

Chemie und Physik in einer Dimension — das $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodraht System

Inaugural – Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Andreas Heidelberg
aus Solingen

Düsseldorf 2005

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Prof. Dr. J. W. Schultze

Korreferenten: Prof. Dr. C. Seidel, Prof. Dr. J. J. Boland

Externer Referent: Prof. Dr. G. Wittstock

Tag der mündlichen Prüfung: 02.02.2005

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter Anleitung von Prof. Dr. J. W. Schultze angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. J. W. Schultze für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die interessante Themenstellung, die gewährte Freiheit bei der Arbeit, das Interesse und die fruchtbaren Diskussionen. Darüber hinaus danke ich für die Möglichkeit, die Ergebnisse dieser Arbeit auf Tagungen vorstellen zu können.

Weiterhin möchte ich danken: Prof. Dr. C. Seidel für die Übernahme des Korreferates,

Prof. Dr. J. J. Boland für die Ermöglichung meiner Forschungsaufenthalte in seiner Arbeitsgruppe an der University of North Carolina at Chapel Hill und Trinity College Dublin, seine stete Diskussionsbereitschaft und die Übernahme des dritten Gutachtens,

PD. Dr. G. Staikov für die vielen interessanten Diskussionen und Anregungen,

Dr. R. M. Langford für die Durchführung der STEM Messungen an Nano-drahtquerschnitten,

allen Institutsmitgliedern der Arbeitskreise Schultze und Boland für die gute Arbeitsatmosphäre,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) und der Science Foundation Ireland (SFI) für die finanzielle Unterstützung.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und Freunden für das Verständnis und die Unterstützung beim Anfertigen dieser Arbeit.

Veröffentlichungen im Rahmen der Dissertation

- A. Heidelberg, H. Bloeiß, J. W. Schultze, C. J. Booth, E. T. Samulski, and J. J. Boland,
Electronic Properties of LiMo₃Se₃-Nanowires and Mo₃Se₃-Nanowire-Networks for Nanoscale Electronic Devices,
Z. Phys. Chem. **217** (2003) 573 - 585

Eigene Vorträge

- A. Heidelberg, B. Wu, J. W. Schultze, J. J. Boland
Mechanical properties of nanowires
Trinity College Dublin and Veeco Instruments SPM Conference and Users Meeting, Dublin, Irland, 2004
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. J. Boland, J. W. Schultze
Electrical and Electrochemical properties of 1D materials— the X⁺(Mo₃Se₃)⁻ nanowire system
2nd Spring Meeting of the International Society of Electrochemistry, Xiamen, China, 2004
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. J. Boland, J. W. Schultze
Characterisation of the X⁺(Mo₃Se₃)⁻ nanowire system by electrical and electrochemical methods
1st Euregio Workshop and 68th -AGEF Seminar, Kerkrade, Niederlande, 2004
- A. Heidelberg, J. G. Sheridan, G. Staikov, J. W. Schultze and J. J. Boland
Mo₃Se₃ nanowires - mechanical and electrical properties at the nanoscale
American Vacuum Society 50th International Symposium, Baltimore, USA, 2003
- A. Heidelberg, J. J. Boland, G. Staikov, J. W. Schultze
Electronic Properties of the Inorganic Polymer LiMo₃Se₃ and Mo₃Se₃-Nanowire-Networks
54th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sao Carlos, Brasilien, 2003
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
Mechanical and electrical properties of Mo₃Se₃ nanowires and nanowire networks
Forschungszentrum Jülich, 2003
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
Mechanical and electrical properties of Mo₃Se₃ nanowires and nanowire networks
American Vacuum Society 49th National Symposium, Denver, USA, 2002

Postervorträge

- A. Heidelberg, J. G. Sheridan, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
Electrochemical and Electrical properties of 1D Materials - the LiMo_3Se_3 nanowire system
5th International Symposium on Electrochemical Micro & Nano System Technologies, Tokyo, Japan, 2004
- A. Heidelberg, J. G. Sheridan, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
Chemistry and Physics of the Mo_3Se_3 nanowire system
Trinity College Dublin and Veeco Instruments SPM Conference and Users Meeting, Dublin, Ireland, 2003
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. J. Boland, J. W. Schultze
Electrochemical and mechanical properties of Mo_3Se_3 -nanowires as building blocks for future nanoscale electronic devices
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, Deutschland, 2002

Poster

- A. Heidelberg, J. G. Sheridan, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
Electrochemical and Electrical properties of 1D Materials - the LiMo_3Se_3 nanowire system
5th International Symposium on Electrochemical Micro & Nano System Technologies, Tokyo, Japan, 2004
- A. Heidelberg, J. G. Sheridan, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
Chemistry and Physics of the Mo_3Se_3 nanowire system
Trinity College Dublin and Veeco Instruments SPM Conference and Users Meeting, Dublin, Ireland, 2003
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
 LiMo_3Se_3 — Chemistry and Physics in One Dimension
9th International Fischer Symposium and final Workshop of the DFG priority program – Fundamentals of electrochemical Nanotechnology, München, Deutschland, 2003
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. W. Schultze, J. J. Boland
Mechanical and electrical properties of Mo_3Se_3 nanowires and nanowire networks
Materials Research Society-NC Section, Carolinas Central Chapter of ASM International Joint Meeting, Raleigh, USA, 2003
- A. Heidelberg, G. Staikov, J. J. Boland, J. W. Schultze
Electrochemical and mechanical properties of Mo_3Se_3 -nanowires as building blocks for future nanoscale electronic devices
53rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Düsseldorf, Deutschland, 2002

-
- A. Heidelberg, N. Fink, C. Stromberg, J. W. Schultze
Oberflächenanalytik an Katalysatormaterialien für Brennstoffzellen
NaKaB-Statusseminar, Düsseldorf, Deutschland, 2001

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	Allgemein	2
1.2	Zielsetzung der Arbeit	3
1.3	Literaturüberblick	4
2	Theoretischer Teil	6
2.1	Rastersondenmikroskopie (SPM)	6
2.2	Elektronische Transporteigenschaften von Nanodrähten	19
2.3	Charge Density Waves	20
2.4	Bjerrum Theorie	21
2.5	Viskosimetrie	22
2.6	Lichtstreuung	23
3	Experimenteller Teil	24
3.1	Darstellung von LiMo_3Se_3	24
3.2	LiMo_3Se_3 in Lösung	25
3.3	Viskositätsmessungen an LiMo_3Se_3 Lösungen	25
3.4	UV-VIS Messungen an LiMo_3Se_3 Lösungen	26
3.5	Lichtstreuung von LiMo_3Se_3 Lösungen	26
3.6	Darstellung von ionenausgetauschten $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken	26
3.7	Charakterisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten - verwendete Substrate	27
3.8	Charakterisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten mittels TEM	29
3.9	AFM Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtbündeln	30
3.10	Elektrische Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtfilmen	32
3.11	Elektrochemische Charakterisierung von LiMo_3Se_3	35
3.12	XPS Messungen an Nanodrahtfilmen	36
3.13	Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten	37
4	Ergebnisse und Diskussion	42
4.1	Röntgendiffraktometrie an InMo_3Se_3 und LiMo_3Se_3	42
4.2	Kristallstruktur von LiMo_3Se_3 und InMo_3Se_3	43
4.3	Charakterisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten mittels TEM	44
4.4	AFM Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtbündeln	48
4.5	LiMo_3Se_3 in Lösung	52
4.6	Wachstumsmodell für LiMo_3Se_3 Nanodrähte und Nanodrahtnetzwerke	56
4.7	Elektrische Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten	58
4.8	Elektrochemische Charakterisierung von LiMo_3Se_3	67
4.9	XPS Messungen an LiMo_3Se_3 Kristallen und Filmen	77
4.10	Mechanische Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln	80
4.11	Ionenausgetauschte $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke	90
5	Zusammenfassung	105
6	Anhang	108
6.1	Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	108
6.2	Gleichungsverzeichnis	111
	Bibliography	113

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Allgemein

Die kontinuierlich Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen in den letzten 20 Jahren hatte einen großen Einfluss auf unser Leben und unsere Gesellschaft und führte zum Informationszeitalter. Elektronische Bauteile wurden kleiner, leistungsfähiger und energieeffizienter. Mit immer kleiner werdenden elektronischen Bauteilen schrumpfen auch die Dimensionen der individuellen Bausteine, wie zum Beispiel der Transistoren und nähern sich mehr und mehr atomaren Dimensionen an. Der zur Zeit kleinste, auf Siliziumtechnologie basierende Transistor hat eine Länge von 6 nm und wurde von IBM vorgestellt. Die kleinsten in Massenproduktion von Intel hergestellten Transistoren haben eine Länge von 90 nm. Bis zum Jahre 2009 ist mit einer Reduktion der Länge der Transistoren auf 32 nm zu rechnen [1].

Heute erfolgt die Herstellung von Prozessoren basierend auf dem so genannten top-down Verfahren. Ausgehend von einem Siliziumwafer werden die einzelnen Prozessoren und ihre Bausteine durch photolithographische Verfahren, Ätzen sowie Metall- und Oxidabscheidung hergestellt. Über das top-down Verfahren können die erzeugten Strukturen jedoch nicht beliebig verkleinert werden. Desweiteren stellt die Wärmeentwicklung aufgrund von Leckströmen bei der fortschreitenden Miniaturisierung der Schaltkreise basierend auf der Siliziumtechnologie ein fundamentales Problem dar. Die Verkleinerung der Dimensionen der Metalloxid Halbleiter Feldeffekt Transistoren (MOSFETs) hat zwar zu einer Verringerung der Wärmeentwicklung pro Baustein geführt, bedingt durch den dramatischen Anstieg der Anzahl von Bausteinen pro Chip, wurde das Problem jedoch nicht gelöst und ein Hauptteil der Forschung im Bereich der Chipherstellung beschäftigt sich mit dem Problem der Wärmeableitung durch Verwendung neuer Materialien und neuer Prozessorgeometrien.

Ein Verfahren, das diese Limitierungen umgehen könnte, ist das sogenannte bottom-up Verfahren. Hierbei sollen die elektronischen Bausteine, wie zum Beispiel Moleküle oder Nanodrähte durch Selbstorganisation von kleineren Teilchen (Atomen, Monomeren und Oligomeren) direkt auf der Substratoberfläche hergestellt werden. Um das bottom-up Verfahren technisch realisieren zu können, muss bekannt sein, welche Bausteine zur Verfügung stehen, welche elektronischen und mechanischen Eigenschaften diese besitzen und wie aus den Bausteinen elektronische Bauteile hergestellt werden können.

Die Dimensionalität der verwendeten Bausteine spielt hierbei eine entschei-

dende Rolle in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der verwendeten Materialien [2, 3, 4, 5, 6, 7].

Nanodrähte stellen eindimensionale Strukturen dar. Sie sind die kleinsten Strukturen, die für einen effizienten Elektronentransport und den Transport von optischen Anregungen benutzt werden können, was sie für zukünftige elektronische und optische Anwendungen im Nanometermaßstab interessant macht [3, 8, 9]. An Nanodrähten sollte es möglich sein, den Übergang von atomaren zu Festkörpereigenschaften beobachten zu können. Sind die Nanodrähte hinreichend klein, kommt es zu einer Lokalisierung der elektronischen Zustände (Quantum Size Effect (QSE)). Der QSE spielt bei Temperaturen, die klein im Vergleich zu der Aufspaltung der Energiezustände sind, eine Rolle [10].

Neben den elektronischen Eigenschaften sind auch die mechanischen Eigenschaften eindimensionaler Materialien von entscheidender Bedeutung. Neben der Verwendung als Bausteine für hochbelastbare Werkstoffe (space elevator) sind die mechanischen Eigenschaften auch bei der Herstellung der elektronischen Bauteile von fundamentaler Bedeutung, da die einzelnen Bauteile alle Prozessschritte unbeschadet überstehen müssen und auch bei Benutzung nicht versagen sollten.

Über rastersondenmikroskopische Methoden (Scanning Probe Microscopy (SPM)), insbesondere Rastertunnelmikroskopie [11] und Rasterkraftmikroskopie [12] ist es möglich eindimensionale Strukturen orts aufgelöst und mit atomarer Auflösung abzubilden. Diese Methoden ermöglichen es ebenfalls magnetische, mechanische und elektronische Eigenschaften mit höchster Ortsauflösung zu untersuchen, sowie Manipulationen an Nanostrukturen durchzuführen.

1.2 Zielsetzung der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Charakterisierung des $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtsystems (mit $X^+ = \text{Li}^+$ oder ein positiv geladener organischer Ligand) im Hinblick auf dessen elektronische, elektrochemische und mechanische Eigenschaften. LiMo_3Se_3 Nanodrähte stehen hierbei im Mittelpunkt der Untersuchungen.

LiMo_3Se_3 bildet quasi-eindimensionale Kristalle, die sich in polaren Lösungsmitteln auflösen. Aus den Lösungen können einzelne Nanodrähte, Nanodrahtbündel und Nanodrahtnetzwerke abgeschieden werden. Über Untersuchungen der Nanodrahtlösungen mittels Viskosimetrie und Lichtstreuung und Betrachtung der verschiedenen auf den Substratoberflächen beobachteten Strukturen soll ein Wachstumsmodell für LiMo_3Se_3 Nanodrähte entwickelt werden.

Die lokalen elektronischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln werden durch STS Messungen bei Raumtemperatur sowie bei 80 K untersucht. Um die elektronischen Eigenschaften entlang der Nanodrahtbündel zu betrachten werden Vierpunktmessungen an den Nanodrahtbündeln durchgeführt. Durch Leitfähigkeitsmessungen unter Luftzutritt soll die Korrosionsstabilität der Nanodrähte an Luft untersucht werden. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von LiMo_3Se_3 wird an Nanodrahtfilmen in einem Temperaturbereich von 10 K bis Raumtemperatur untersucht.

Um den Oxidationsprozess der Nanodrähte besser verstehen zu können werden elektrochemische Messungen an Nanodrahtfilmen, sowohl in sauerstoff- und

wasserfreien Lösungsmitteln als auch in wässrigen Lösungen durchgeführt.

Die Kontaktierung von Nanodrähten spielt im Hinblick auf eine technische Anwendung eine fundamentale Rolle. Die Metallisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten soll im Hinblick auf deren Oxidationsstabilität näher erörtert werden.

Messungen zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten werden durch AFM Manipulationen der abgeschiedenen Nanodrähte durchgeführt und das E-Modul sowie die maximale Biegestärke bestimmt. Desweiteren soll die Abhängigkeit des E-Moduls und der Biegestärke vom Nanodrahtdurchmesser betrachtet werden.

Durch Austausch des Li-Kations gegen verschiedene einfach positiv geladene organische Liganden soll die Oxidationsstabilität der Nanodrähte verbessert, der Einfluss der Liganden auf die Korrosionsstabilität erörtert und die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit für die erhaltenen Verbindungen untersucht werden.

1.3 Literaturüberblick

In der Literatur finden sich mehrere hundert Publikationen zu metallischen Nanodrähten. Aber nur wenige Darstellungsmethoden liefern Nanodrähte mit einem kleinen Durchmesser bei einer großen Länge [13]. Ein weiteres Problem besteht darin, dass häufig, wie zum Beispiel bei Kohlenstoffnanoröhren, die einzelnen Nanodrähte oder -röhren unterschiedliche elektronische Eigenschaften besitzen [14, 15].

Allongue et al. [13] zeigt, dass es möglich ist eindimensionale Strukturen aus Cluster wachsen zu lassen. Hierzu wird Au elektrochemisch an Stufen auf Si(111) abgeschieden. Ein Problem ist, dass die so geformten Nanodrähte an den Stufen fixiert sind. Ein weiterer elektrochemischer Ansatz wird von Penner et al. [16] vorgestellt. Desweiteren ist es möglich atomare Nanodrähte zwischen einer STM- oder AFM-Spitze und dem Substrat wachsen zu lassen, was von Tao et al. gezeigt worden ist [17, 18, 19, 20]. Hier besteht jedoch das Problem, dass die Nanodrähte ebenfalls nicht isoliert werden können, dass nur ein Nanodraht pro Verfahrensschritt hergestellt werden kann und dass die Nanodrähte in ihrer Länge limitiert sind. Kohlenstoffnanoröhren können in großer Anzahl dargestellt werden, jedoch erhält man ein Gemisch aus metallischen und halbleitenden Röhren [15].

Bei den hier untersuchten LiMo_3Se_3 Nanodrähten handelt es sich um eine quasi-eindimensionale Verbindung, die man in beliebigen Mengen durch eine Festkörperreaktion synthetisieren kann. Diese Verbindung wurde erstmalig 1980 von Potel et al. dargestellt [21]. Ein Vorteil der Verbindung ist, dass sie in polaren Lösungsmitteln gelöst werden kann [22]. Bei der Abscheidung aus den Nanodrahtlösungen bilden sich auf den Substratoberflächen Nanodrahtbündel und Nanodrahtnetzwerke. Dieses Verhalten wurde bislang in der Literatur nicht beschrieben und es wurde bisher kein Wachstumsmodell für die verschiedenen gefundenen Strukturen postuliert. Im Hinblick auf ihre elektronischen Eigenschaften sind LiMo_3Se_3 Nanodrähte wenig charakterisiert. Messungen wurden lediglich an makroskopischen Kristallen durchgeführt [23]. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen an MMo_6Te_6 und MMo_6Se_6 mit $M = \text{K, Rb, Cs und Tl}$ zeigen einen Übergang von metallischem zu halbleitendem Verhalten bei tiefen Temperaturen, was auf eine Peierlsstörung zurückgeführt werden kann [23, 24].

Es wurden jedoch keine Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten durchgeführt. Venkataraman et al. hat erste STM und STS Messungen an einzelnen Nanodrähten und Nanodrahtbündeln durchgeführt [14]. Das Leitfähigkeitsverhalten der Nanodrähte in Bezug auf ihre Korrosionsstabilität als auch auf die Temperaturabhängigkeit wurde bislang nicht untersucht.

Das elektrochemische Verhalten von LiMo_3Se_3 Nanodrähten wurde noch nicht betrachtet.

Messungen zu den mechanischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 wurden bislang nicht durchgeführt. Insgesamt finden sich in der Literatur nur wenige Messungen zu den mechanischen Eigenschaften von Nanodrähten und Nanoröhren. Frühe Studien an Whiskern im Mikrometerbereich zeigten, dass diese eine über 10 mal größere Streckfestigkeit besitzen als die korrespondierenden Festkörper [25]. Neuere Messungen an nanokristallinen Metallen zeigen bemerkenswerte Unterschiede bei den mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu grobkörnigen Metallen [26, 27, 28, 29, 30]. Nanokristallines Kupfer zeigt hohe Streckfestigkeit (bis hin zu 0,5 GPa) und nahezu perfektes elastoplastisches Verhalten [26] sowie superplastisches Verhalten bei Raumtemperatur [27]. Für nanokristallines Nickel wird eine reversible Verbreiterung der Röntgenbeugungspeaks unter plastischer Deformation beobachtet [28]. Im Gegensatz hierzu sind die mechanischen Eigenschaften von Objekten im Nanometermaßstab, wie zum Beispiel von Nanodrähten, wesentlich schlechter charakterisiert. Dies kann auf Schwierigkeiten bei der Verwendung von Standard Streck- oder Biegetests im Nanometermaßstab zurückgeführt werden. In der Literatur finden sich Messungen zur mechanischen Charakterisierung von Nanodrähten mittels TEM [31, 32, 33] und AFM [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43]. AFM Manipulationen sind aufgrund ihrer hohen Ortsauflösung und der Kraftempfindlichkeit von besonderem Interesse. Bis heute wurden Kraft-Deformations (F-d) Kurven an einigen Nanodrahtsystemen (SiC Nanodrähte, Kohlenstoffnanoröhren, Polypyrol- und WS_2 Nanoröhren) durchgeführt. Bei diesen Messungen wurden die Nanodrähte entweder an einem Ende fixiert [34] oder über Poren im Substrat positioniert [35, 36, 37, 38, 39]. Bei der ersten Methode treten Probleme mit der Bestimmung des Fixierungspunktes und den Nanodraht-Substrat-Wechselwirkungen auf, die zweite Methode zeigt schlecht definierte Nanodrahtfixierung. Messungen der Streckfestigkeit und der maximalen Stärke der Nanodrähte sind noch schwieriger durchzuführen und bedienten sich Streckexperimenten ohne Ortskontrolle [44, 45] und Biegeexperimenten mit schlecht definierten mechanischen Wechselwirkungen [34]. Die in der Literatur beschriebenen Methoden sind nicht in der Lage, die Nanodrahtsteifheit, -festigkeit und das Verhalten der Nanodrähte während plastischer Verformung und Versagen mit hinreichender Zuverlässigkeit zu messen. Die in dieser Arbeit auf AFM Manipulationen basierenden Messungen sind in der Lage das gesamte Spektrum der mechanischen Eigenschaften von Nanodrähten vom E-Modul über die Streckfestigkeit bis hin zu plastischer Deformation und Versagen der untersuchten Struktur zu charakterisieren.

