH$ )	Einzel	Coulomb- Blockade
[68]	SAM	Au	3	Au-4,9	Decanethiol ( $CH_3(CH_2)_9SH$ )	Einzel	Coulomb- Blockade
[60]		Au	5	Au-6	Dithiol	Einzel	Immobilisierungs- verfahren

**Tab. A.1.:** Beispiele für die verschiedenen Herstellungsverfahren der metallischen Nanoelektroden der unterschiedlichen Referenzen.

## A.2. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd" Anordnungen

In diesem Abschnitt wird eine zusätzliche Messkurve der Pt-MPA/AuNP/MPA-AuPd-Anordnungen für die Kategorie B gezeigt.

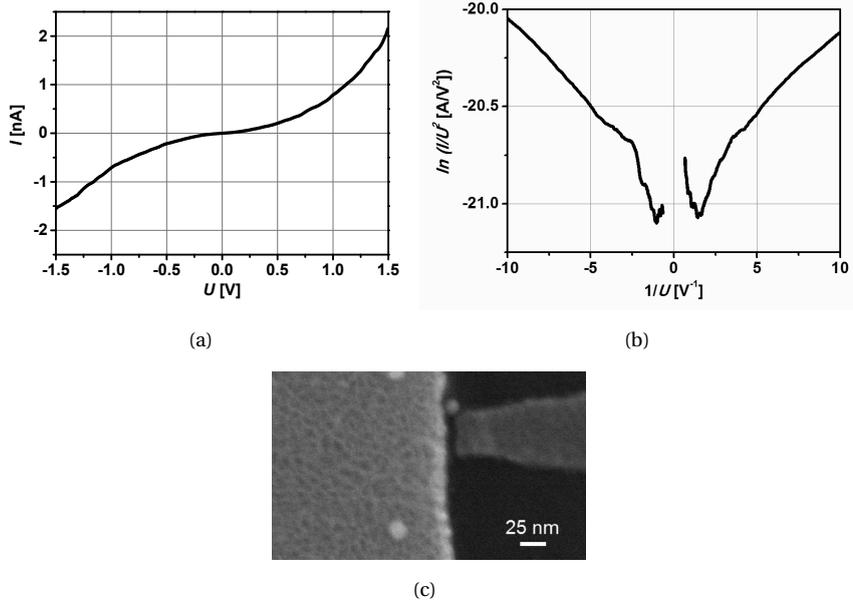


**Abb. A.1.:** Zusätzliche repräsentative Messungen für MPA-AuNP für den Leitfähigkeitsbereich 0,1 pS -2 nS (Kategorie B). a)  $I/U$ -Kurve (schwarz), exponentieller Fit nach Simmons-Modell (rot gestrichelt). b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild.

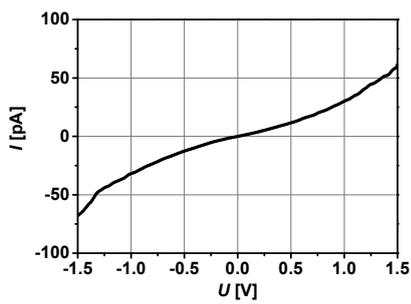
## A.3. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd" Anordnungen

In diesem Abschnitt werden zusätzliche Messkurven der MOA-AuNP zwischen den heterometallischen Nanoelektroden, immobilisiert aus der Phosphat-Pufferlösung gezeigt.

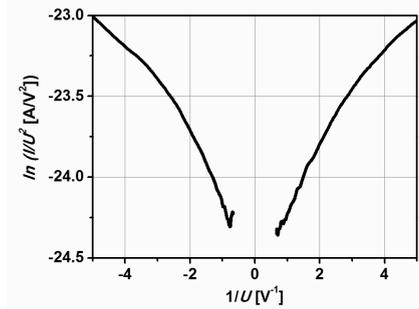
### A.3. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MOA/AuNP/MOA-AuPd" Anordnungen



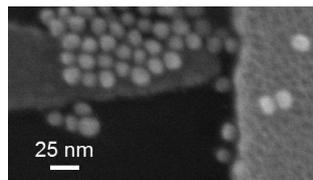
**Abb. A.2.:** Zusätzliche repräsentative Messungen eines einzelnen MOA-AuNPs aus Phosphat- Pufferlösung. a)  $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild.