Eine chemische Modifikation der Nanodrähte durch Austausch des Li-Kations gegen organische positiv geladene Liganden wurde nur von einer Arbeitsgruppe durchgeführt [46]. Es wurde jedoch nicht der Einfluss der Liganden auf die elektronischen Eigenschaften sowie die Korrosionsstabilität betrachtet.

Kapitel 2

Theoretischer Teil

In diesem Kapitel sollen die für das Verständnis dieser Arbeit notwendigen Theorien und Gleichungen vorgestellt werden. Die Darstellung erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, da dies über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde.

Eine der Hauptuntersuchungsmethoden in dieser Arbeit ist die Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy SPM) mit den beiden Techniken Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy STM) und Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy AFM). Desweiteren soll die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von Nanodrähten mittels AFM dargestellt werden. Sowie eine Einführung in die elektronischen Transporteigenschaften von Nanostrukturen gegeben werden. Um das Verhalten der Nanodrähte in Lösung zu erklären wird eine kurze Einführung in die Bjerrum Theorie, Viskositätsmessungen und Lichtstreuung gegeben.

2.1 Rastersondenmikroskopie (SPM)

Rastersondenmikroskope sind Instrumente zur Oberflächenanalyse. Bei allen Rastersondenmikroskopen wird eine sehr feine Spitze über die Probenoberfläche gerastert und die Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe detektiert. Aus den aufgenommenen Informationen kann dann ein Bild der Oberfläche erstellt werden. Neben der Topographie der Oberfläche können auch verschiedene andere Oberflächeneigenschaften sichtbar gemacht werden, worauf im folgenden näher eingegangen werden soll.

2.1.1 Das Rastertunnelmikroskop (STM)

Das STM wurde 1982 von Binning, Rohrer, Gerber und Weibel bei IBM in Zürich entwickelt [11]. 1986 erhielten Binning und Rohrer den Physiknobelpreis für diese Entwicklung.

Das STM ist ein Instrument zur Analyse von metallischen und halbleitenden Substraten. Beim STM wird eine Spannung zwischen einer feinen Metallspitze, an deren Ende sich im Idealfall nur ein einziges Atom befindet, und einer leitfähigen Probe angelegt. Bringt man die Spitze und die Probenoberfläche auf eine Entfernung von wenigen Angström zusammen, fließt aufgrund des isoenergetischen Tunneleffekts ein Tunnelstrom. Abbildung 2.1 gibt den Aufbau eines

STM-Experiments schematisch wieder.

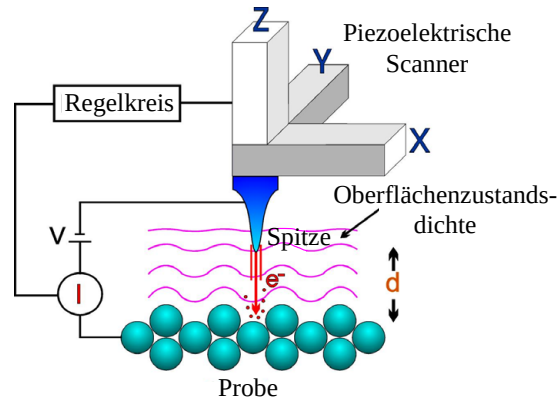


Abbildung 2.1: Schemazeichnung des experimentellen Aufbaus eines STM-Experiments im Constant Current Mode.

Durch den Tunnelstrom kann der Abstand zwischen der Spitze und der Probe kontrolliert werden. Da der Tunnelstrom exponentiell von der Entfernung zwischen der Probenoberfläche und der Spitze abhängt, ist die Abstandskontrolle durch Tunneln sehr empfindlich. Über den Tunnelstrom können auch lokale physikalische Eigenschaften der Probe untersucht werden (Rastertunnelspektroskopie - STS).

Ein STM kann in zwei unterschiedlichen Betriebsmodi arbeiten, dem Constant Height Mode und dem Constant Current Mode.

Beim Constant Current Mode wird die Tunnelspitze über die Probenoberfläche gerastert, während der Tunnelstrom, mittels eines Regelsystems konstant gehalten wird. Zeichnet man die vertikale Position z der Spitze als eine Funktion der lateralen Position (x, y) auf, ergibt sich ein dreidimensionales Abbild $z(x, y)$ der Probenoberfläche. Die Steuerung der Spitze kann sowohl vertikal als auch horizontal über piezoelektrische Kristalle mit einer subatomaren Genauigkeit realisiert werden. Die Regelgröße des Regelsystems ist die Spannung, die an den Piezos angelegt wird, da das Anlegen einer Spannung an einen Piezo bei diesem eine Ausdehnung bzw. eine Kontraktion bewirkt.

Beim Constant Height Mode wird der Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche konstant gehalten und die Veränderung des Tunnelstroms detektiert.

2.1.2 Der Tunneleffekt

Das STM macht sich das quantenmechanische Phänomen des Elektronentunnelns zu nutze. Nach der klassischen Mechanik kann ein Teilchen (Elektron), das auf eine (Potential-)Barriere trifft, diese nicht durchdringen, wenn seine Energie geringer ist als die der Barriere. Für eine hinreichend dünne Barriere besteht nach der Quantenmechanik eine endliche Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen (Elektron) die Barriere durchdringen kann. Dieser Vorgang wird tunneln genannt und ist möglich, da man nach der Quantenmechanik Teilchen durch eine Wellengleichung beschreiben kann. Diese Wellengleichung muss bestimmte Eigenschaften erfüllen, die im ersten Axiom der Quantenmechanik definiert werden.

Ein quantenmechanisches System wird durch eine stetige und eindeutige Funktion Ψ beschrieben, die von den Koordinaten aller Teilchen und der Zeit abhängt.

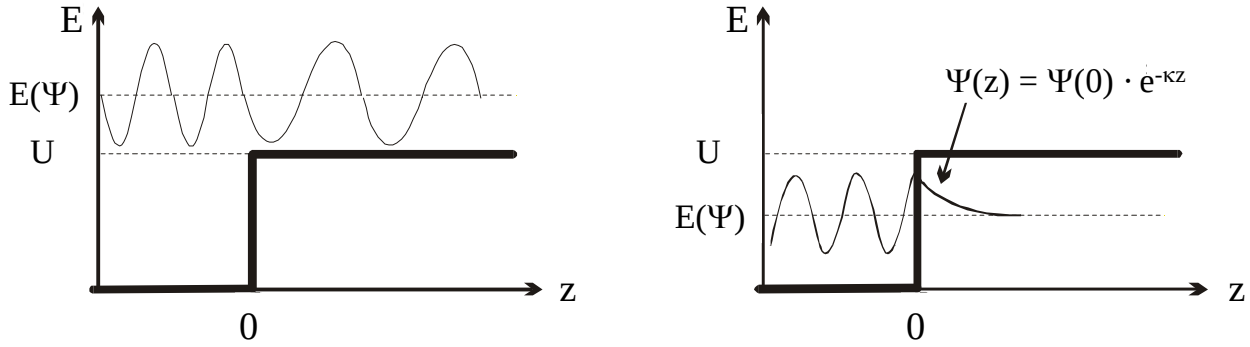


Abbildung 2.2: Energiediagramm a) die Energie des Elektrons ist größer als das Potential der Barriere ($E > U$) und b) die Energie des Elektrons ist kleiner als das Potential der Barriere ($E < U$)

$$\Psi = \Psi(x, y, z, t) \quad (2.1)$$

Die Wahrscheinlichkeit W , das Teilchen im Volumenelement $dx dy dz$ an der Stelle xyz zu finden, ist gegeben durch:

$$W(x, y, z, t) dx dy dz = |\Psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz \quad (2.2)$$

Abbildung 2.2 zeigt qualitativ die Wellenfunktion eines Elektrons in der Nähe eines eindimensionalen Potentialwalls. Abbildung 2.2a zeigt die Wellenfunktion eines Elektrons, dessen Energie höher ist als die des Potentialwalls. Ist die Energie des Potentialwalls größer als die Energie des Elektrons, kann die Wellenfunktion innerhalb der Barriere durch folgende Gleichung beschrieben werden.

$$\Psi(z) = \Psi(0) \cdot e^{-\kappa z} \quad (2.3)$$

κ kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$\kappa = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (U - E)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot \Phi}}{\hbar} \quad (2.4)$$

Die Wellenfunktion eines Teilchens (Elektrons) im Inneren einer Potentialbarriere ist demzufolge von Null verschieden und fällt innerhalb der Barriere exponentiell ab. Für eine hinreichend dünne Barriere ist die Amplitude der Wellenfunktion nach dem Durchdringen der Barriere von Null verschieden und die Teilchen (Elektronen) können durch die Barriere tunneln (siehe Abbildung 2.3).

Während eines STM-Experiments tunneln, abhängig vom angelegten Bias, Elektronen durch die Barriere von der Probe zur Spitze (filled states image) oder von der Spitze zur Probe (empty states images). In Abbildung 2.3 liegt ein positives Bias an der Probe und Elektronen können von der Spitze zur Probe tunneln.

Der Tunneltransmissionskoeffizient $T(E)$ eines Elektrons der Energie E durch eine eindimensionale Potentialbarriere ist gegeben durch [47]:

$$T(E) = g \cdot \exp(-2 \cdot \kappa \cdot d) \quad (2.5)$$

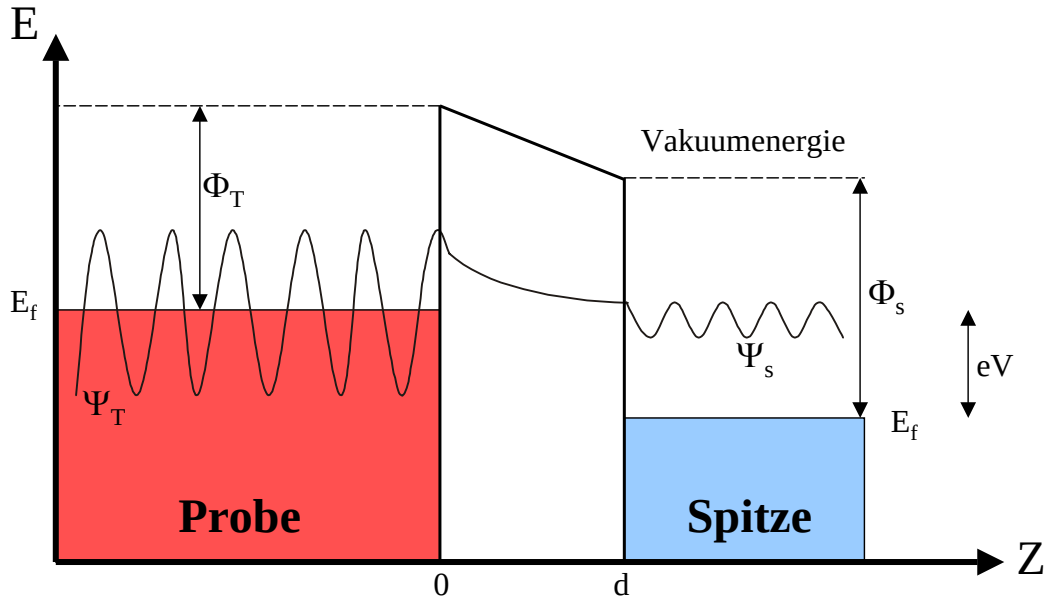


Abbildung 2.3: Energiediagramm für ein STM-Experiment. Φ_T und Φ_S sind die Austrittsarbeiten und Ψ_T und Ψ_S sind die Wellenfunktionen für die Spitze und die Probe. E_f ist die Fermi-Energie für die Spitze und die Probe. V ist das angelegte Bias.

wobei d der Abstand zwischen Probe und Spitze ist. κ ist gegeben durch Gleichung 2.4, in der U durch die von den Elektronen erfahrene durchschnittliche Barrierenhöhe ersetzt wird.

$$U = \frac{\Phi_T + \Phi_S + e \cdot V}{2} \quad (2.6)$$

Φ_T und Φ_S sind die Austrittsarbeiten der Spitze und Probe. Die Konstante g ist gegeben durch:

$$g = \frac{16 \cdot k_t \cdot k_s \cdot \kappa}{(k_t^2 + \kappa^2)(k_s^2 + \kappa^2)} \quad (2.7)$$

k_i mit $i = s$ oder t kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$k_i = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (E - \Phi_i)}}{\hbar} \quad (2.8)$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit kann über die Gamov-Formel (Gleichung 2.9) beschrieben werden. Hierbei wird die Tunnelbarriere als rechteckig angenommen, Bildkräfte, sowie die lokale Zustandsdichte (local density of states LDOS) vernachlässigt.

$$\ln W_t = \ln C_T - \frac{2 \cdot d}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m_e \cdot \phi} \quad (2.9)$$

W_T : Tunnelwahrscheinlichkeit, C_T : Konstante (1 - 4), d : absoluter Abstand Probe-Spitze, m_e : effektive Elektronenmasse in der Tunnelbarriere, ϕ : mittlere Tunnelbarriere

Dies führt zu einer exponentiellen Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand d zwischen Spitze und Probenoberfläche bei einer vorgegeben Tunnelspannung V_{Bias} .

$$I_T \propto V_{\text{Bias}} \cdot \exp(-2 \cdot \kappa \cdot d) \quad (2.10)$$

Unter der Annahme, dass es sich bei der Probe und der Spitze um eindimensionale Metalle handelt, kann man die Stromdichte durch Gleichung 2.11 abschätzen.

$$J_z = \frac{2 \cdot e}{\hbar} \int T(E) \cdot \rho(E) \cdot (f(E) - f(E + eV)) \frac{\partial E}{\partial k} dE \quad (2.11)$$

Hierbei ist $\rho(E)$ die Zustandsdichte und $f(E)$ die Fermi-Dirac Funktion (die Besetzungswahrscheinlichkeit eines Zustandes mit der Energie E). Bei $T = 0\text{K}$ ist Gleichung 2.11 ein Integral über das Energiefenster $[E_f - eV, E_f]$, wobei E_f die Fermienergie ist. Wie in Abbildung 2.3 dargestellt leisten aufgrund des exponentiellen Faktors in $T(E)$ die Zustände nahe des Fermi-niveaus den größten Beitrag zum Tunnelstrom.

Die Theorie von Tersoff und Hamann [48, 49] liefert eine detaillierte Betrachtung des Tunnelstroms. Der Tunnelstrom wird hierbei über Störungsrechnung (first-order perturbation), angewandt auf die entsprechenden Wellenfunktionen von Probe und Spitze, berechnet. Nach Bardeen [50] ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I = \frac{2 \cdot \pi \cdot e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.12)$$

mit $f(E)$: Fermifunktion, V : angelegtes Bias, $M_{\mu\nu}$: Tunnel-Matrix-Element zwischen den Zuständen ψ_μ der Spitze und ψ_ν der Probe, E_μ : Energie des Zustandes ψ_μ ohne Tunneln.

Da STM-Experimente bei Raumtemperatur oder darunter und bei niedrigen Spannungen durchgeführt werden, erhält man für Gleichung 6.2

$$I = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\nu - E_f) \delta(E_\mu - E_f) \quad (2.13)$$

Ersetzt man die Spitze durch einen Punkt, erhält man eine Spitze mit der bestmöglichen Auflösung. Wird die Wellenfunktionen der Spitze als allgemein angenommen, ist das Matrixelement proportional zur Amplitude von ψ_ν an der Position r_0 und Gleichung 2.13 reduziert sich zu

$$I \propto \sum_{\nu} |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_f) \quad (2.14)$$

Hierbei repräsentiert der Ausdruck auf der rechten Seite die lokale Zustandsdichte (LDOS) bei E_F . Der Tunnelstrom ist proportional zu LDOS der Oberfläche an der Position der Punktspitze. Das Mikroskop liefert eine Karte der LDOS der Oberfläche.

Im allgemeinen Fall stellt die Berechnung von $M_{\mu\nu}$ das zentrale Problem dar. Dies soll hier nicht näher betrachtet werden, für eine ausführliche Betrachtung

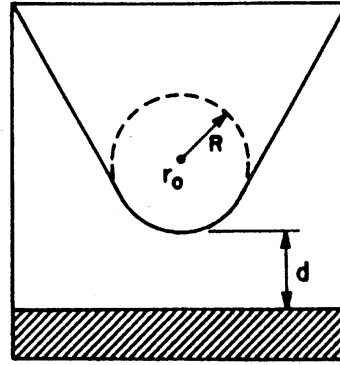


Abbildung 2.4: Schema der Tunnelgeometrie. Der Spitzenradius ist R , das Zentrum der Krümmung ist r_0 und d gibt den Abstand zwischen der Probenoberfläche und der Spitze an [48].

siehe [51]. Bei der Berechnung kommt der Oberflächenstruktur eine besondere Bedeutung zu. Da die mikroskopische Struktur der Spitze nicht bekannt ist, wird sie an der Stelle an der sie der Probenoberfläche am nächsten ist, als lokal sphärischer Potentialtopf dargestellt. Dies ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Für die Probenoberfläche muss allerdings die durch das Kristallgitter hervorgerufene Oberflächenrauigkeit berücksichtigt werden. Der Tunnelstrom kann dann durch Gleichung 2.15 beschrieben werden.

$$I = 32 \cdot \pi^3 \cdot \hbar^{-1} \cdot e^2 \cdot V \cdot \varphi^2 \cdot D_t(E_f) \cdot R^2 \cdot k^{-4} \cdot e^{2\kappa R} \times \sum \nu |\psi_\nu(\vec{r}_0)|^2 \delta(E_\nu - E_f) \quad (2.15)$$

D_t : Zustandsdichte pro Volumeneinheit der Spitze

Bei einem STM-Experiment ergibt sich ein Bild konstanter Elektronendichten, die als Topographieinformation interpretiert werden dürfen.

2.1.3 Rastertunnelspektroskopie (STS)

Bei der Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy - STS) besteht die Möglichkeit elektronische Eigenschaften der Probe an einem definierten Punkt zu untersuchen.

Spannungs-Tunnel-Spektroskopie VTS (I-V-Kurven)

Im VTS-Mode arbeitet man bei einer festen Spitze-Probe-Separation und detektiert die Änderung des Tunnelstroms in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. Bei der Messung wird der Regelkreis unterbrochen, dann eine Biasrampe gefahren und simultan der Tunnelstrom gemessen. Aus diesen Messungen können Aussagen über den metallischen bzw. halbleitenden Charakter von untersuchten Substraten gemacht werden. Aus der Steigung der erhaltenen Kurven ergibt sich der Tunnelwiderstand R_T .

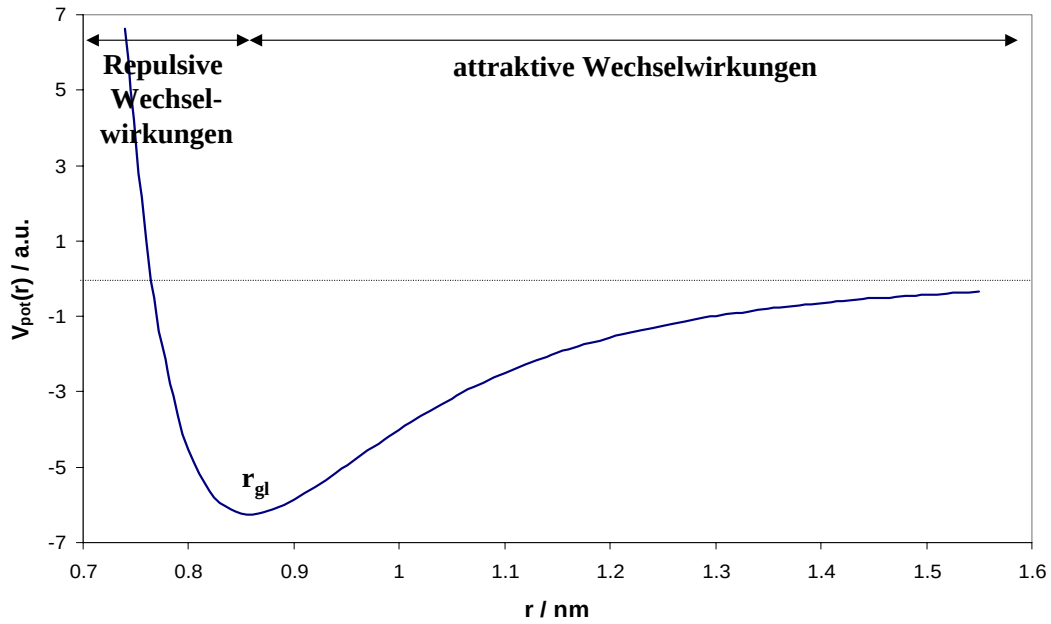


Abbildung 2.5: Lennard-Jones-Potentialkurve für $\alpha = 1$ und $\beta = 5$, r_{gl} entspricht dem Gleichgewichtsabstand.

2.1.4 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (AFM) wurde 1986 von Binning, Quate und Gerber [12] vorgestellt. Beim AFM wird die Probenoberfläche ähnlich wie beim STM mit einer scharfen Spitze, die sich am Ende eines flexiblen Cantilevers befindet, abgerastert. Die laterale Auflösung beträgt 10^{-10} m und es können sehr kleine Kräfte von 10^{-13} bis 10^{-4} N gemessen werden. Das AFM kann im Vakuum, unter einer Gasatmosphäre oder in Lösung arbeiten. Während bei STM-Messungen die Proben leitend oder halbleitend sein müssen, kann das AFM sowohl für leitfähige Proben, als auch bei Nichtleitern eingesetzt werden. Das AFM ist im Gegensatz zum STM nicht sensibel gegenüber den elektronischen Eigenschaften der Probe. Beim Scannen der Substratoberfläche in x-y-Richtung, wird in Abhängigkeit von der Oberflächenbeschaffenheit durch die Kraftwechselwirkung zwischen den Spitzen- und Oberflächenatomen aufgrund repulsiver und attraktiver Kräfte, die zwischen den Atomen der Spitze und den Atomen der Oberfläche der Probe existieren, der Cantilever in z-Richtung auf und ab bewegt. Diese Verformung des Cantilevers wird über die Reflexion eines Laserstrahls detektiert. Es ergibt sich ein Bild konstanter Kraftgradienten, die als Topographieinformation interpretiert werden dürfen [52]. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Substrat kann mit Hilfe des Lennard-Jones-Potentials, das die potentielle Energie zwischen zwei polarisierbaren Gasmolekülen als Funktion des Abstandes der Moleküle beschreibt, näherungsweise dargestellt werden.

$$V_{pot}(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6} \quad (2.16)$$

r: Abstand der Moleküle, α , β : Konstanten, V_{pot} : Lennard-Jones-Potential

Die Kraft, die zwischen der Probe und dem Substrat wirkt, entspricht der

ersten Ableitung des Potentials nach dem relativen Abstand r :

$$F = -\frac{dV(r)}{dr} \quad (2.17)$$

In Abbildung 2.5 ist das Lennard-Jones-Potential für $\alpha = 1$ und $\beta = 5$ graphisch dargestellt. Repulsive Wechselwirkungen (Kräfte) werden durch den r^{-12} -Term und attraktive Wechselwirkungen durch den r^{-6} -Term beschrieben.

Das Rasterkraftmikroskop kann in verschiedenen Betriebsmodi bedient werden. Diese unterschiedlichen Betriebsmodi sollen im folgenden kurz vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile herausgestellt werden.

Contact Mode

Im Contact Mode wird die Spitze am Ende des AFM-Cantilevers über die Probenoberfläche gescannt, während Veränderungen der Cantileverdeflexion durch eine Ablenkung des vom Cantilever reflektierten Laserstrahls über einen geteilten Photodetektor registriert werden. Die Spitze befindet sich in permanentem Kontakt mit der Oberfläche. Über ein Regelsystem wird die Cantileverdeflexion und damit auch die Normalkraft, zwischen Spitze und Oberfläche konstant gehalten. Neben den Normalkräften, die über das Hooke'sche Gesetz gemäß Gleichung 2.18 berechnet werden können, können auch hohe laterale Kräfte auf die Probe einwirken, was zu einer Torsion des Cantilevers führt. Ein Model von Tomanek et al. beschreibt diese Vorgänge mit Hilfe zweier Federn. Über Gleichung 2.26 können die Scherkräfte beschrieben werden.

$$F = k_c \cdot \Delta z \quad (2.18)$$

Hierbei ist k_c die Federkonstante und Δz die Auslenkung des Cantilevers in z -Richtung.

$$F_{scher}(x_M) = -c_{lat}(x_t - x_M) \quad (2.19)$$

x_M beschreibt die Position der zusätzlichen Feder. x_t ist die Spitzenposition und c_{lat} die laterale Kraftkonstante des Cantilevers.

In Abbildung 2.6 ist der schematische Aufbau eines AFMs, das im Contact Mode betrieben wird gezeigt.

Non Contact Mode

Non Contact AFM wurde erstmals von Martin et al. [53] vorgestellt. In diesem Betriebsmodus wird der Cantilever mit einer Amplitude von wenigen Nanometern (< 10 nm) etwas oberhalb seiner Resonanzfrequenz ozilliert. Die Spitze berührt die Probenoberfläche nicht und ozilliert oberhalb der Wasseradsorbat-schicht. Ist der Cantilever weit von der Oberfläche entfernt, so dass Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probenoberfläche vernachlässigbar sind, kann die Schwingungsamplitude durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$A = \frac{A_0(\omega_0/\omega)}{\sqrt{1 + Q^2(\omega/\omega_0 - \omega_0/\omega)^2}} \quad (2.20)$$

Hierbei ist $\omega_0 = c\sqrt{k}$ die Resonanzfrequenz, c ist eine Funktion der Cantilevermasse, k ist die Federkonstante, A_0 ist die Amplitude bei Resonanz

und Q ist der Qualitätsfaktor mit $Q \ll 1$.

Wird der Cantilever an die Oberfläche angenähert, kommt es bedingt durch die Oberflächenkräfte zu einer Dämpfung der Schwingung, wodurch die Resonanzfrequenz und damit ebenfalls die Schwingungsamplitude reduziert werden. Im Non Contact Mode wird auf eine konstante Schwingungsamplitude geregelt. Die Distanz, die der Scanner die Spitze auf- oder abbewegt um eine konstante Schwingungsamplitude beizubehalten, wird für jeden Datenpunkt in der x-y-Ebene gespeichert und in ein topographisches Bild der Probenoberfläche umgesetzt.

Zu den Oberflächenkräften zählen:

- Van-der-Waals Kräfte
- Coulomb Kräfte
- Meniskuskkräfte
- Doppelschichtkräfte
- Solvationskräfte

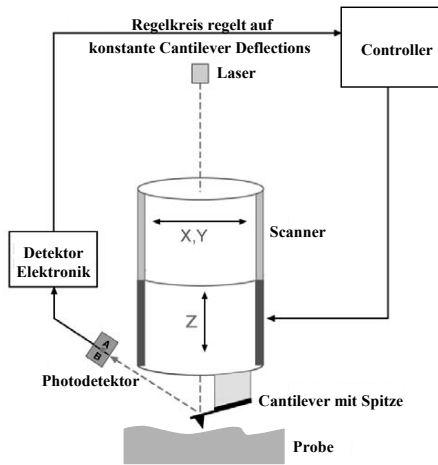
Der experimentelle Aufbau für ein AFM im Non Contact Mode ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt.

Tapping Mode AFM

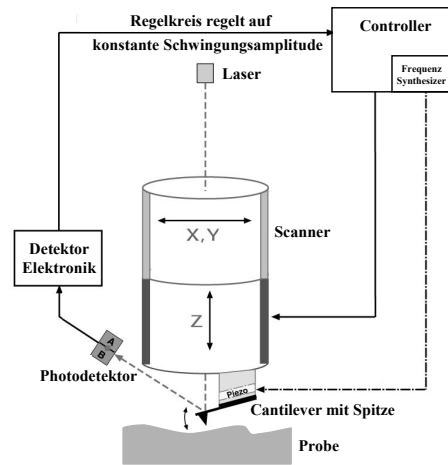
Tapping Mode AFM wurde 1993 von Zhong et. al [54] erstmalig erwähnt. Ähnlich wie beim Non Contact Mode wird der Cantilever ozilliert und über die Probe gerastert. Die Ozillation erfolgt nahe bei oder exakt bei der Resonanzfrequenz des Cantilevers. Im Gegensatz zum Non Contact Mode ist die Amplitude mit 20 bis 100 nm jedoch höher und der größte Unterschied ist, dass die Spitze am unteren Wendepunkt die Probe leicht berührt. Wenn der ozillierende Cantilever mit der Spitze beginnt die Probenoberfläche zeitweilig zu berühren, wird die Cantileverschwingung durch Energieverluste beim Berühren der Probenoberfläche gedämpft. Das Regelsystem regelt auf eine konstante Schwingungsamplitude ein, indem das Fehlersignal (RMS) des Schwingungssignals, das vom dem Photodetektor registriert wird, konstant gehalten wird. Die Bewegungen des z-Piezos wird, um die Schwingungsamplitude (die Proben-Spitzen-Separation) konstant zu halten, für alle Punkte in der x-y-Ebene registriert und in ein topographisches Bild der Probenoberfläche umgesetzt.

Abbildung 2.6 zeigt den experimentellen Aufbau für ein AFM im Tapping Mode.

Werden Proben im Tapping Mode abgebildet, erreicht man im Gegensatz zum Non Contact Mode höhere laterale Auflösung, vergleichbar mit der von Contact Mode Aufnahmen. Im Vergleich zum Contact Mode wirken kleinere Normalkräfte auf die Probe und laterale Kräfte werden fast komplett eliminiert, da die Spitze die Probe nur kurzzeitig berührt. Dies ist besonders bei der Charakterisierung von beweglichen Objekten wie zum Beispiel Nanodrähten von Vorteil.



Contact Mode AFM



Non Contact und Tapping Mode AFM

Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für Contact, Non Contact und Tapping Mode AFM.

2.1.5 Kraft-Abstands-Spektroskopie (F-s Spektroskopie)

Bei der Kraft-Abstands-Spektroskopie werden die Spitze-Substrat Wechselwirkungen gegen den Abstand zwischen Spitze und Substrat aufgetragen. Das erhaltene Spektrum wird als Kraft-Abstands (F-s) Spektrum bezeichnet. Zur Aufnahme eines F-s Spektrums wird die AFM-Spitze entlang der Oberflächennormalen bewegt und das Deflexions-Signal aufgezeichnet. Über das Hooke'sche Gesetz (siehe Gleichung 2.18) kann die Kraft zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat näherungsweise berechnet werden.

Aus den Kraft-Abstands Spektren können mit hoher Ortsauflösung Daten über Adhäsionkräfte und Oberflächeneigenschaften gewonnen werden. Desweiteren ist es möglich die vertikale Empfindlichkeit des Cantilevers zu bestimmen, was sowohl für vertikale als auch für laterale Kraftmessungen von entscheidender Bedeutung ist.

2.1.6 Laterale Kraftmessung mit dem AFM [55]

Die Verbiegung ϑ oder Verdrehung β eines Cantilevers resultiert in einer Verschiebung des Laserstrahls auf dem Photodetektor (Abbildung 2.7). Hierzu proportional sind die folgenden Spannungssignale:

$$U_{ver} \sim \vartheta \Rightarrow U_{ver} = c_{ver} \cdot \vartheta \quad (2.21)$$

und

$$U_{lat} \sim \beta \Rightarrow U_{lat} = c_{lat} \cdot \beta \quad (2.22)$$

Das z-Signal ist über die vertikale Empfindlichkeit S_{ver} des Cantilevers mit der z-Verschiebung verknüpft,

$$S_{ver} = \frac{U_{ver}}{z} \quad (2.23)$$

das, wie in Abbildung 2.8 gezeigt, über Kraft-Abstands Spektren bestimmt werden kann.

Zur Bestimmung der lateralen Kraft aus dem lateral Deflection Signal ist es nötig die laterale Federkonstante c_{lat} zu kennen. Im Idealfall eines runden Laserpunktes auf dem Photodetektor, gilt

$$c_{lat} = c_{ver} \quad (2.24)$$

Für einen rechteckigen Cantilever mit einem grossen Krümmungsradius gilt:

$$c_{ver} = \frac{2 \cdot L}{3 \cdot S_{ver}} \quad (2.25)$$

Über das lateral Deflection Signal U_{lat} gegeben in Volt kann nun der Torsionswinkel des Cantilevers berechnet werden.

$$\beta = \frac{U_{lat}}{2 \cdot c_{lat}} = \frac{3 \cdot U_{lat} \cdot S_{ver}}{4 \cdot L} \quad (2.26)$$

Mittels Elastizitätstheorie ist es dann möglich die laterale Kraft F_{lat} bei bekannter Länge der AFM-Spitze l zu berechnen.

$$F_{lat} = \frac{C_{tor} \cdot \beta}{L \cdot l} \quad (2.27)$$

C_{tor} ist die Torsionskraftkonstante. Für einen Cantilever mit rechteckigem Querschnitt mit $t \ll w$ und dem Torsionsmodul G für Si(110), kann C_{tor} über die folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$C_{tor} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{3} \quad (2.28)$$

Mit Gleichung 2.26 und 2.28 erhält man für Gleichung 2.27 folgenden Ausdruck

$$F_{lat} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot L^2 \cdot l} \cdot S_{ver} \cdot U_{lat} \quad (2.29)$$

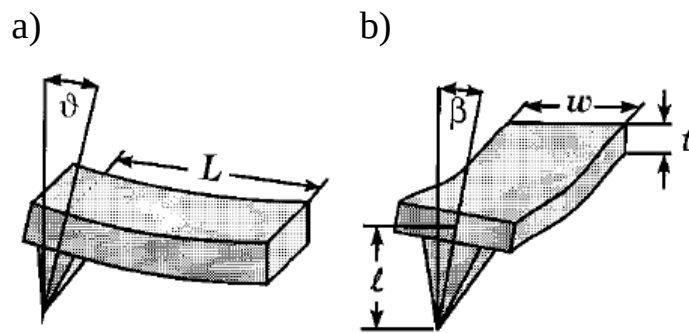


Abbildung 2.7: a) Verbiegung und b) Verdrehung eines rechteckigen Cantilevers [55].

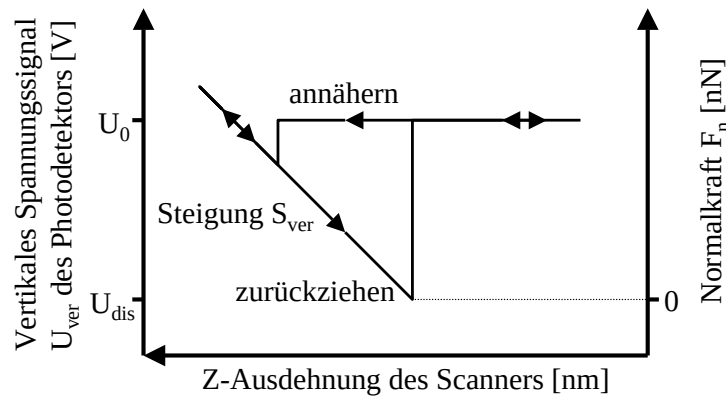


Abbildung 2.8: Kraft-Abstands (F-s) Spektrum.

Die Cantilever Dimensionen wurden in einem REM bestimmt. Über Gleichung 2.29 und mittels der Manipulationsgeschwindigkeit ist es möglich die Laterale Deflection-Manipulationszeit Kurven in Laterale Kraft-Entfernungs (F-d) Kurven umzuwandeln.

2.1.7 Bestimmung des E-Moduls und der Biegestärke von Nano-drähten mittels AFM

Abbildung 2.9 zeigt eine der aufgenommenen F-d Kurven. Das E-Modul der Nano-drähte kann aus der Steigung des linearen (elastischen) Bereichs der F-d Kurve bestimmt werden. Das maximale Biegemoment σ_{max} kann über die maximale laterale (Biege-)Kraft vor Brechen des Nanodrahtes berechnet werden.

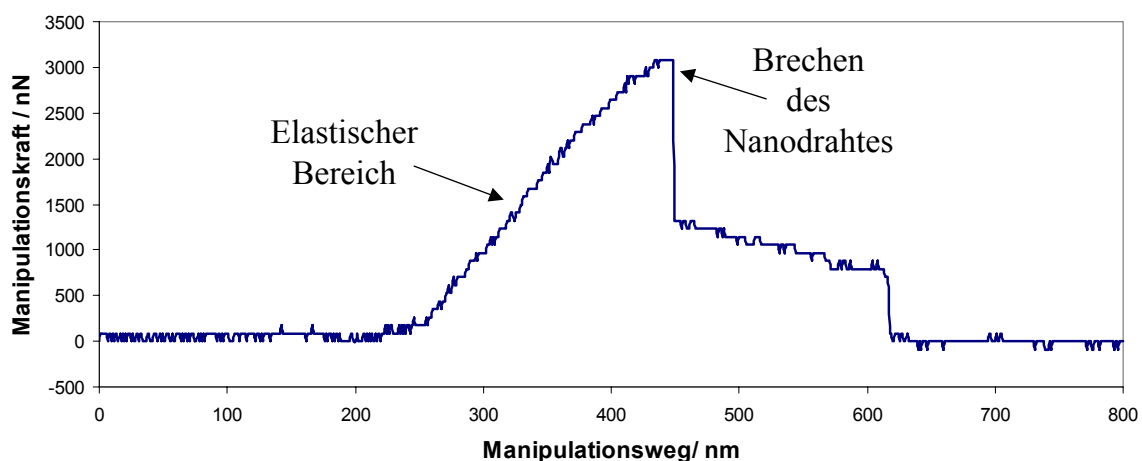


Abbildung 2.9: Laterale Kraft-Entfernungs (F-d) Kurve. In der Kurve sind der elastische Bereich und das Brechen des Nanodrahtes zu sehen.

Wie bereits angesprochen überbrücken die zu untersuchenden Nanodrähte Furchen im Substrat um Wechselwirkung zwischen Substrat und Nanodraht zu minimieren. An den Furchenkanten sind sie durch Pt-Linien fixiert. Die Krüm-

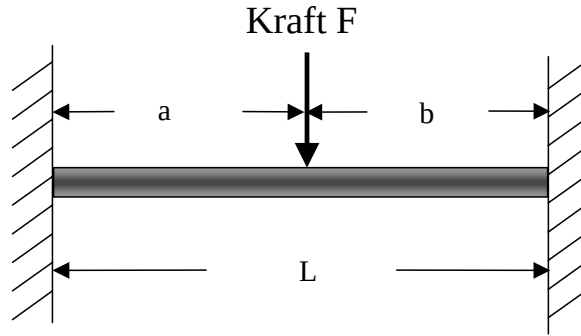


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines an beiden Enden befestigten Balkens unter einer senkrechten Belastung F.

Die Deformation eines an beiden Enden befestigten Balkens unter senkrechter Belastung F kann über folgende Gleichung beschrieben werden [56].

$$\frac{d^2\nu}{dx^2} = -\frac{M}{E \cdot I} \quad (2.30)$$

Hierbei sind M = Biegemoment, E = Young's (E-)Modul und I = Trägheitsmoment.

Die Deformation des Balkens kann folgendermassen beschrieben werden

$$\delta = \frac{F \cdot a^3 \cdot b^3}{3 \cdot L^3 \cdot E \cdot I} \quad (2.31)$$

Gemäss Abbildung 2.10 sind a und b die Entfernungen von dem Punkt, an dem die Belastung auf den Balken einwirkt, und den Befestigungspunkten. Für den Fall, dass die Belastung im Zentrum des Balkens wirkt, wie in den hier durchgeführten Manipulationen, gilt $a = b$ und man erhält

$$\delta = \frac{F \cdot L^3}{192 \cdot E \cdot I} \quad (2.32)$$

Mittels der Belastungskraft F, der freien Länge L über der Furche und der Verbiegung δ , ist es möglich das E-Modul zu berechnen:

$$E = \frac{F \cdot L^3}{192 \cdot \delta \cdot I} \quad (2.33)$$

mit dem Trägheitsmoment I für einen soliden Zylinder mit Radius r

$$I = \frac{\pi \cdot r^4}{4} \quad (2.34)$$

Der Ausdruck F/δ ist gleichbedeutend mit einer Federkonstante. Die Steigung der durch Nanodrahtmanipulationen erhaltenen F-d Kurven entspricht der kombinierten Federkonstante $k_{\text{kombiniert}}$ bestehend aus der lateralen Federkonstante c_{lat} des Cantilevers und der Federkonstante $k_{\text{Nanodraht}}$ des Nanodrahtes. Um das E-Modul des Nanodrahtes zu berechnen muss $k_{\text{Nanodraht}}$ über $k_{\text{kombiniert}}$ und c_{lat} , die aus der F-d Kurve der Kalibrierung des Cantilevers ermittelt werden kann, bestimmt werden.

$$k_{\text{Nanodraht}} = \frac{k_{\text{kombiniert}} \cdot c_{\text{lat}}}{c_{\text{lat}} - k_{\text{kombiniert}}} \quad (2.35)$$

Über die Kraftkonstante des Nanodrahtes $k_{\text{Nanodraht}}$ kann dann das E-Modul unmittelbar berechnet werden

$$E = \frac{k_{\text{Nanodraht}} \cdot L^3}{192 \cdot I} \quad (2.36)$$

Das maximale Biegemoment eines an beiden Enden fixierten Balkens unter einer senkrechten Belastung σ_{max} kann aus der maximalen Belastung F_{max} vor Brechen der Struktur berechnet werden.