(a)



(b)



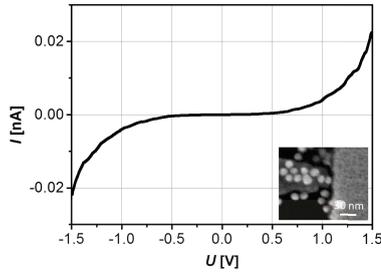
(c)

**Abb. A.3.:** Zusätzliche repräsentative Messungen für MOA-AuNP aus Phosphat- Pufferlösung. a)  $I/U$ -Kurve. b) Fowler-Nordheim-Auftragung (TVS). c) REM-Bild.

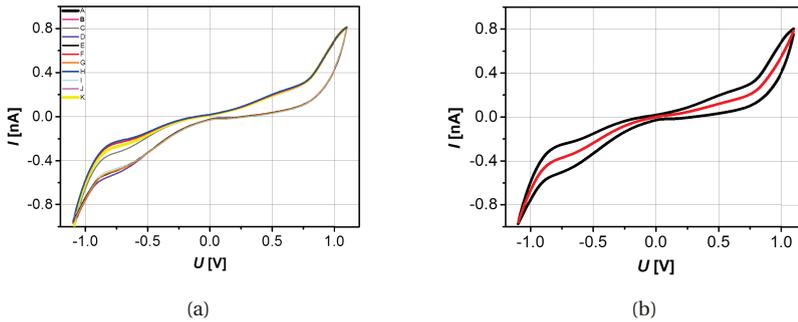
## A.4. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd" Anordnungen

### A.4. Zusätzliche Messkurven der "Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd" Anordnungen

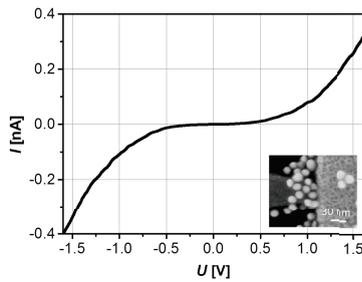
In diesem Abschnitt werden zusätzliche Messkurven der "Pt-MPA/AuNP/MOA-AuPd" Anordnungen für die unterschiedlichen Kategorien gezeigt.



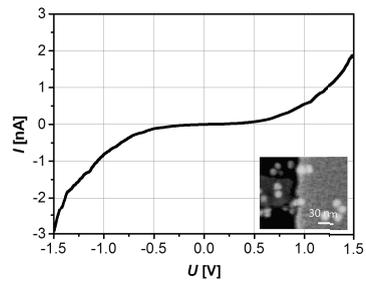
**Abb. A.4.:**  $I/U$ -Kurve für den Leitfähigkeitsbereich (Kategorie A) mit dazugehörigem REM-Bild.



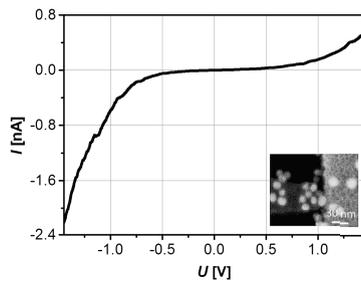
**Abb. A.5.:** a) Mehrere  $I/U$ -Zyklen für den Leitfähigkeitsbereich (Kategorie B). b) Die schwarze Kurve steht für die Mittelung über die gesamten  $I/U$ -Zyklen. Die rote Kurve ist die gemittelte Kurve über die schwarze Kurve.



(a)



(b)



(c)

**Abb. A.6.:** a) Mehrere  $I/U$ -Zyklen für den Leitfähigkeitsbereich (Kategorie B). b) Die schwarze Kurve steht für die Mittelung über die gesamten  $I/U$ -Zyklen. Die rote Kurve ist die gemittelte Kurve über die schwarze Kurve.

---

## Danksagung

Mein Dank gilt Professor Dr. Rainer Waser für die Möglichkeit, meine Doktorarbeit an seinem Institut Festkörperforschung 6) Peter Grünberg Institut 7 durchführen zu können. Vielen Dank für Ihr Gutachten.

Ich danke Professor Dr. Ulrich Simon für die Zustimmung, mein zweiter Gutachter zu sein.

Bei meiner Betreuerin Dr. Silvia Karthäuser möchte ich mich besonders für Ihre intensive Betreuung während meiner Zeit in Jülich bedanken. Die kreativen Diskussionen und die aufmunternden Worte waren eine große Unterstützung.

Dr. Corinna Kaulen und Dr. Melanie Homberger danke ich für die fruchtbaren Diskussionen und für die besonders angenehme Atmosphäre. Die Arbeit mit euch hat sehr viel Spaß gemacht.