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{M \cdot c}{I} \quad (2.37)$$

mit c = Entfernung zwischen dem Zentrum des Balkens und der Oberfläche und $M = F \cdot L/8$, ergibt sich

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{F \cdot L}{2 \cdot \pi \cdot r^3} \quad (2.38)$$

2.2 Elektronische Transporteigenschaften von Nanodrähten

Die Leitfähigkeit von Nanostrukturen, besonders von Nanodrähten ist von fundamentaler Bedeutung für den Einsatz dieser Strukturen in elektronischen Bausteinen. In diesem Abschnitt sollen die Ursachen für elektrische Widerstände auf atomarer Ebene näher betrachtet werden.

Stromfluss in einem Leiter resultiert aus dem Ladungstransport aufgrund eines angelegten Potentials. In einem Festkörper kann der Ladungstransport entweder durch Löcher (mit einer positiven Ladung) oder durch Elektronen (mit einer negativen Ladung) erfolgen. In einem perfekten, periodischen Gitter können Ladungsträger bestimmte erlaubte Energiezustände, so genannte Bänder, besetzen. Dies resultiert aus dem periodischen Potential eines Festkörpers und wird durch Blochs Theorem dargestellt [57]. Innerhalb dieser Bänder können sich die Ladungsträger frei bewegen. Reale Gitter sind jedoch nicht perfekt, sie enthalten Defekte und Phononen. Defekte sind Störungen im Gitter, wie zum Beispiel fehlende Atome oder Fremdatome. Man kann Defekte entsprechend ihrer Dimensionalität in 0, 1, 2 und 3 dimensionale Defekte unterteilen, worauf hier jedoch nicht näher eingegangen wird. Phononen sind quantisierte Mengen akustischer Energie, die Gitterstörung durch Verschiebung von Atomen im Gitter verursachen. In einem realen Gitter können die Ladungsträger durch Phononen und Defekte gestreut werden. Die Streuung eines Ladungsträgers ist durch eine Änderung seines Impulses, seiner Energie, seines Spins oder einer beliebigen Kombination dieser definiert. Die Entfernung, die ein Ladungsträger durch ein Gitter zwischen zwei Streueignissen zurücklegen kann, ist die sogenannte freie Weglänge.

Im reziproken Raum oder k -Raum können Kristallstrukturen und Elektronenimpulse sehr einfach dargestellt werden. Kristallebenen erscheinen als Vektoren und Elektronenimpulse können als Vektoren mit einer Länge, die proportional zu dem Kehrwert ihrer Wellenlänge und damit proportional zu ihrer Energie ist, dargestellt werden.

Teilchen in einem Festkörper haben bei Raumtemperatur Energien bis hinauf zum Fermi-niveau und bewegen sich in alle Richtungen, sie haben einen Gesamtimpuls von Null. Die Impulsvektoren können im k -Raum als Punkte auf einer Kugel mit einem Radius entsprechend dem Impuls der Elektronen bei der Fermi-Energie dargestellt werden. Diese Kugel wird als Fermikugel bezeichnet. Wird ein elektrisches Feld angelegt, bewegen sich die Ladungsträger in Richtung der, ihrer eigenen Ladung entgegengesetzten Polarität zu. Hieraus resultiert, dass die Elektronen in einer Richtung höhere Energiezustände auf der Fermikugel besetzen, während die Zustände niedriger Energie auf der entgegengesetzten Seite unbesetzt sind. Der Gesamtimpuls ist dann von Null verschieden und es kommt zum Stromfluss. In einem Leiter, in dem die freie Weglänge kürzer als der Leiter selbst ist, wirkt die Streuung der Ladungsträger deren Beschleunigung entgegen. Dies verhindert eine stetige Beschleunigung der Fermikugel und resultiert in einem endlichen Stromfluss. Die Streuung ändert die Energiezustände der Ladungsträger, von einem hohen Zustand auf der einen Seite der Kugel in einen niedrigeren Energiezustand auf der anderen Seite der Kugel. Hieraus resultiert ein Energieverlust der Elektronen, der in Form von Wärmeenergie abgegeben wird, der Leiter erwärmt sich.

In einem ballistischen Leiter ist die freie Weglänge der Elektronen länger als der Leiter selbst. Deshalb kommt es in dem Leiter nicht zur Streuung der Ladungsträger und während des Stromflusses geht keine Energie in Form von Wärme verloren. Ob ein Leiter ballistisch ist oder nicht, hängt von der Anzahl der Defekte in der Kristallstruktur ab.

2.3 Charge Density Waves

Metalle mit einer eindimensionalen Struktur können bei niedrigen Temperaturen eine Phasenumwandlung (Peierls Transition) zeigen [24]. Diese Metalle werden Charge Density Wave (CDW) Leiter genannt. Im CDW Zustand ist die Elektronendichte periodisch moduliert und die darunterliegenden Gitteratome sind leicht verschoben. Die Zustandsdichte dieser Modulierung kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\rho(r) = \rho_0 + \rho_1 \cos(Q \cdot r + \varphi) \quad (2.39)$$

Hierbei ist ρ_0 die Elektronendichte im ungestörten Zustand, ρ_1 ist die CDW Amplitude, $Q = 2k_F$ ist der CDW Wellenvektor und φ ist die CDW Phase.

Der Mechanismus, nach dem sich CDWs ausbilden, wurde erstmalig von R. Peierls 1930 diskutiert [58]. Der Grundzustand eines eindimensionalen Metalles bei $T = 0$ K ohne Elektron-Elektron- und Elektron-Phonon-Wechselwirkungen kann wie in Abbildung 2.11 gezeigt beschrieben werden: Die Elektronenzustände sind bis zum Fermi-niveau E_F gefüllt. Das Gitter ist ein periodisches Array von Atomen mit der Gitterkonstante a . Treten Elektron-Phonon Wechselwirkungen auf, ist eine periodische Gitterstörung mit einer Periode λ energetisch begünstigt. Die Periode kann durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$\lambda = \frac{\lambda}{k_F} \quad (2.40)$$

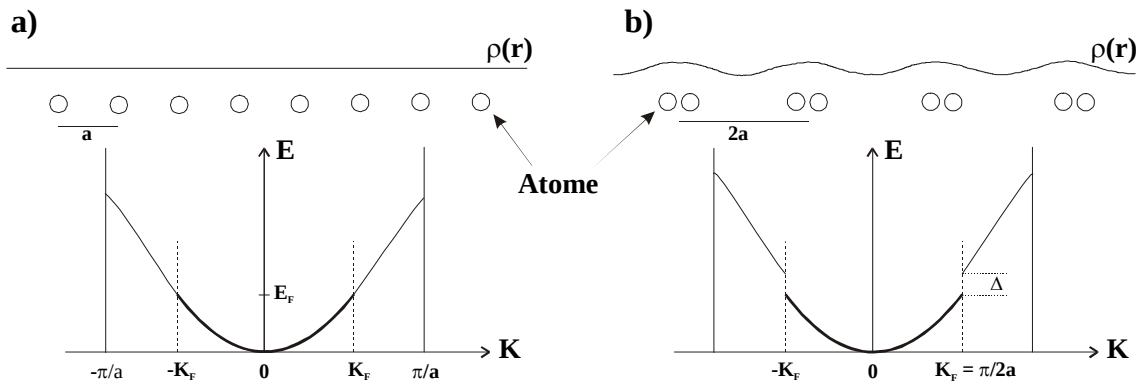


Abbildung 2.11: Peierls Störung in einem eindimensionalen Metall mit halbgefülltem Band: a) Unverzerrtes Metall, b) Peierls Halbleiter/Isolator

Wie in Abbildung 2.11b gezeigt wird durch diese Gitterstörung eine Bandlücke Δ auf der Höhe des Fermi-Niveau geöffnet. Da Zustände nur bis $\pm k_F$ besetzt sind, führt das Öffnen der Bandlücke zu einer Reduktion der elektronischen Energie. Die Einzelteilchen-Bandlücke Δ ist in einer Dimension proportional zu der Amplitude der periodischen Gitterstörung u . Für kleine Störungen ist die Erniedrigung der Energie proportional zu $u^2 \cdot \ln u$. Die Gitterstörung führt zu einer Erhöhung der elastischen Energie proportional zu u^2 . Aus diesem Grund ist für kleine Störungen die Gesamtenergie des System mit Elektron-Phonon Wechselwirkungen niedriger als die des ungestörten Metalls. Die Grösse der Bandlücke und das Ausmaß der Gitterstörung kann über den größten Energiegewinn bestimmt werden.

Bei von 0 K verschiedenen Temperaturen wird die Elektron-Phonon- Wechselwirkung durch Elektronen, die über die Einzelteilchen-Bandlücke angeregt werden, abgeschirmt, was zu einer Verkleinerung der Bandlücke und der Gitterstörung führt. Bei der sogenannten Peierls Temperatur T_P findet eine Phasenumwandlung zweiter Art statt. Bei Temperaturen oberhalb der Phasenumwandlung ist das Material ein Metall und kann durch Abbildung 2.11a beschrieben werden. Bei Temperaturen unterhalb T_P ist es ein Halbleiter mit einer temperaturabhängigen Bandlücke $\Delta(T)$.

2.4 Bjerrum Theorie

Die Bjerrum Theorie beschreibt die Ionenassoziation in Elektrolytlösungen und wurde 1926 von Niels Bjerrum eingeführt [59, 60].

Grundlage der Theorie ist, dass Ionen entgegengesetzter Ladung mit einem Abstand r_{kr} ein assoziiertes Ionenpaar in Lösung bilden, das durch Coulombkräfte zusammengehalten wird. Für den Fall, dass die Ionen gleiche Ladungen haben, besitzt das Ionenpaar keine Ladung nach außen und trägt nicht zur Leitfähigkeit der Lösung bei. Die Lösung hat eine geringere Leitfähigkeit als aufgrund ihrer Konzentration bei Voraussetzung einer kompletten Dissoziation zu erwarten wäre. Bei Ionen ungleicher Ladung können sich Assoziate mit einer geringeren Nettoladung ausbilden, was ebenfalls zu einer niedrigen Leitfähigkeit führt.

Der Bjerrum Abstand kann über die Boltzmann Gleichungen berechnet wer-

den. Mit z_+ und z_- den Ladungszahlen für Kation und Anion, ergibt sich:

$$r_{kr} = \frac{|z_+ z_-| e^2}{8\pi D_0 D k T} \quad (2.41)$$

In der Gleichung sind e die Elementarladung, D_0 die Dielektrizitätszahl für Vakuum, D die Dielektrizitätszahl des Mediums, k die Boltzmann Konstante und T die Temperatur in Kelvin.

Die elektrostatische Energie für zwei einwertig geladene Ionen, die durch einen Abstand r voneinander getrennt sind, kann durch Gleichung 6.2 beschrieben werden.

$$E = \frac{e^2}{4\pi D_0 D k T r} \quad (2.42)$$

Ersetzt man r durch r_{kr} , so ergibt sich:

$$E_{kv} = 2kT \quad (2.43)$$

Die elektrostatische Energie zweier einwertig geladener Ionen im Bjerrum Abstand ist demzufolge die vierfache mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad. Die Energie ist ausreichend für Ionenassoziation. Bei Entfernung kleiner als der Bjerrum Abstand steigt die Wahrscheinlichkeit der Assoziation und die Ionen können als Ionenpaare angesehen werden, die nicht mehr zur Leitfähigkeit beitragen.

2.5 Viskosimetrie

Die Viskosität [61] beschreibt die interne Reibung in einer Flüssigkeit und ist ein Maß für den Widerstand einer Flüssigkeit zu fließen, wenn sie Scherkräften ausgesetzt ist. Die Kraft F , die nötig ist um einen Geschwindigkeitsgradienten dv/dx zwischen zwei Flüssigkeitsebenen mit der Fläche A aufrecht zu erhalten ist durch Gleichung 2.44 gegeben.

$$F = \eta A \frac{dv}{dx} \quad (2.44)$$

η ist eine Konstante, die Viskosität und hat die Einheit $[\text{Pa} \cdot \text{s}]$.

Flüssigkeiten und Lösungen können abhängig von ihrem viskosen Verhalten in Newtonsche und Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten und Lösungen eingeteilt werden.

- **Newtonsche Flüssigkeit**

Eine Flüssigkeit, bei der der Geschwindigkeitsgradient direkt proportional zur Scherkraft ist. Eine Newtonsche Flüssigkeit kann durch Gleichung 2.44 beschrieben werden.

- **Nicht-Newtonsche Flüssigkeit**

Nicht-Newtonsche Flüssigkeiten können nicht mehr über das einfache Modell, das Gleichung 2.44 liefert, beschrieben werden. Sie werden abhängig von ihrem viskosen Verhalten in dilatante oder strukturviskose/thixotropische Flüssigkeiten eingeteilt werden. Bei *dilatanten Flüssigkeiten* steigt die

Viskosität mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten/steigender Scherkraft. *Strukturviskose Flüssigkeiten* zeigen einen umgekehrten Effekt, mit steigendem Geschwindigkeitsgradienten/steigender Scherkraft sinkt die Viskosität.

2.6 Lichtstreuung

Trifft Licht auf Materie, induziert das elektrische Feld des Lichtes eine oszillierende Polarisation der Elektronen in den Molekülen dieser Materie [62]. Die Moleküle wirken als sekundäre Lichtquellen und strahlen (streuen) Licht. Die Frequenzverschiebung, die Winkelabhängigkeit, die Polarisation und die Intensität des gestreuten Lichtes werden durch die Größe, die Form und die molekularen Wechselwirkungen der Moleküle, die als Streuzentren dienen, bestimmt. Über Lichtstreuung ist es deshalb möglich, Informationen über die Struktur des streuenden Mediums zu erhalten.

In einem Lichtstreuungsexperiment trifft ein monochromatischer Laserstrahl auf die Probe auf. Das gestreute Licht wird mittels eines Detektors in einem Winkel θ bezogen auf den durch die Probe durchtretenden Strahl detektiert (siehe Abbildung 2.12).

Die Überschneidung zwischen eintreffendem und gestreutem Lichtstrahl definieren ein Volumen, dass sogenannte Streuvolumen.

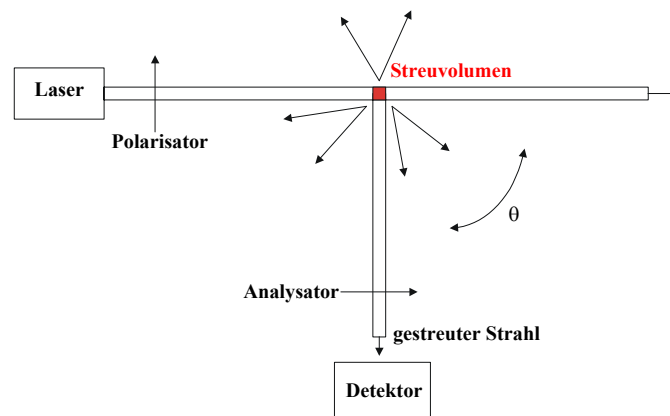


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung eines Lichtstreuungsexperiments

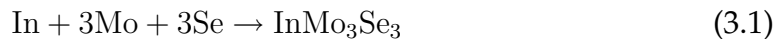
Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Darstellung von LiMo_3Se_3

Bei der Darstellung von LiMo_3Se_3 muss zuerst der Precursor InMo_3Se_3 gemäss der folgenden Reaktion dargestellt werden [21].

1050°C

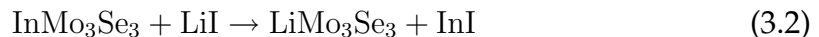


InMo_3Se_3 wurde durch die direkte Reaktion von Molybdenpulver (4N), Selenpulver (5N) und Indiumstücken (5N) in evakuierten Quarzampullen synthetisiert. Das Gemisch wurde in einem Röhrenofen langsam (3°C pro Minute) auf 1000°C aufgeheizt und für 48h auf dieser Temperatur gehalten. Danach abgekühlt, gut geschüttelt, erneut auf 1050°C aufgeheizt und für 24h auf dieser Temperatur gehalten. Nach der Reaktion wird die Quarzampulle unter Argon geöffnet und die erhaltenen InMo_3Se_3 Kristalle mittels Pulverröntgendiffraktometrie charakterisiert.

Pulverröntgendiffraktometrie wurde an einem Siemens D500 Röntgendiffraktometer durchgeführt.

Über eine chemische Transportreaktion erhält man im zweiten Reaktionsschritt LiMo_3Se_3 [63]:

550°C



Das InMo_3Se_3 wurde unter Argon mit einem 10%igem Überschuss an LiI vermischt und in eine Quarzampulle transferiert. Die evakuierte Quarzampulle wurde in einem Röhrenofen mit einer Heizrate von 25°C pro Minute auf 400°C und dann bei einer Heizrate von 0.1°C pro Minute auf 550°C aufgeheizt. Das der Probe gegenüberliegende Ende der Quarzampulle wird auf Raumtemperatur gehalten, um das entstehende InI zu kondensieren. Die Probe wird für 1 Woche auf 550°C gehalten, abgekühlt, unter Argon gemörsert und in einer evakuierten Quarzampulle erneut auf 550°C aufgeheizt. Dieser Vorgang wird wiederholt, bis die Austauschreaktion abgeschlossen ist. Der Fortschritt der Austauschreaktion wird mittels Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Im Anschluss an die Synthese wird das erhaltene LiMo_3Se_3 unter Argon gelagert.

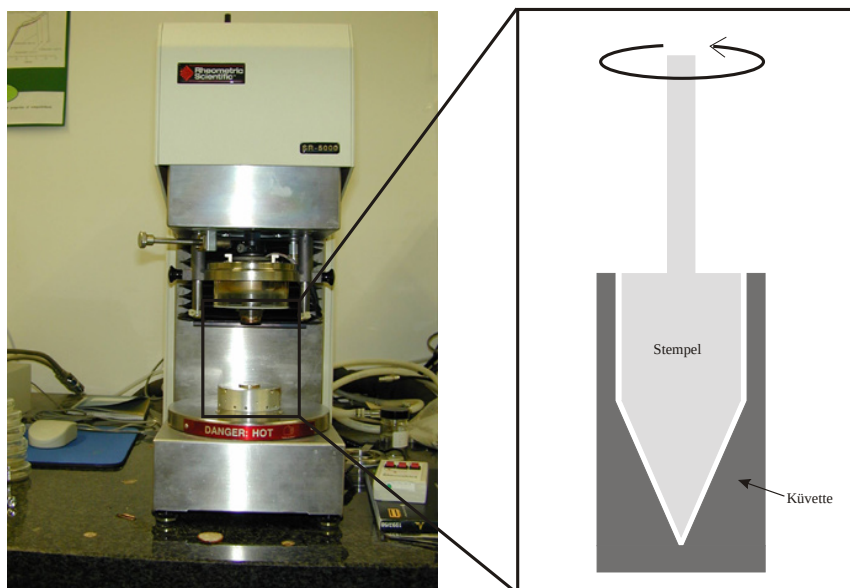


Abbildung 3.1: Rheometric Scientific SR2000, Gesamtansicht (links) und Schematischer Aufbau der Küvette und des Stempels (rechts)

3.2 LiMo_3Se_3 in Lösung

LiMo_3Se_3 löst sich mit rot-brauner Farbe in polaren Lösungsmitteln mit einer Dielektrizitätszahl $\epsilon > 45$.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde hauptsächlich Dimethylsulfoxid (DMSO) als Lösungsmittel verwendet. Der Konzentrationsbereich der verwendeten Lösungen liegt zwischen $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ und $2 \cdot 10^{-6}\text{M}$ LiMo_3Se_3 in DMSO.

Das DMSO wurde vor der Verwendung über Molekularsieb 4A getrocknet und anschließend in einer Glovebox gelagert.

Alle Lösungen wurden unter Argon angesetzt und gelagert.

3.3 Viskositätsmessungen an LiMo_3Se_3 Lösungen

Die Viskosität von LiMo_3Se_3 Lösungen in DMSO in einem Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ bis $2 \cdot 10^{-6}\text{M}$ wurden mit einem Rheometric Scientific SR 2000 Rheometer durchgeführt. Das Rheometer besteht aus einer Küvette für die Probenlösung und einem rotierenden Stempel, dessen Durchmesser nur wenig kleiner ist als der Küvettendurchmesser. Abbildung 3.1 gibt eine Übersicht des Versuchsaufbaus wieder.

Für die Messung wurde die zu untersuchende Lösung in die Küvette gefüllt und der Stempel in die Lösung abgesenkt. Der Stempel wird mit konstantem Drehmoment in der Lösung gedreht und seine Geschwindigkeit mit einem Tachometer bestimmt. In regelmäßigem Abstand wird das Drehmoment des Stempels erhöht und die der Viskosität proportionale Geschwindigkeitsänderung detektiert.

Zu Beginn der Messreihe wurde reines DMSO vermessen und im Anschluss die LiMo_3Se_3 Lösungen von der niedrigsten zur höchsten Konzentration.

3.4 UV-VIS Messungen an LiMo_3Se_3 Lösungen

UV-VIS Messungen wurden an Lösungen in einem Konzentrationsbereich von $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ bis $2 \cdot 10^{-6}\text{M}$ LiMo_3Se_3 in DMSO durchgeführt. Die Probenvorbereitung erfolgte unter Argon, um Oxidationseinflüsse durch Luftzutritt zu minimieren. Für die Messungen wurden jeweils 2 ml der entsprechenden Lösung in eine Quartzküvette überführt und mit einem Shimadzu UV-2401PC UV-VIS Spektrometer in einem Wellenlängenbereich zwischen 200 und 750 nm vermessen.

3.5 Lichtstreuung von LiMo_3Se_3 Lösungen

Dynamische Lichtstreuungsexperimente wurden von Stephen Cobbe am University College Dublin durchgeführt.

Für die Messungen wurden Lösungen in einem Konzentrationsbereich zwischen $2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ bis $2 \cdot 10^{-6}\text{M}$ LiMo_3Se_3 in DMSO unter Argon angesetzt, verpackt und versendet. Für die Messungen wurden 2 ml der Lösung in eine Küvette überführt und dynamische Lichtstreuungsexperimente mit einem Ar^+ Laser mit einer Wellenlänge von 488 nm durchgeführt. Messungen wurden über 2 h durchgeführt. Es wurden auch Messungen unter Luftzutritt gemacht, um einen Oxidationsprozess der Nanodrähte in Lösung zu beobachten.

Als problematisch erwies sich bei den Messungen die Wellenlänge des verwendeten Lasers, da LiMo_3Se_3 Lösungen ein Absorptionsmaximum im Bereich der Wellenlänge des verwendeten Lasers haben. Messungen an Lösungen mit Konzentrationen größer als $2 \cdot 10^{-4}\text{M}$ LiMo_3Se_3 in DMSO liefern keine ausreichende Intensität des gestreuten Lichtes mehr.

3.6 Darstellung von ionenausgetauschten $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken

Durch eine Ionenaustauschreaktion wurde das Li^+ -Kation gegen verschiedene einfach positiv geladene, organische Liganden ausgetauscht. Die Austauschreaktion erfolgt in Lösung. Alle Experimente wurden unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt.



Vor der Verwendung werden die Liganden (Reinheit 98,0%) für 24h bei 50°C in einem Vakuumofen getrocknet. 10 ml einer 10^{-3}M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO werden vorgelegt. Zu dieser Lösung wird ein zweifacher molarer Überschuss an Ligandensalz gelöst in 1 ml DMSO hinzugegeben und geschüttelt. Um die Austauschreaktion zu beschleunigen wird der Reaktionslösung ein zweifacher molarer Überschuss an 12-Krone-4 Ether (Aldrich, Reinheit 98,5%) bezogen auf das Li^+ -Kation zugegeben. Der Kronenether dient der Komplexierung des Li^+ -Kations.

In Abhängigkeit von den verwendeten Liganden ist die Austauschreaktion in wenigen Sekunden oder erst nach mehreren Stunden abgeschlossen. Mit den meisten Liganden bildet sich ein roter, faseriger Feststoff, der in der komplett

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der für die Ionenaustauschreaktion von LiMo_3Se_3 verwendeten Liganden.

Ligand	Bezeichnung	Reaktionsprodukt	Reaktionsgeschw.
Dodecyltrimethylammoniumchlorid	Surf1	rotes Gel	mehrere Tage
Dodecylpyridiniumchlorid	Surf2	roter Feststoff	48 h
1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorodecylpyridiniumchlorid	Surf3	roter Feststoff	5 s
N', N'- dimethyl - N - (perfluorooctansulfonyl)-piperaziniumchlorid	Surf4	roter Feststoff	5 s
1-(1-Adamantyl)-pyridiniumbromid	Surf5	roter Feststoff	1 - 2h
1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorooctylpyridiniumchlorid	Surf6	roter Feststoff	1 - 2h
1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorohexylpyridiniumchlorid	Surf7	rotes Gel	12h
2-Aminoethanthiol Hydrochlorid	Thio	roter Feststoff	24h

entfärbten Lösung schwebt. Einige Liganden liefern keinen Feststoff, sondern eine dunkelrote, gelartige Masse. Die verschiedenen verwendeten Liganden, sowie die Reaktionsdaten sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

3.7 Charakterisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten - verwendete Substrate

Zur Charakterisierung der physikalischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtbündeln ist es notwendig Nanodrähte aus Lösung auf Substrate abzuscheiden. In diesem Abschnitt soll auf die verschiedenen verwendeten Substrate eingegangen werden, während die Probenpreparation bei den jeweiligen Meßmethoden näher beschrieben wird.

3.7.1 TEM grids

Für TEM-Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtbündeln wurden Kohlenstoff beschichtete und Fomvar beschichtete Mesh 400 Kupfergrids der Firma Pelco verwendet. Nanodrahtquerschnitte wurden auf Mesh 400 Kupfergrids der Firma Pelco untersucht.

3.7.2 HOPG

Grade ZYA Highly Ordered Pyrolytic Graphite (HOPG) Substrate der Firma NT-MDT wurden für AFM Messungen verwendet.

Um eine saubere und glatte Oberfläche zu erhalten, wird das HOPG vor der Benutzung mit Klebeband gereinigt. Hierzu wird ein Streifen Klebeband auf die Oberfläche gedrückt und gleichmässig abgezogen, wobei einige Graphitschichten entfernt werden und eine saubere, atomar glatte Oberfläche erhalten wird.

3.7.3 Au(100) auf Glimmer

Für STM- und STS-Messungen wurden Au(111) auf Glimmer Substrate der Firma MolecularImaging verwendet.

Bevor die Nanodrähte auf die Substrate abgeschieden wurden, werden die Proben mit einer Wasserstoffflamme getempert. Hierzu wird die Probe auf eine Glasunterlage gelegt und mit zwei weiteren Glasplatten an den Kanten fixiert. Mit einer ca. 3 cm langen H_2 -Flamme werden zuerst die Glasoberfläche und die Probe aufgewärmt, indem man die Probe mit der Flamme umkreist. Schlägt sich kein Kondenswasser mehr nieder, kann die Probe getempert werden. Mit einer Frequenz von 1 Hz streicht man für 60 s über die Probe, so dass diese leicht orange leuchtet. Nach dem Abkühlen kann das Substrat verwendet werden.

3.7.4 SiO_2

Als elektrisch isolierende Substrate wurden unstrukturierte, einkristalline Si-Wafer mit 1000 nm thermischem SiO_2 verwendet, deren Spezifikationen im folgenden zusammengestellt sind:

Hersteller:	Uni Wafer
Dotierung:	Phosphor
Orientierung:	(100)
Durchmesser:	100 mm
Dicke:	475 - 575 μm
Fehlorientierung:	$0^\circ \pm 0,2^\circ$
spez. Widerstand:	10 - 20 Ωcm
Oxide Dicke:	1000 nm

Die SiO_2 -Wafer wurden entlang der kristallographischen Achsen angeritzt und in Stücke mit 1 cm * 1 cm Kantenlänge gebrochen.

Vor der Benutzung der Substrate werden diese für jeweils 5 Minuten im Ultraschallbad in Millipore Wasser ($R > 18 M\Omega$), Aceton und Isopropanol gereinigt und mit Stickstoff trocken geblasen.

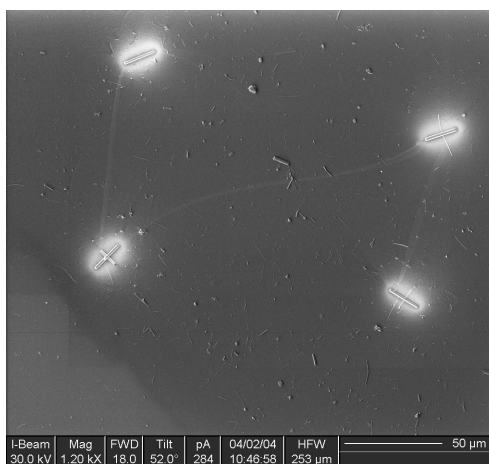


Abbildung 3.2: REM-Bild von 4 LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündel nach der Abscheidung von 800 nm hohen Pt-Linien mittels Ionenstrahl induzierter Dekomposition von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$. Die Nanodrahtbündel befinden sich auf SiO_2 und sind zum Schutz mit jeweils 100 nm SiO_2 und Au bedeckt.

3.8 Charakterisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten mittels TEM

3.8.1 TEM-Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Ein $10\ \mu\text{l}$ großer Tropfen einer $10^{-3}\ \text{M}$ LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO wurde mit einer Pipette auf ein Kohlenstoff beschichtetes Kupfergrid gegeben. Um überschüssige Lösung abzusaugen befindet sich das Kupfergrid auf einem Filterpapier. Die Probe wurde 30 min unter Argon getrocknet und dann unter einer Argon-Atmosphäre zu dem TEM transportiert und eingeschleust. Hierbei lag die Expositionszeit an Luft bei weniger als 30 s.

Die Messungen wurden mit einem Philips CM 12 Transmissionselektronenmikroskop durchgeführt.

3.8.2 Querschnitt-Analyse von LiMo_3Se_3 Nanodrähte

Um Querschnitte von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln herzustellen, wurden $25\ \mu\text{l}$ $10^{-3}\ \text{M}$ LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO auf ein SiO_2 Substrat aufgetragen und eingedampft.

In einem Shamrock Sputter System wurden jeweils 100 nm SiO_2 und Au aufgesputtert. Anschliessend wurde die Probe in ein FEI Strata DB 235 Zweistrahl REM/FIB transferiert und ein geeignetes Nanodrahtbündel lokalisiert. In der Mitte der Nanodrahtbündel und senkrecht zu ihrer Längsachse wurden 800 nm hohe Pt-Linien zum Schutz des Nanodrahtes abgeschieden. Diese Pt-Linien wurden durch Ionenstrahl induzierte Dekomposition eines organischen Pt-Precursors ($(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$) erhalten. Die Abscheidung erfolgt bei einer Stromstärke des Ionenstrahls von 300 pA und einer Beschleunigungsspannung von 30 kV. Abbildung 3.2 ist ein REM-Bild von 4 Nanodrahtbündeln nach der Pt-Abscheidung.

Im Anschluss an die Pt-Abscheidung wurden zwei $15\ \mu\text{m} \times 8\ \mu\text{m}$ grosse und $8\ \mu\text{m}$ tiefe Rechtecke auf beiden Seiten der Pt-Linie, senkrecht zum Nanodrahtbün-

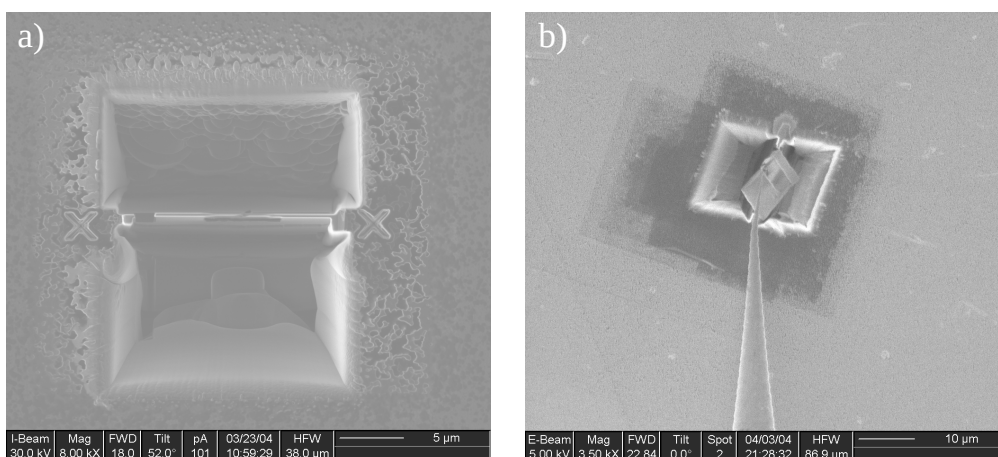


Abbildung 3.3: a) REM-Aufnahme des durch Ionenstrahlfräsen (3000 pA, 30 kV) auf weniger als 100 nm ausgedünnten TEM-Querschnitts; b) Manipulation des gelösten Querschnitts mittels einer geätzten Wolframspitze durch einen Mikromanipulator)

del mittels des Ionenstrahl (3000 pA, 30 kV) herausgefräst. Durch Rotation und Verkipfung der Probenhalterung wurde der Steg zwischen den beiden Rechtecken mittels Ionenstrahlfräsen auf weniger als 100 nm ausgedünnt, was in Abbildung 3.3a dargestellt ist. Nach dem Ausdünnen und Lösen des Stegs erfolgt der Transfer auf ein TEM Grid. Für den Transfer wurde ein Kliendiek Nanotechnik Micro Manipulator MM3A mit geätzter Wolframnadel verwendet. Das SEM-Bild in Abbildung 3.3b zeigt die Manipulation des freien Stegs.

Die so erhaltenen Querschnitte wurden von Dr. Richard Langford in einem Hitachi HD-2300 STEM untersucht.

3.8.3 TEM an ionenausgetauschten $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken

Für TEM-Messungen wird noch feuchter Feststoff mittels einer Pipette auf ein Kohlenstoff beschichtetes Kupfergrid deponiert und unter Vakuum getrocknet.

Gelartige Reaktionsprodukte werden ebenfalls mittels einer Pipette (50 µl) auf die TEM-Grids transferiert und unter Vakuum eingetrocknet.

Die getrockneten Proben wurden unter Argon zu dem TEM transferiert und unter weniger als 30 s Luftexposition in das TEM eingeschleust. Messungen wurden an einem Phillips CM 12 TEM durchgeführt.

3.9 AFM Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtbündeln

3.9.1 Das AFM

Alle AFM Messungen wurden mit einem kommerziellen AFM System, dem Digital Instruments Dimension 3100 durchgeführt. Die Steuerung des AFMs erfolgt mittels eines Digital Instruments Nanoscope IV Controllers. Für die Mes-

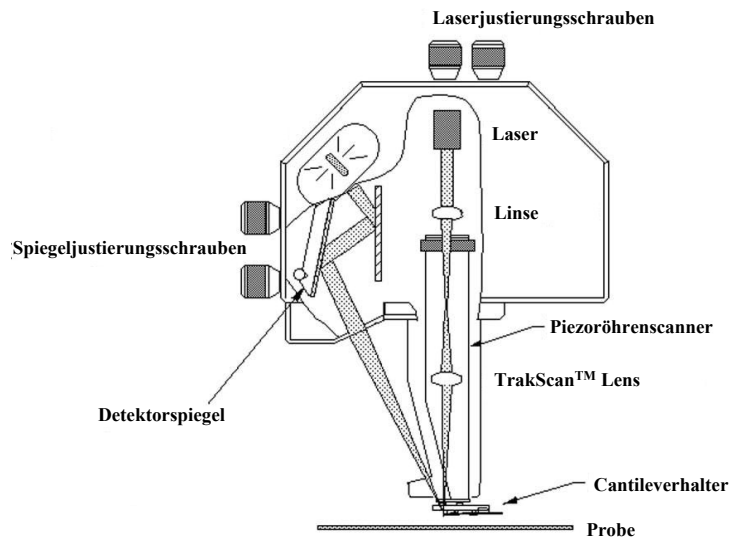


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung des AFM-Scanners

sungen wurde ein Dimension CL Scanner verwendet. Bei dem Scanner handelt es sich um einen piezoelektrischen Röhrenscanner, mit einem maximalen Scannbereich von $90\text{ }\mu\text{m} \times 90\text{ }\mu\text{m} \times 5\text{ }\mu\text{m}$. In x und y Richtung kann der Scanner als Closed-Loop-Scanner verwendet werden. Die Bewegungen des Scanners werden dann nicht mehr über eine Kalibrierungsdatei gesteuert, sondern direkt über ein Lasersystem gemessen. Hierdurch ist eine Positionierung des Scanners in der x-y-Ebene mit einer Genauigkeit von wenigen Nanometern möglich. Bei dem DI Dimension 3100 handelt es sich um ein Scanning-Tip-AFM. Während des Scannens ist die Probe unbeweglich, während die AFM Sonde von dem AFM Scanner über die Probe gerastert wird. Abbildung 3.4 gibt den Aufbau des Scanners schematisch wieder. Die zu untersuchende Probe befindet sich auf einem motorisierten x-y Tisch. Das AFM-System verfügt über ein digitales Kamerasystem mit einer Auflösung von $1\text{ }\mu\text{m}$. Mittels des motorisierten Probenstisches und des Kamerasystems kann die AFM-Spitze exakt über den zu untersuchenden Strukturen platziert werden. Die Grobannäherung zwischen Spitze und Probe erfolgt über einen Schrittmotor und kann durch das Kamerasystem überwacht werden. Nach der Grobannäherung übernimmt die Kontrolleinheit die weitere Annäherung zwischen Probe und Spitze. Proben können im Contact- oder Tapping-Mode untersucht werden.

3.9.2 AFM-Cantilever

Bei den verwendeten AFM-Cantilevern handelt es sich um kommerzielle non-contact Cantilever. Abbildung 3.5 zeigt eine REM-Aufnahme eines AFM-Cantilevers mit Spitze. In Tabelle 3.2 sind die technischen Daten der verwendeten Cantilever zusammengestellt.

3.9.3 AFM Proben

AFM Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten wurden auf zwei verschiedenen Substraten, HOPG und SiO_2 durchgeführt.

Tabelle 3.2: Technische Daten der für die AFM Messungen verwendeten Cantilever

Hersteller	Typ	k_c / [N/m]	f / [kHz]	r_{Tip} / [nm]
BudgetSensors	BS-Tap300	40	300	< 10
NanoSensors	NCH	42	330	< 10

Für die Probenpräparation wurde 10^{-4} M und 10^{-3} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO verwendet. Die Lösung wurde mittels eines selbstgebauten Spincoaters auf die Proben aufgetragen. Hierzu wurden 25 bis 50 μl der Probenlösung aufgebracht und für 60 s gespincoated.

Um höhere Nanodrahtdichten zu erreichen wurden Proben mittels Tropfendeposition hergestellt. Hierzu werden 25 bis 50 μl der entsprechenden Lösung auf das Substrat aufgetragen und unter Vakuum eingetrocknet. Die Probenpräparation erfolgt jeweils unter Argon.

Die Proben werden unter Luft im DI Dimension 3100 AFM vermessen.

3.10 Elektrische Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtfilmen

3.10.1 STM und STS Messungen

Die STM- und STS-Messungen wurden mit einem Omicron UHV-VT-STM durchgeführt.

Bevor die Probenlösung auf die 10 mm * 4 mm großen Goldsubstrate aufgetragen wird, werden diese in die Omicron Probenhalter eingebaut. Unter einer Ar-Atmosphäre wird ein 10 ml großer Tropfen der LiMo_3Se_3 -Lösung auf das Substrat aufgetragen und für 15 Minuten angetrocknet. Die Probe wird mit Probenhalter in einem Transportgefäß unter Ar-Atmosphäre zum Loadlock des Omicron-STM transferiert. Im Ar-Gegenstrom werden die Proben in das Loadlock eingeführt. Das Loadlock wird evakuiert und die Probe bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-7}$ mbar in die Präparationskammer des STMs überführt. Die Probe und der Probenhalter werden für 6h bei 11 V und 5 A mittels indirekter Widerstandsheizung entgast, bevor sie in die STM-Kammer transferiert werden. Bei einem Arbeitsdruck von $6 \cdot 10^{-11}$ mbar wird die Probe mit einer geätzten Wolfram-Spitze gescannt. Die

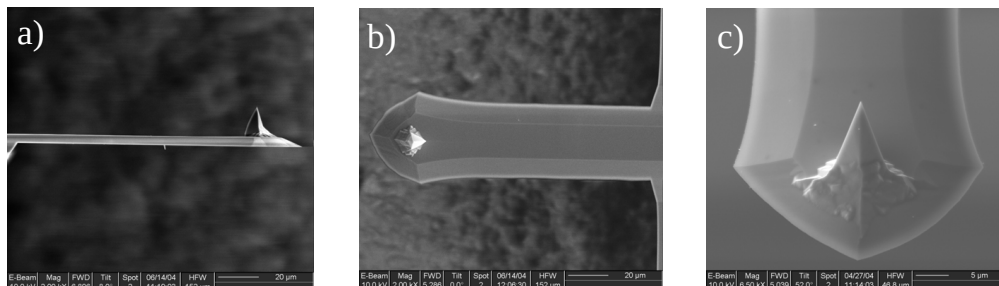


Abbildung 3.5: REM-Aufnahmen eines Tap300 Cantilevers a) Seitenansicht des Cantilevers und der Spitze; b) Draufsicht und c) Frontansicht der AFM-Spitze

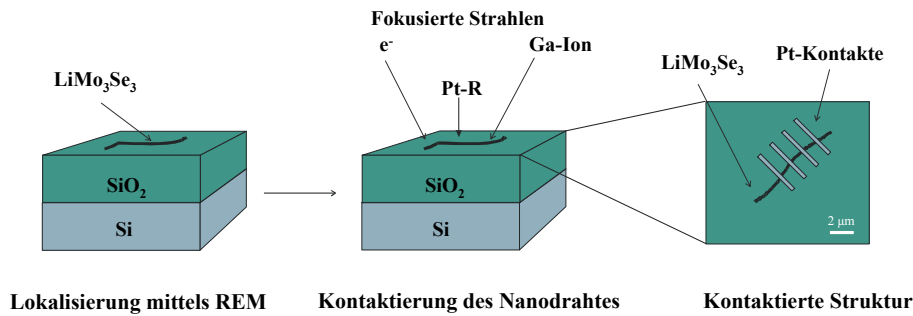


Abbildung 3.6: Schaubild der Kontaktierung von Nanodrähten zur elektrischen Charakterisierung. Zu Beginn werden geeignete Nanodrähte lokalisiert und anschliessend Pt-Kontakte auf diesen Drähten abgeschieden.