Maria Garcia, Michaela Ott und Martina Heinz gilt mein besonderer Dank für die einwandfreie Organisation.

Marcel Gerst, René Borowski, Jochen Friedrich und Stefan Trellenkamp danke ich sehr herzlich für die technische Unterstützung, für viele fachliche Diskussionen und die persönlichen Gespräche.

Bei Dr. Marcel Manheller und Dr. Peter Kowalzik bedanke ich mich für die Einführung, die Diskussionen und die Anregungen rund um das Thema Molekularelektronik.

Allen Kollegen, insbesondere Dr. Anja Herpers, Max Mennicken, Alexander Soltow und Benedikt Arndt sei an dieser Stelle neben der fachlichen Hilfestellung für eine unvergessliche Zeit während meiner Doktorarbeit gedankt.

Ich möchte meinen Freunden Violett, Celina, Kim, Anja, Benedikt, Melisa, Neda, Flori, Patte und Meredi für ihre unerschöpfliche Geduld danken.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie und Benjamin bedanken, die immer an mich geglaubt haben.



Band / Volume 28

**Characterization, integration and reliability of HfO<sub>2</sub> and LaLuO<sub>3</sub> high-κ/metal gate stacks for CMOS applications**

A. Nichau (2013), xi, 177 pp

ISBN: 978-3-89336-898-3

Band / Volume 29

**The role of defects at functional interfaces between polar and non-polar perovskite oxides**

F. Gunkel (2013), X, 162 pp

ISBN: 978-3-89336-902-7

Band / Volume 30

**Parallelisation potential of image segmentation in hierarchical island structures on hardware-accelerated platforms in real-time applications**

S. Suslov (2013), xiv, 211 pp

ISBN: 978-3-89336-914-0

Band / Volume 31

**Carrier mobility in advanced channel materials using alternative gate dielectrics**

E. Durğun Özben (2014), 111 pp

ISBN: 978-3-89336-941-6

Band / Volume 32

**Electrical characterization of manganite and titanate heterostructures**

A. Herpers (2014), ix, 165 pp

ISBN: 978-3-89336-948-5

Band / Volume 33

**Oxygen transport in thin oxide films at high field strength**

D. Weber (2014), XII, 115 pp

ISBN: 978-3-89336-950-8

Band / Volume 34

**Structure, electronic properties, and interactions of defects in epitaxial GaN layers**

P. H. Weidlich (2014), 139 pp

ISBN: 978-3-89336-951-5

Band / Volume 35

**Defect Engineering of SrTiO<sub>3</sub> thin films for resistive switching applications**

S. Wicklein (2014), xi, 144 pp

ISBN: 978-3-89336-963-8

Band / Volume 36

**Integration and Characterization of Atomic Layer Deposited TiO<sub>2</sub> Thin Films for Resistive Switching Applications**

M. Reiners (2014), xiv, 166 pp

ISBN: 978-3-89336-970-6

Band / Volume 37

**Resistive switching in ZrO<sub>2</sub> based metal-oxide-metal structures**

I. Kärkkäinen (2014), xviii, 125 pp

ISBN: 978-3-89336-971-3

Band / Volume 38

**Resistive switching phenomena of extended defects in Nb-doped SrTiO<sub>3</sub> under influence of external gradients**

C. Rodenbücher (2014), xiii, 200 pp

ISBN: 978-3-89336-980-5

Band / Volume 39

**Micro-spectroscopic investigation of valence change processes in resistive switching SrTiO<sub>3</sub> thin films**

A. Köhl (2014), viii, 166 pp

ISBN: 978-3-89336-988-1

Band / Volume 40

**Strained Silicon and Silicon-Germanium Nanowire Tunnel FETs and Inverters**

S. Richter (2014), iii, 117 pp

ISBN: 978-3-95806-002-9

Band / Volume 41

**Integration of Redox-Based Resistive Switching Memory Devices**

F. Lentz (2014), i, 166 pp

ISBN: 978-3-95806-019-7

Band / Volume 42

**Ladungstransportuntersuchungen an nanofunktionalen Bauelementen mit Diodencharakteristik basierend auf funktionalisierten Nanopartikeln**

N. Babajani (2015), iv, 138, XLVII

ISBN: 978-3-95806-026-5

Weitere **Schriften des Verlags im Forschungszentrum Jülich** unter  
<http://www.zb1.fz-juelich.de/verlagextern1/index.asp>



**Information**  
**Band/ Volume 42**  
**ISBN 978-3-95806-026-5**