Sondenpräparation ist ausführlich in der Diplomarbeit von A. Heidelberg [51] beschrieben. Für Tieftemperaturmessungen wurden die Proben in dem STM durch einen Flow-Cryostaten gekühlt. Eine genaue Beschreibung findet sich unter [51]. Um Drifteffekte zu verringern wurde die Probe bei den Tieftemperaturmessungen zuerst für 4h auf 90 K heruntergekühlt, bevor mit dem Scannen begonnen wurde.

3.10.2 I-U Messungen an einzelnen LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Für die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten wurden zwei verschiedene Kontaktierungsmethoden für die Nanodrähte verwendet.

Bei der ersten Methode wurden die Nanodrähte unter einer Argon Atmosphäre aus einer 10^{-3}M DMSO Lösung auf $1\text{ }\mu\text{m}$ dickes SiO_2 auf $\text{Si}(100)$ abgeschieden. Hierzu wurden $50\text{ }\mu\text{l}$ der Lösung mittels eines selbstgebauten Spincoaters bei 1000 U/min auf die Oberfläche aufgetragen. Nach der Abscheidung wurden die Proben unter Luftausschluss in ein FEI Strata 235 DualBeam FIB/SEM System transferiert. Wie das Schaubild in Abbildung 3.6 zeigt, wird zuerst ein geeigneter Nanodraht lokalisiert. Durch Elektronenstrahl induzierte Zersetzung einer organischen Pt-Verbindung werden Pt-Kontakte auf dem Nanodraht aufgebracht, was in Abbildung 3.7a dargestellt ist. Im Anschluss an die Kontaktierung des Nanodrahts werden $50 * 50\text{ }\mu\text{m}^2$ grosse Pt-Kontakte durch Zersetzung des Pt-Precursors im Ionenstrahl erzeugt und mit dem kontaktierten Nanodraht verbunden (Abbildung 3.7b). Für die direkte Kontaktierung des Nanodrahtes wird der Pt-Precursor im Elektronenstrahl zersetzt um eine Zerstörung oder Dotierung des Nanodrahts in dem Ga-Ionenstrahl zu verhindern.

Bei der zweiten Methode werden die Nanodrähte mittels Tropfenabscheidung auf photolithographisch gefertigte Au-Elektrodenarrays auf SiO_2 abgeschieden. 5 bis $10\text{ }\mu\text{l}$ einer 10^{-4} M DMSO Lösung werden hierzu auf die Probe aufgebracht und unter Vakuum eingedampft. Eines der verwendeten Au-Elektrodenarrays ist in Abbildung 3.8 zu sehen. Die einzelnen Au-Elektroden haben eine Breite von $1\text{ }\mu\text{m}$ und einen Abstand von ebenfalls $1\text{ }\mu\text{m}$.

Für die Herstellung der Au-Elektrodenarrays wurden die in Abschnitt 3.7.4 beschriebenen SiO_2 -Wafer verwendet. Alle Prozessschritte erfolgten in einem Klasse 100 Reinraum. Nach Reinigung der Wafer werden zuerst 5 nm Ta und dann

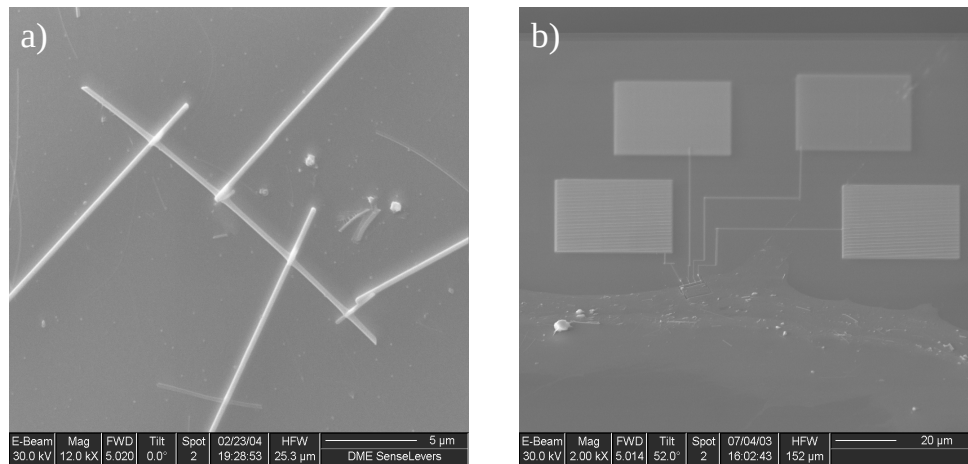


Abbildung 3.7: a) REM-Aufnahme eines $21,7 \mu\text{m}$ langen Nanodrahtes nach der Kontaktierung mit Pt, b) Nanodraht mit Pt-Kontakten ($50 * 50 \mu\text{m}^2$)

40 nm Au in einem Shamrock Sputtersystem aufgesputtert. Auf einer Heizplatte werden die Wafer bei 115°C für 5 min getrocknet und anschließend zur Verbesserung der Haftung des Photoresists für 2 min mit Hexamethyldisilazane (HMDS) behandelt. Als Photoresist wird Shipley S1813 1:1 verdünnt verwendet. Das Photoresist wird bei 3000 RPM auf den Wafer aufgetragen. Nach dem Spincoating wird der Wafer mit Photoresist für 5 min bei 115°C getrocknet. Die Belichtung des Resists erfolgt mit einem Karl Süss MJB3 Mask Aligner. Als Maske wird eine selbst entworfene und von Photronics hergestellte Quartzmaske mit 81 Strukturen verwendet. Die Belichtungszeit beträgt 1,7 s. Nach der Belichtung wird das Resist in Shipley MF 319 für 45 s entwickelt. Nach dem Plasmaätzen für 10 min in einem Plasmaätzter kann das verbleibende Resist mittels Aceton abgelöst werden. Für den Fall, dass der Wafer in kleinere Stücke geschnitten wird, erfolgt dies, bevor das Resist abgelöst wird um eine Kontaminierung der Substratoberfläche mit Si und SiO_2 Partikeln zu verhindern. Nach Ablösen des Resist in Aceton wird der Wafer oder das Waferstück für 5 min in Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt.

Strom-Spannungs (I-U) Messungen wurden mit einem Keithley 6430 Source-

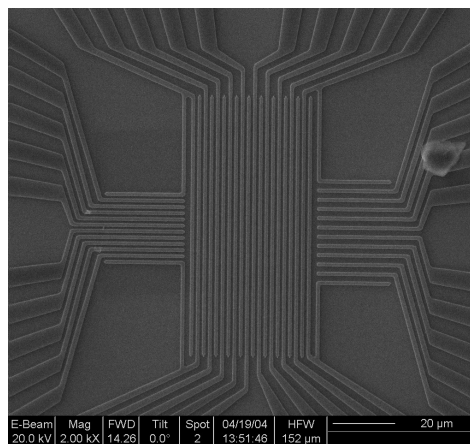


Abbildung 3.8: Photolithographisch hergestelltes Au-Elektrodenarray. Die Elektroden haben eine breite von $2 \mu\text{m}$ und einen Abstand von $2 \mu\text{m}$.

Meter an einem Karl Süss PM8 Messplatz durchgeführt. Die Kontaktierung der Proben erfolgte mittels geätzter Wolframspitzen. Die I-U Messungen wurden in der 4 Punktmethode durchgeführt. An die beiden äusseren Kontakte wird ein Strom angelegt und der Spannungsabfall zwischen den beiden mittleren Elektroden gemessen.

3.10.3 R- t_{ox} Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Um die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Nanodrähte von der Oxidationszeit an Luft zu untersuchen wurden die Proben über einen Zeitraum von 317 h unter Luftexposition vermessen.

3.10.4 R-T Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von LiMo_3Se_3 wurde an dünnen Filmen des Materials bestimmt. Die Messungen wurden in einem ARS-Cryostaten mit Helium-Kompressor durchgeführt, der Messungen in einem Temperaturbereich von 10K bis 300K erlaubt. I-U Kennlinien wurden mit einem Keithley 2400 Sourcemeter aufgenommen.

Als Substrate wurden 2 cm · 2 cm grosse SiO_2 Stücke verwendet, auf denen sich im Abstand von ca. 1 mm · 1 mm breite Au Bahnen befinden. Unter Argon wurden 50 μl einer 10^{-3} M DMSO Lösung aufgetragen und unter Vakuum eingetrocknet. Anschliessend wurde die Probe in den Cryostaten eingebaut, kontaktiert und evakuiert. Während des Kühlens wird eine R-T Kennlinie aufgenommen. Nach Erreichen der tiefsten Temperatur wird der Kompressor abgeschaltet und während des Aufwärmens der Probe alle 20 K eine I-U Kennlinie aufgenommen.

3.10.5 R-T Messungen an ionenausgetauschten Mo_3Se_3 Nanodrähten

Die Messungen wurden wie bei LiMo_3Se_3 Nanodrähten durchgeführt. Die Nano-drahtnetzwerke werden unter Argon Atmosphäre auf die Substrate aufgetragen, unter möglichst geringer Luftexposition in den Cryostaten eingebaut, kontaktiert und evakuiert. Die Messungen erfolgten ebenfalls im Temperaturbereich von 10 bis 300K.

3.11 Elektrochemische Charakterisierung von LiMo_3Se_3

Elektrochemische Messungen an LiMo_3Se_3 wurden in einer elektrochemischen Zelle in der 3-Elektrodenanordnung gemessen, über eine Glaskapillare kann die Lösung mit Stickstoffgas gespült werden. Für die Messungen stand eine CH 660A Elektrochemische Apparatur zur Verfügung. Die Datenerfassung erfolgte mittels eines Computers.

Technische Daten der Elektrochemischen Apparatur:

- Anstiegszeit < 1 μs

- Ausgangsstrom 0 bis 0,25 A
- Spannung ± 10 V
- Empfindlichkeit 10^{-12} bis 0,1 A/V
- Vorschubgeschwindigkeit 0,000001 bis 5000 V/s

Die zylovoltametrischen Messungen wurden an dünnen Schichten von LiMo_3Se_3 durchgeführt, die auf eine in Teflon eingelassene Au-Elektrode mit einer Fläche von $3,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ aufgebracht wurden. 50 μl einer $2 \cdot 10^{-2}$ M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO wurden auf die Elektrode aufgebracht und das Lösungsmittel unter Vakuum eingedampft. Die Probenpreparation erfolgt dabei unter einer Argon Atmosphäre in einer Glovebox.

Messungen erfolgten sowohl in wasserfreien organischen Elektrolyten unter Inertbedingungen als auch in wässrigen Lösungen mit Sauerstoffzutritt. Als Elektrolyte dienten 0,5 M Lösungen von LiClO_4 in Wasser oder wasserfreiem Propylencarbonat (PC) und DMSO.

Als Gegenelektrode wurde ein Pt-Draht verwendet. In wässriger Lösung diente eine Standardkalomelektrode als Bezugs elektrode, während in organischen Lösungsmitteln eine Ag/Ag^+ Elektrode mit einem Potential von 681 mV gegen SHE verwendet wurde.

3.11.1 Metallisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtfilmen

Metallisierungsexperimente wurden sowohl an Nanodrahtschichten mit den oben beschriebenen LiMo_3Se_3 Elektroden durchgeführt als auch zur Fixierung von Nanodrähten auf Au-Elektrodenarrays auf SiO_2 .

Zyklovoltametrische Messungen wurden an Nanodrahtfilmen in 0,1 M wässrigen AgNO_3 und CuSO_4 Lösungen durchgeführt.

Für die Fixierung von Nanodrahtbündeln auf Au-Elektrodenarrays (1 μm breite Fingerelektroden mit einem Abstand von 1 μm) durch Metallisierung wurde zuerst 1 μl einer 10^{-4} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO auf das Elektrodenarray aufgebracht und unter Vakuum eingetrocknet. Die Metallisierung erfolgt an einem Süßmeßplatz. Unter optischer Kontrolle wird 1 μl der Metallisierungslösung aufgetragen. Wechselstrom geätzte Wolframspitzen werden zur Kontaktierung der zu metallisierenden Elektroden verwendet. Nach der Kontaktierung erfolgt die Metallisierung unter optischer Kontrolle mittels eines Stromgebers in der Zweielektrodenanordnung ohne Referenzelektrode. Nach der Abscheidung wird die Elektrolytlösung entfernt und die Charakterisierung der Probe erfolgt mittels AFM.

3.12 XPS Messungen an Nanodrahtfilmen

XPS (X-ray Photonen Spectroscopy) Messungen wurden an LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilmen auf Al-Substraten durchgeführt. Für die Messungen wurden 0,1 ml einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO auf das Substrat aufgetragen und unter Vakuum eingetrocknet. Die Probenvorbereitung erfolgt unter Argon in einer Glove Box.

Die Proben wurden ohne Luftexposition in das Perkin Elmer PHI 5400 XPS System eingeführt und analysiert. Um das Oxidationsverhalten der Filme zu analysieren wurden die Proben unter Luft gelagert und über einen Zeitraum von mehreren Wochen untersucht.

Das verwendete XPS-System besteht aus einer Analysenkammer mit einem Basisdruck von $1 \cdot 10^{-9}$ mbar und einem Loadlock. Es stehen eine Mg- und Al-Röntgenquelle zur Verfügung. Für die hier gezeigten Messungen wurde die Mg-Röntgenquelle verwendet. Die Analyse der emittierten Elektronen erfolgt über einen Kugeldetektor.

3.13 Bestimmung der mechanischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten

3.13.1 Das NanoMan System

Mechanische Manipulation an Nanodrähten wurden mit einem Digital Instruments NanoMan System durchgeführt. Das System besteht aus dem unter 4.4 beschriebenen DI Dimension 3100 mit einem x-y-Closed-Loop-Scanner und wird über die NanoMan-Software gesteuert.

Manipulationen können auf zwei Arten durchgeführt werden:

- Bei Manipulationen unter z-Feedback-Kontrolle, wird das Rasterkraftmikroskop im contact mode betrieben und die Proben mit kontrollierten Normalkräften manipuliert. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Manipulationen ausschliesslich ohne z-Feedback-Kontrolle durchgeführt, so dass hier nicht weiter auf Manipulationen im contact mode eingegangen werden soll.
- Im Manipulationsmodus ohne z-Feedback-Kontrolle wird die AFM-Spitze nach Abschalten des z-Feedbacks relativ zu ihrer Ruheposition durch den Scanner angehoben oder abgesenkt. Während der Manipulation bewegt sich die AFM-Spitze auf dieser z-Position in der x-y-Ebene entlang der entsprechend definierten Manipulations-Trajektorie. Sowohl die z- als auch die x-y-Geschwindigkeit der Spitze können gewählt werden. Eine Verkippung der Probenoberfläche kann kompensiert werden, so dass die AFM-Spitze immer den gleichen Abstand zur Probenoberfläche hat.

3.13.2 Verwendete AFM-Cantilever

Bei den verwendeten AFM-Cantilevern handelt es sich um kommerziell erhältliche non-contact Cantilever. Abhängig von den zu manipulierenden Nanodrähten wurden Cantilever mit einer kleinen oder großen Federkonstante verwendet. In Tabelle 3.3 sind die technischen Daten der verwendeten Cantilever zusammengestellt.

Die verwendeten AFM-Spitzen können für zahlreiche Manipulationen verwendet werden. Sobald die Abbildungsqualität der Spitzen nachließ, wurden diese ausgewechselt.

Tabelle 3.3: Technische Daten der für die Manipulationen an Nanodrähten verwendeten AFM-Cantilever.

Hersteller	Typ	k_c / [N/m]	f / [kHz]	r_{Tip} / [nm]
BudgetSensors	BS-Tap300	40	300	< 10
NanoSensors	NCH	42	330	< 10
NanoDevices	TAP150	5	150	< 10
NanoDevices	Multi75	3	75	< 10

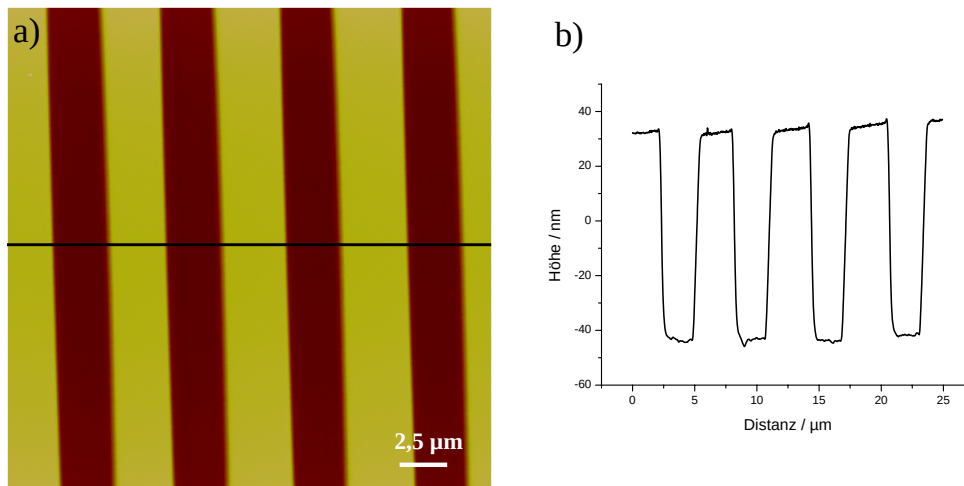


Abbildung 3.9: a) AFM-Bild von 3 μm breiten und 100 nm tiefen Furchen in SiO_2 vor der Deposition von Nanodrähten, b) Querschnitt entlang der in a) dargestellten Linie.

3.13.3 Substrate und Probenvorbereitung

Um die mechanischen Eigenschaften der LiMo_3Se_3 Nanodrähte zu messen ist es nötig jegliche Substrateinflüsse zu eliminieren. Werden die Messungen an Nanodrähten durchgeführt, die auf der Substratoberfläche abgeschieden sind, verfälschen Adhäsions- und Reibungskräfte zwischen Substrat und Nanodraht die Kraftmessungen. Die erhaltenen mechanischen Eigenschaften sind eine Kombination aus denen des Nanodrahtes und den Draht-Substrat-Wechselwirkungen. Eine Eliminierung des Substrateinflusses wurde dadurch erreicht, dass die Nanodrähte aus Lösung über Furchen im Substrat abgeschieden wurden.

Als Substrate werden 1 cm * 1 cm grosse SiO_2 -Stücke verwendet. In einem FEI Strata DB 235 DualBeam REM/FIB werden durch Ionenstrahlfräsen (3000 - 7000 pA, 30 kV) 25 μm lange, zwischen 1 und 3 μm breite und 150 bis 300 nm tiefe Furchen auf den Substraten erzeugt. In Abbildung 3.9 a ist ein AFM-Bild dieser Furchen zu sehen und Abbildung 3.9 b zeigt den Querschnitt.

Mittels Tropfendeposition von 50 μl einer 10^{-3} M DMSO Lösung werden Nanodrähte auf den Substraten abgeschieden. Die Abscheidung erfolgt unter Argon. Nach der Abscheidung und dem Eintrocknen des Lösungsmittels unter Vakuum wird die Probe unter möglichst kurzer Luftexposition in das DualBeam FIB/REM transferiert. Im REM-Modus werden für Manipulationen geeignete Nanodrähte lokalisiert und an den Kanten der Furche durch Elektronenstrahl in-

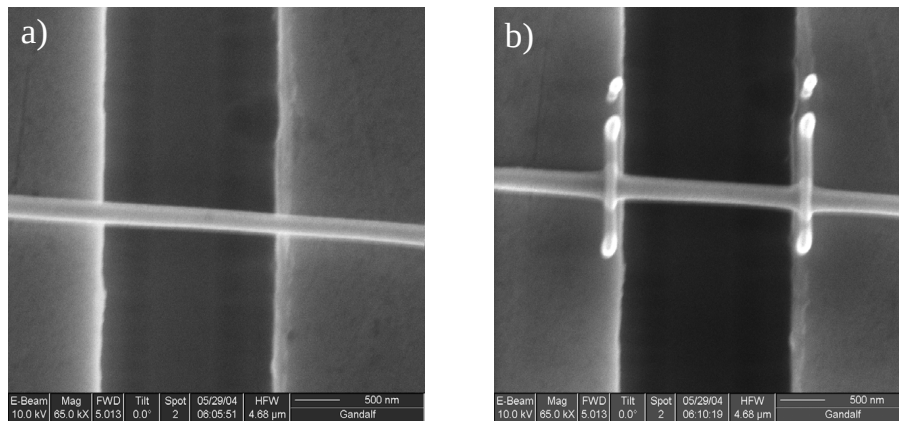


Abbildung 3.10: a) REM-Aufnahme eines 150 nm breiten Nanodrahtes über einer 2 μm weiten und 200 nm tiefen Furche auf SiO_2 vor der Fixierung mit Pt, b) Nanodraht nach der Fixierung mit Pt an den Furchenkanten.

duzierte Zersetzung des organischen Pt-Precursors mit 3 bis 5 μm langen und 200 nm hohen Pt-Linien fixiert. Geeignete Nanodrähte müssen die Furchen unter einem Winkel von $90^\circ \pm 5^\circ$ kreuzen. Bei der Fixierung der Nanodrähte ist es entscheidend, dass die Pt-Linien so nahe wie möglich an den Kanten der Furche abgeschieden werden. Abbildung 3.10 zeigt das REM-Bild eines geeigneten Nanodrahtes vor und nach der Fixierung mittels Pt. Im Anschluss an die Fixierung werden die Proben zu dem NanoMan-AFM-System transportiert und dort vermessen.

3.13.4 Manipulation von Nanodrähten

Der experimentelle Aufbau für die Manipulationsexperimente ist in Abbildung 3.11 schematisch dargestellt. Die Cantilever-Achse sollte bei den Messungen möglichst parallel zu dem zu manipulierenden Draht sein um maximale laterale Empfindlichkeit zu erreichen. Vor der Manipulation wird der zu untersuchende Nanodraht im Tapping Mode abgebildet. Nach Lokalisierung des Nanodrahtes wird eine Manipulations-Trajektorie definiert. Manipulationen wurden gemäss dem Schaubild in Abbildung 3.11c durchgeführt. Vor Beginn der Manipulation wird die AFM-Spitze auf den Nanodraht zubewegt ohne ihn zu berühren und wieder zurückbewegt, dies dient dazu Wechselwirkungen der AFM-Spitze mit dem Substrat sichtbar zu machen. Hiernach wird die eigentliche Manipulation durchgeführt. Die Länge der Manipulations-Trajektorie richtet sich danach, ob der zu untersuchende Nanodraht nur elastisch oder auch plastisch, bis hin zum Brechen, manipuliert werden soll. Im Anschluss an die Manipulations-Trajektorie wird die Spitze wieder in die entgegengesetzte Richtung bewegt. Im Falle einer elastischen Manipulation, ohne Brechen des Drahtes, ist der Draht noch unter Spannung und die Entlastung der Struktur kann beobachtet werden. Die AFM-Spitze wird für die Manipulationen zwischen 50 und 150 nm abgesenkt um sicherzustellen, dass sich die Spitze während der Manipulation in einer Ebene unterhalb des Nanodrahtes befindet und eine Manipulation des Drahtes erfolgen kann. Hierbei ist es von Vorteil, wenn die Spitze noch keinen Kontakt zum Boden der Furche hat

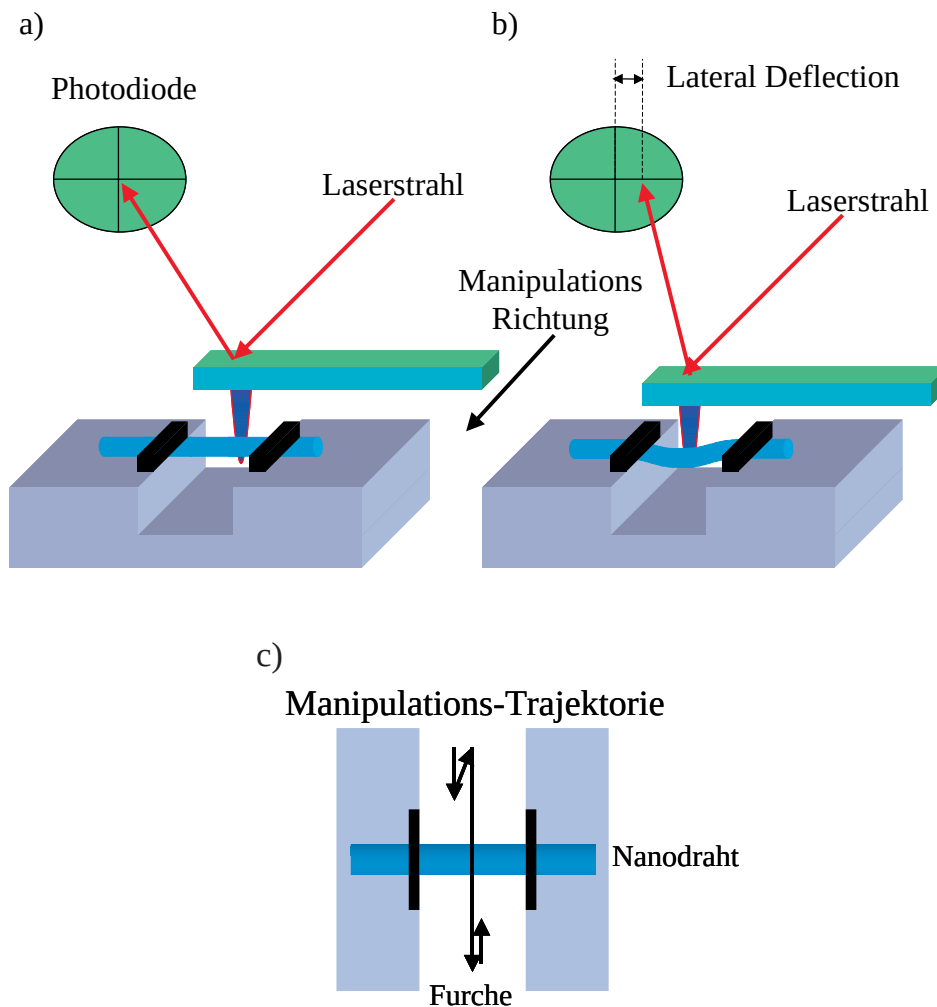


Abbildung 3.11: Schematische Darstellung des Manipulationsexperiments (nicht maßstabsgetreu) a) vor der Manipulation, b) während der Manipulation, c) Schematische Darstellung der Manipulations-Trajektorie. Für die Manipulation wird die Spitze, bevor die Manipulations-Trajektorie abgefahren wird, um 50 bis 150 nm abgesenkt, um Kontakt mit dem Nanodraht zu garantieren.

um eventuelle Einflüsse zwischen Spitze und Substrat zu minimieren. Bei den Manipulationen wurde die AFM-Spitze mit einer Geschwindigkeit von 20 nm/s bewegt. Die bei der Manipulation des Nanodrahts auftretenden Kräfte führen zum einen zu einer elastischen oder plastischen Deformation der Struktur und zu einer Torsion des Cantilevers. Diese Verdrehung des Cantilevers kann über den von dem Cantilever reflektierten Laserstrahl durch den Photodetektor gemessen werden und als laterales Deflexionssignal detektiert werden. Während der Manipulation wird das laterale Deflexionssignal gegen die Manipulationszeit über ein Tektronik TDS2000 Oszilloskop aufgenommen. Im Anschluss an die Manipulation wird ein AFM-Bild des manipulierten Nanodrahtes im Tapping Mode aufgenommen.

Nach Abschluss der Manipulationen muss der Cantilever kalibriert werden um aus dem lateralen Deflexionssignal die laterale Kraft und damit die mechanischen Eigenschaften der untersuchten Struktur zu bestimmen. Zwei Kalibrierungen sind notwendig: Zum einen muss die vertikale Empfindlichkeit des Can-

tilevers bestimmt werden. Dies erfolgt, indem der Cantilever im Contact Mode auf einer SiO_2 Probe angenähert wird und ein Kraft-Abstands (F-s) Spektrum aufgenommen wird (siehe Abbildung 2.8). Aus der Steigung im repulsiven Teil des (F-s) Spektrums erhält man S_{ver} . Desweiteren muss die laterale Federkonstante des Cantilevers k_{lat} bestimmt werden. Hierfür wird eine Manipulation an einem unbeweglichen Objekt durchgeführt und das laterale Deflexionssignal gegen die Manipulationszeit aufgenommen. Hierzu wurde ein SiO_2 Kalibrierungsstandard mit 200 nm tiefen, quadratischen Löchern verwendet.

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Röntgendiffraktometrie an InMo_3Se_3 und LiMo_3Se_3

Abbildung 4.1a zeigt das Röntgenbeugungsspektrum für InMo_3Se_3 . Das Spektrum wurde für Winkel von 10° bis 60° genommen. Die Aufnahmezeit für das Spektrum beträgt 40 min. In dem Spektrum eingezeichnet sind die d-Werte, die basierend auf dem Bragg'schen Gesetz für eine Wellenlänge $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ ($\text{Cu-K}\alpha$) berechnet wurden. Vergleichend ist das Literaturspektrum für InMo_3Se_3 in Form der in das Spektrum eingezeichneten roten Linien gegeben. Als Literaturspektrum wurde die Powder Diffraction File (PDF)-Datei 35-1142 [64] verwendet:

Indium Molybdän Selenid - InMo_3Se_3

Strahlung: $\text{Cu-K}\alpha$, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ (Guinier)

System: Hexagonal $P6_3/m$ (176), $a = 8,835$ und $c = 4,492$

Vergleicht man die Lage der Beugungspeaks im Literaturspektrum mit der Lage der Peaks in dem nach der Synthese erhaltenen Spektrum für InMo_3Se_3 , so stimmen die Peakpositionen sowie die Intensitäten der Peaks gut überein. Neben den Peaks für InMo_3Se_3 findet man auch noch einige sehr kleine Peaks, die von nicht umgesetztem Indium (In), Molybdän (Mo) und Selen (Se) stammen.

Das erhaltene InMo_3Se_3 wurde nach der Charakterisierung als Ausgangsmaterial für die Synthese des LiMo_3Se_3 verwendet. In Abbildung 4.1b ist das Röntgenbeugungsspektrum mit d-Werten für LiMo_3Se_3 dargestellt. Der Scan wurde in 40 min zwischen Winkeln von 10° bis 60° durchgeführt. Für LiMo_3Se_3 existiert keine PDF-Datei. Das erhaltene Spektrum wurde deshalb mit dem in Abbildung 4.1c gezeigten Literaturspektrum verglichen. Die Peaklagen des in der Literatur gezeigten und des hier erhaltenen Röntgenbeugungsspektrums stimmen größtenteils überein. Bei der erhaltenen Verbindung handelt es sich demnach um polykristallines LiMo_3Se_3 . Vergleicht man die Spektren von LiMo_3Se_3 und InMo_3Se_3 miteinander wie in Abbildung 4.1b dargestellt, so wird deutlich, dass die Peaks für LiMo_3Se_3 zu größeren Beugungswinkeln/kleineren d-Werten verschoben sind. Der d-Wert des (100) Peaks ist proportional zum Abstand zwischen den Mo_3Se_3 -Ketten im Kristall (siehe Gleichung 4.1).

$$d = \frac{\sqrt{3}a}{2} \quad (4.1)$$

Bei der Austauschreaktion wird das größere Indium-Kation ($r_{\text{Ion}} = 132 \text{ pm}$) gegen das kleinere Lithium-Kation ($r_{\text{Ion}} = 60 \text{ pm}$) ausgetauscht. Hierdurch wird der

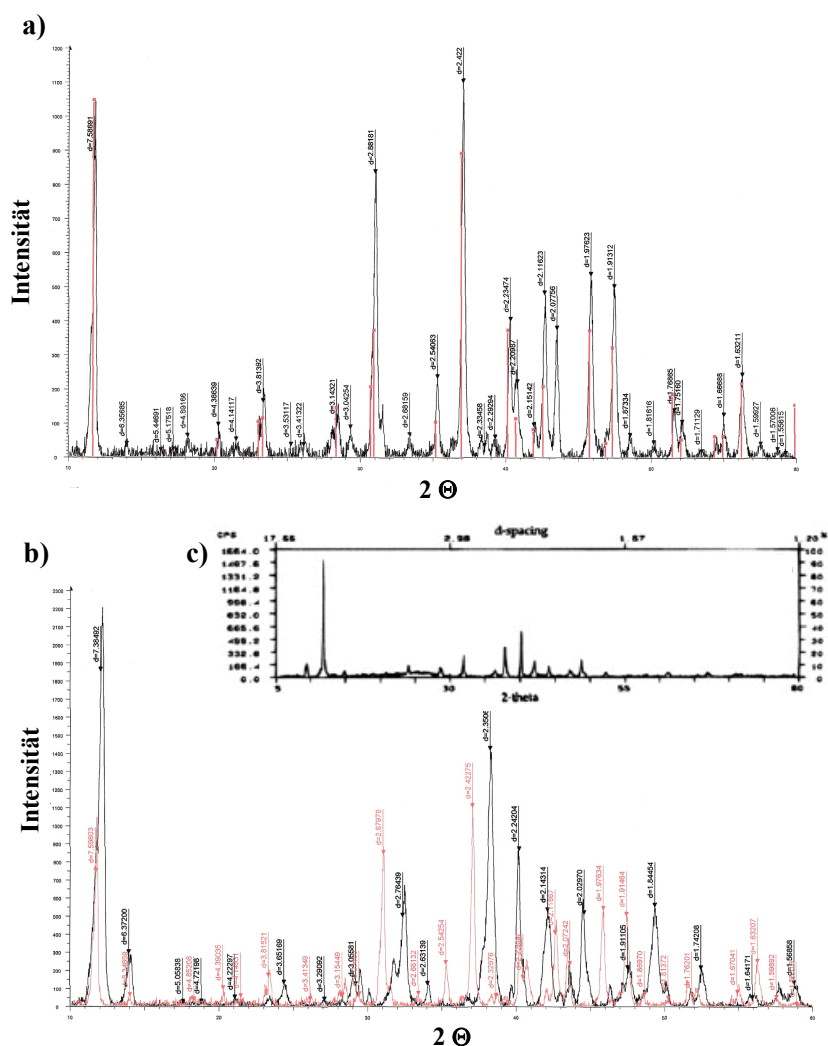


Abbildung 4.1: a) Röntgenbeugungsspektrum für InMo_3Se_3 mit d-Werten und Literaturspektrum (rote Linien) [64], b) Röntgenbeugungsspektrum für LiMo_3Se_3 mit d-Werten (schwarzes Spektrum). Vergleichend ist das Spektrum für InMo_3Se_3 dargestellt (rotes Spektrum), c) Literaturspektrum für LiMo_3Se_3 [65]

Abstand zwischen den Mo_3Se_3 -Ketten und damit auch die Elementarzelle verkleinert, was sich in den kleineren d-Werten für LiMo_3Se_3 gegenüber InMo_3Se_3 zeigt.

4.2 Kristallstruktur von LiMo_3Se_3 und InMo_3Se_3

LiMo_3Se_3 und InMo_3Se_3 gehören zur einer Gruppe quasi-eindimensionaler Verbindungen MMo_3X_3 wobei M entweder ein Alkalimetall oder ein monovalentes Hauptgruppenmetall und X ein Chalcogenid sein kann. Diese Verbindungen wurden erstmalig von Potel et al. [21] erwähnt und sind strukturell eng mit den Chevrel Phasen ($\text{M}_x\text{Mo}_3\text{X}_{3n+2}$ mit $n > 2$) verwandt [66]. Für Verbindungen mit dieser Stöchiometrie gilt, dass je höher der Anteil an Mo im Vergleich zu X ist, umso größer wird ihr metallischer Charakter, umso besser ist ihre Leitfähigkeit [21]. In quasi-eindimensionalen Verbindungen mit der Stöchiometrie MMo_3X_3 ist der Anteil an Mo im Vergleich zu X am größten.

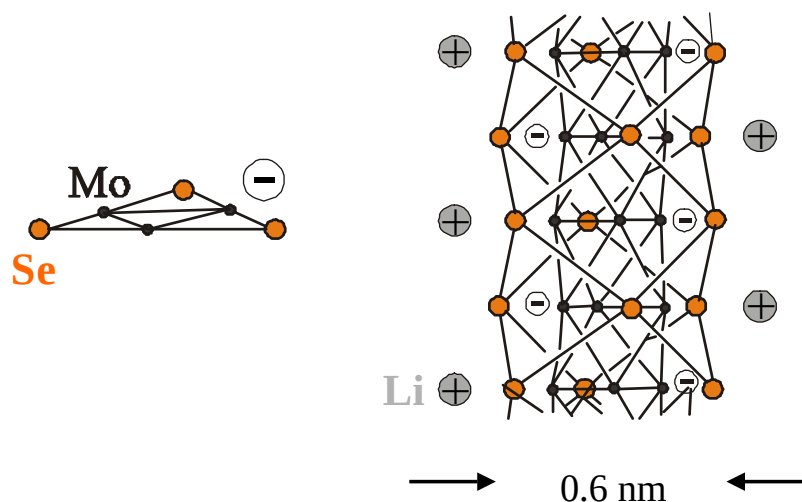


Abbildung 4.2: Kristallstruktur von LiMo_3Se_3 a) Mo_3Se_3 Cluster, b) Darstellung einer $(\text{Mo}_3\text{Se}_3^-)_\infty$ -Kette. Die Li^+ Kationen trennen die einzelnen Ketten voneinander.

Die Kristallstruktur von LiMo_3Se_3 wird in Abbildung 4.2 gezeigt und setzt sich aus hexagonal dicht gepackten Ketten, bestehend aus einem Stapel gestaffelter, dreieckiger Mo_3Se_3 Cluster zusammen. Jeder Mo_3Se_3 Cluster ist einfach negativ geladen und die Ketten im Kristall sind durch die einwertigen Kationen, hier In^+ und Li^+ voneinander getrennt. Der Durchmesser einzelner $(\text{Mo}_3\text{Se}_3)_n^{n-}$ beträgt 0,6 nm. Ein einzelner Nanodraht sollte demnach ebenfalls einen Durchmesser von 0,6 nm aufweisen.

Die Molybdän-Molybdän-Abstände, sowohl innerhalb der Mo_3Se_3 Cluster als auch zwischen den Clustern betragen 2,723 Å. Diese Abstände sind vergleichbar mit denen in metallischem Molybdän. Die Mo_3Se_3 Ketten enthalten einen metallischen Mo Kern, der von Se umgeben ist.

Ein großer Vorteil von LiMo_3Se_3 gegenüber InMo_3Se_3 und weiteren $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Verbindungen ist, dass es in polaren Lösungsmitteln mit $\epsilon > 45$ löslich ist. Dies kann mit der hohen Solvatationsenergie des Li^+ -Kations in diesen Lösungsmitteln erklärt werden.

4.3 Charakterisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten mittels TEM

4.3.1 TEM-Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Abbildung 4.3 zeigt TEM-Aufnahmen von LiMo_3Se_3 Nanodrähten abgeschieden aus 10^{-3} M DMSO Lösung. Die Abscheidung erfolgte auf Kohlenstoff beschichtete Kupfergrids.

Die in Abbildung 4.3a dargestellten Nanodrähte sind Bündel von Nanodrähten mit einem Durchmesser zwischen 10 und 100 nm. Die Bündel haben eine durchschnittliche Länge von 5 bis 10 μm (siehe AFM-Messungen). Einzelne Nanodrähte haben einen Durchmesser von 0,6 nm, was aus ihrer Kristallstruktur resultiert [22]. In der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.3b ist ein einzelner Nanodraht mit

einem Durchmesser von 0,6 nm zu sehen.

Nanodrahtbündel sind gerade oder nur wenig gebogen und der Winkel zwischen sich kreuzenden Nanodrähte beträgt $90^\circ \pm 10^\circ$. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die $(\text{Mo}_3\text{Se}_3^-)_\infty$ -Ketten geladen sind und die Ladungen versuchen möglichst weit voneinander entfernt zu sein.

Der Durchmesser der abgeschiedenen Nanodrähte zeigt eine Konzentrationsabhängigkeit. Bei niedrigeren Konzentrationen erhält man Bündel mit kleinerem Durchmesser. Auf die Lösungseigenschaften und die Kristallisation der LiMo_3Se_3 Nanodrähte wird in Abschnitt 4.4 genauer eingegangen.

4.3.2 Querschnittanalyse von LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Querschnittanalysen wurden an LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln durchgeführt, um Informationen über die Form und Zusammensetzungen der Nanodrahtbündel zu erlangen. Die TEM-Messungen wurden von Dr. Richard Langford durchgeführt. Abbildung 4.4a zeigt ein Z-Kontrast STEM Bild des Querschnittes eines 500 nm breiten und 400 nm hohen Nanodrahtbündels. Die Geometrie des Nanodrahtbündels ist nicht zylinderförmig, sondern eher rechteckig, bandförmig, jedoch mit einer unregelmässigen Form. In dem STEM-Bild sieht man ebenfalls die Pt, Au und SiO_2 Schichten, die zum Schutz des Nanodrahtbündels abgeschieden worden sind. Neben der Form des Nanodrahtes sind hier ebenfalls die Hohlräume unterhalb des Nanodrahtbündels und der ca. 20 bis 50 nm dicke Film aus Nanodrahtmaterial auf beiden Seiten des Nanodrahtbündels zu bemerken. Das Bündel hat direkten Kontakt zu diesem Film. Abbildung 4.4b ist eine Ausschnittsvergrößerung der Kontaktregion zwischen Nanodrahtfilm und Nanodrahtbündel. Film und das Bündel zeigen unterschiedlichen Kontrast in der TEM-Aufnahme und es gibt eine klare Grenzfläche. Dieser Kontrastunterschied ist auf verschiedene Dichten der Materialien zurückzuführen, während das Bündel dicht gepackt ist, ist die Packungsdichte in dem Film geringer. Unterhalb des Nanodrahtbündels befindet sich kein Nanodrahtfilm, so dass davon auszugehen ist, dass der Film zusammen oder nach dem Nanodrahtbündel abgeschieden worden ist, was auch erklären würde, warum der Film ca. 150 nm an dem Nanodrahtbündel hochwächst. Die Hohlräume zwischen Nanodrahtbündel und SiO_2 Substrat lassen darauf schlie-

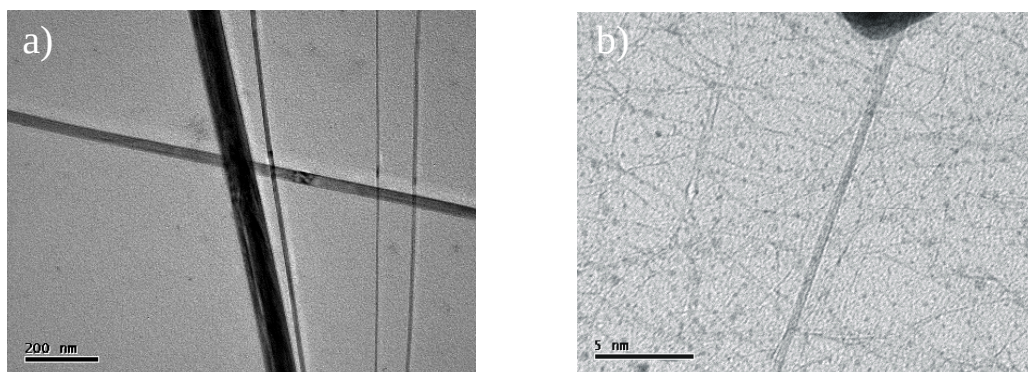


Abbildung 4.3: a) TEM-Aufnahme von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln auf C-beschichtetem Kupfergrid bei 140kfacher Vergrößerung b) einzelne Nanodrähte bei 380kfacher Vergrößerung [51].

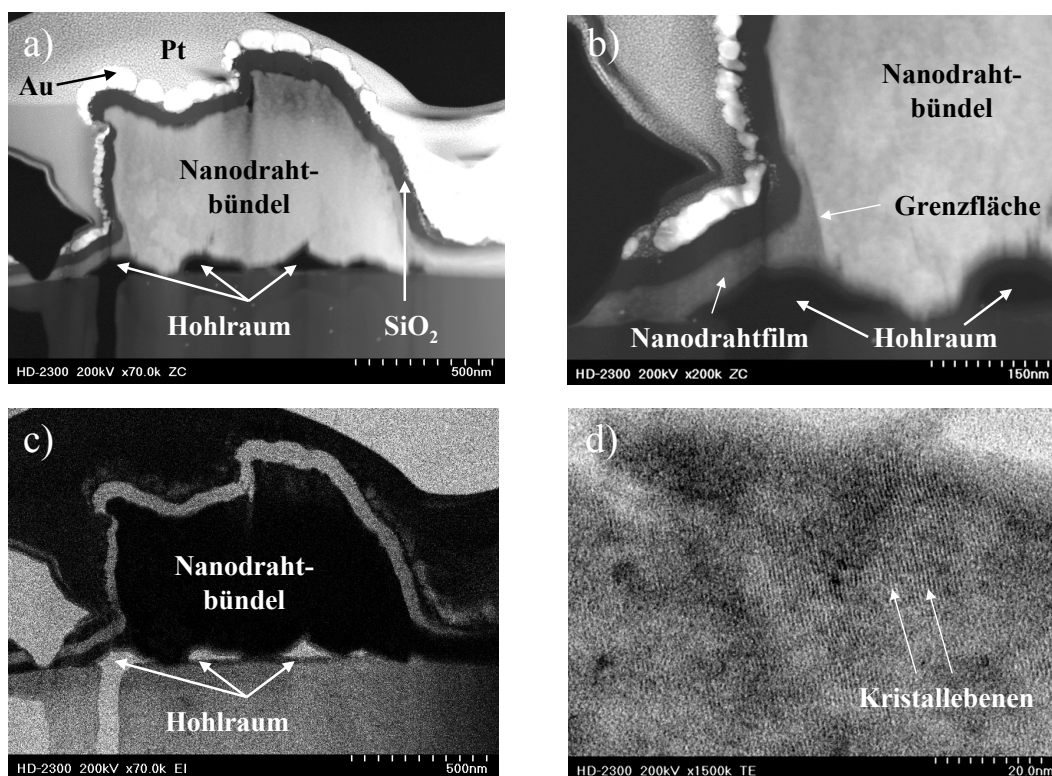


Abbildung 4.4: Querschnittsanalyse eines LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels. Die Messungen wurden von Dr. Richard Langford durchgeführt. Das gezeigte Bündel hat eine Breite von 500 nm und eine Höhe von 400 nm. a) Z-Kontrast TEM Bild des Querschnitts mit 70kfacher Vergrößerung. In der Abbildung können die verschiedenen Schutzschichten (Pt, Au, SiO_2) deutlich identifiziert werden. Desweiteren ist ein Nanodrahtfilm auf beiden Seiten des Nanodrahtbündels erkennbar. b) Ausschnittsvergrößerung (150k) der Kontaktregion zwischen Nanodrahtbündel und -film. Film und Bündel weisen unterschiedliche Dichten auf. c) EELS Sauerstoff Analyse des Querschnitts. Sauerstoffreiche Regionen sind hell, sauerstoffarme Regionen dunkel. d) Hochauflösende (1500k) TEM Aufnahme einer Region des Bündels. Die einzelnen Kristallebenen mit einem Abstand von 0,7 nm sind klar zu erkennen.

ßen, dass dieses Bündel in der vorliegenden Form auf der Substratoberfläche zum Liegen gekommen ist und die Hohlräume durch die unregelmässige Form der Struktur erklärt werden können.

Abbildung 4.4c zeigt eine EELS Sauerstoff Analyse für den Querschnitt. Sauerstoff enthaltende Verbindungen, wie das SiO_2 Substrat und das abgeschiedene SiO_2 , erscheinen hell. Das Nanodrahtbündel und der Nanodrahtfilm erscheinen dunkel, so dass die Probe nicht oxidiert ist.

Um Informationen über die Kristallstruktur zu erlangen, wurden hoch auflösende TEM-Bilder mit 1500kfacher Vergrößerung aufgenommen (siehe Abbildung 4.4d). Die Bilder zeigen parallel durch das Nanodrahtbündel verlaufende Linien (Ebenen). Diese Kristallebenen haben einen Abstand von ca. 0,7 nm. Der Wert stimmt gut mit dem Wert von 0,6 nm für den Abstand zwischen den Mo_3Se_3 Ketten, erhalten aus Röntgenstrukturanalysen, überein.

Bei der hier betrachteten Struktur handelt es sich um ein sehr großes Bündel

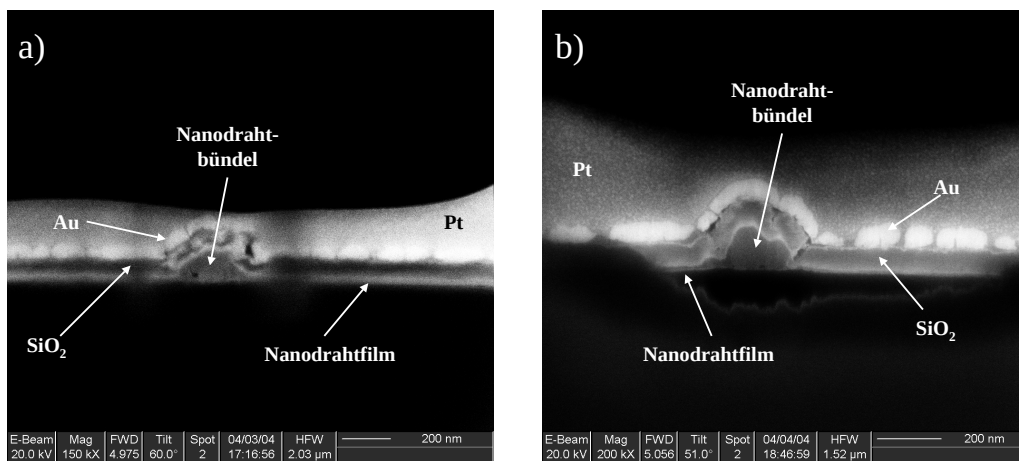


Abbildung 4.5: Querschnittsanalyse mittels SEM. Beide Nanodrähte haben eine Höhe von ca. 120 nm und eine Breite von 200 nm mit einem halbkreisförmigen Querschnitt. Auf beiden Seiten des Bündels schließt sich ein 20 bis 50 nm dicker Nanodrahtfilm an.

im Submikrometerbereich. Im Folgenden werden zwei Querschnitte von kleineren Nanodrahtbündeln betrachtet. Diese Querschnitte wurden jedoch nur mit einem SEM untersucht.

Das Nanodrahtbündel, dessen Querschnitt in Abbildung 4.5a gezeigt wird, hat eine Breite von ca. 200 nm und eine Höhe von 120 nm mit einem halbkreisförmigen Querschnitt, die Kontaktfläche zwischen Substrat und Nanodrahtbündel ist eben und es sind keine Hohlräume zu sehen. Innerhalb des Bündels ist ein Hohlraum zu sehen. Auf beiden Seiten des Bündels schließt sich wie zuvor beschrieben ein 20 bis 50 nm dicker Nanodrahtfilm an. Ausgehend von dem SEM Bild kann nicht beurteilt werden, ob es eine Grenzfläche zwischen dem Nanodrahtfilm und dem -bündel gibt. Abbildung 4.5b zeigt ebenfalls den Querschnitt eines halbkreisförmigen Nanodrahtbündels (Breite = 200 nm, Höhe = 120 nm). Dieses Bündel hat eine ebene Kontaktfläche zum SiO₂ Substrat und ist auf beiden Seiten von einem Nanodrahtfilm umgeben.

Aus der Querschnittanalyse für LiMo₃Se₃ Nanodrahtbündel ergibt sich, dass die Bündel nicht rund, sondern abhängig von ihrer Größe halbkreisförmig (für kleinere Bündel) oder unregelmässig rechteckig (große Bündel) sind. Große Bündel scheinen direkt aus der Lösung auf der Substratoberfläche abgeschieden zu werden, was aus den Hohlräumen unterhalb der Struktur geschlossen werden kann. Kleinere Strukturen haben eine ebene Kontaktfläche zum Substrat, so dass die Möglichkeit besteht, dass sie auf dem Substrat aufwachsen.

Auf der Substratoberfläche sind die Nanodrahtbündel von einem Nanodrahtfilm umgeben. Direkt aus der Lösung abgeschiedene Nanodrahtbündel weisen, basierend auf Z-Kontrast-Messungen, eine höhere Dichte auf als der Nanodrahtfilm und werden vor dem Film auf der Oberfläche abgeschieden.

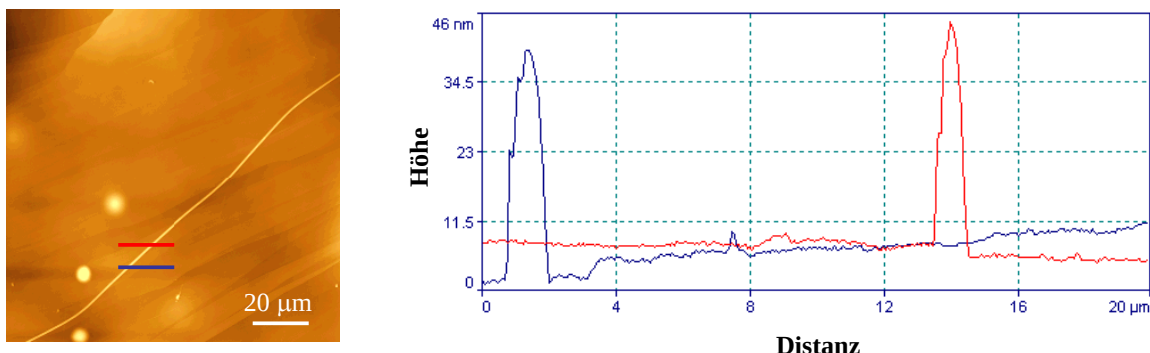


Abbildung 4.6: a) AFM-Bild eines LiMo_3Se_3 Nanodrahtes auf HOPG. Die Ab-scheidung erfolgte durch Spincoating aus 10^{-3} M DMSO Lösung; b) Linescan entlang der in a) eingezeichneten Linien [51].

4.4 AFM Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtbündeln

Abbildung 4.6a zeigt die AFM-Aufnahme eines $80\text{ }\mu\text{m}$ langen Nanodrahtes auf HOPG. Bei dem Draht handelt es sich um ein Bündel von Nanodrähten mit einer Höhe von 40 nm und einer Breite von 660 nm (siehe Abbildung 4.6b). Spitzeneffekte sorgen für eine Verbreiterung des Nanodrahtes, neben diesen Spitzeneffekten kann aber davon ausgegangen werden, dass das Bündel eher einen bandförmigen Querschnitt besitzt. Der Nanodraht ist kaum gebogen und überquert einige atomare Stufen auf dem HOPG Substrat.

In Abbildung 4.7 sind drei Nanodrahtbündel mit einer Höhe von 45 nm und einer Breite von 90 nm auf HOPG gezeigt. Einer der Nanodrähte bildet einen Y-förmigen Kontakt zu dem einen und kreuzt den anderen Nanodraht unter einem Winkel von 60° . Kontakte zwischen Nanodrähten sind von großer Bedeutung für die Verwendung dieser Materialien als Leiter.

Neben einzelnen, auf der Substratoberfläche abgeschiedenen Nanodrahtbündeln, wie in den Abbildungen 4.6 und 4.7 gezeigt, werden auch Nanodrahtnetz-

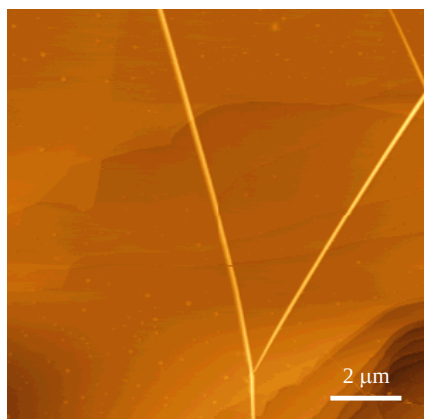


Abbildung 4.7: Y- und X-förmiger Kontakt zwischen 45 nm hohen und 90 nm breiten LiMo_3Se_3 Nanodrähten abgeschieden aus 10^{-3} M DMSO Lösung auf HOPG.

werke und Nanodrahtnetzwerke zusammen mit Nanodrahtbündeln gefunden.

Abhängig von den verwendeten Substraten und den Abscheidungsbedingungen, bilden sich verschiedene Nanodrahtnetzwerke auf der Oberfläche aus, was in Abbildung 4.8 zusammengefasst ist.

Abbildungen 4.8a und b zeigen AFM Aufnahmen eines Nanodrahtnetzwerkes auf HOPG. Das Netzwerk ist durch Spincoating einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 DMSO Lösung bei 5000 UPM entstanden. Betrachtet man den in Abbildung 4.8a eingefügten Linescan, so sieht man, dass die Nanodrähte in dem Netzwerk eine sehr enge Höhenverteilung zwischen 2 und 5 nm haben. Die Nanodrähte in dem Netzwerk sind miteinander verbunden, was besonders in Abbildung 4.8b gut zu erkennen ist. Im Zentrum dieses AFM-Bildes kreuzen sich zwei Nanodrähte und diese Kreuzung erinnert stark an ein Autobahnkreuz. Es gibt keine erkennbaren Anfangs- und Endpunkte von Nanodrähten, das Netzwerk erscheint durchgehend und erstreckt sich über die gesamte Substratoberfläche von 1 cm^2 . Die Ausbildung dieser Netzwerke ist stark von den Abscheidungsbedingungen und den verwendeten Substraten abhängig.

Das in Abbildung 4.8c gezeigte Netzwerk befindet sich ebenfalls auf einer HOPG Oberfläche. Im Gegensatz zu dem zuvor beschriebenen Netzwerk, erfolgte die Abscheidung mittels Tropfendeposition. 10 ml einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 DMSO Lösung wurden auf die Probe aufgetragen und überschüssige Lösung mit einem Filterpapier abgezogen. Die Probe wurde anschließend für 3 Stunden unter Vakuum getrocknet. Ähnlich wie das in Abbildung 4.8a gezeigte Netzwerk, ist das in dieser Abbildung gezeigte Netzwerk zweidimensional. Die Nanodrähte befinden sich alle innerhalb einer Ebene auf der Oberfläche, haben eine Höhe zwischen 2 und 5 nm und sind bandförmig. Es gibt zahlreiche Verknüpfungsstellen, wo breite Bänder (50 bis 150 nm) aufeinander treffen. An diesen Verknüpfungsstellen finden sich runde, 10 bis 20 nm hohe Hügel. Neben den Verknüpfungsstellen gibt es auch Stellen entlang der Bänder, wo schmalere Bänder abgespreizt werden, die sich dann wieder mit anderen Bändern vereinigen. Ähnlich wie bei dem zuvor beschriebenen Netzwerk, überspannt dieses Netzwerk die gesamte Probenoberfläche und überquert dabei Stufen auf der HOPG Oberfläche.

Abscheidung auf Glimmer unter den gleichen Abscheidungsbedingungen wie für das in Abbildung 4.8c dargestellte Netzwerk auf HOPG liefert die in Abbildung 4.8d gezeigten Strukturen. Anstelle eines sich kreuzenden Netzwerkes sind parallel laufende Nanodrähte mit einer Höhe von 2 bis 3 nm und einer Breite, basierend auf AFM Messungen, von 10 nm zu sehen. Die Nanodrähte sind nicht gerade, sondern laufen in Kurven durch das Bild, wobei die Nanodrähte in den Kurven parallel zueinander bleiben. Die Struktur erinnert stark an die Linien eines Fingerabdruckes. Alle Nanodrähte sind in einer Ebene, jedoch befinden sich einige größere Nanodrahtbündel auf den parallel laufenden Nanodrähten. Desweiteren bleibt anzumerken, dass ca. 200 bis 400 nm lange und 3 nm hohe Fragmente fast senkrecht die parallelen Nanodrahtbänder überbrücken.

Neben Gebieten, wo ausschliesslich Netzwerke gefunden werden, befinden sich auch größere Nanodrahtbündel zusammen mit den Netzwerken auf den Substratoberflächen (siehe Abbildungen 4.8e und f). Abbildung 4.8e zeigt ein $7,5 \mu\text{m}$ langes und 50 nm hohes Nanodrahtbündel, das von einem dichten Netzwerk umgeben ist. Die Abscheidung erfolgte mittels Spincoating einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 DMSO Lösung bei 3000 UPM auf HOPG. Bei Abscheidung aus niedriger konzentrierten Lösungen, hier dem Verdampfen von $25 \mu\text{l}$ einer 10^{-4} M

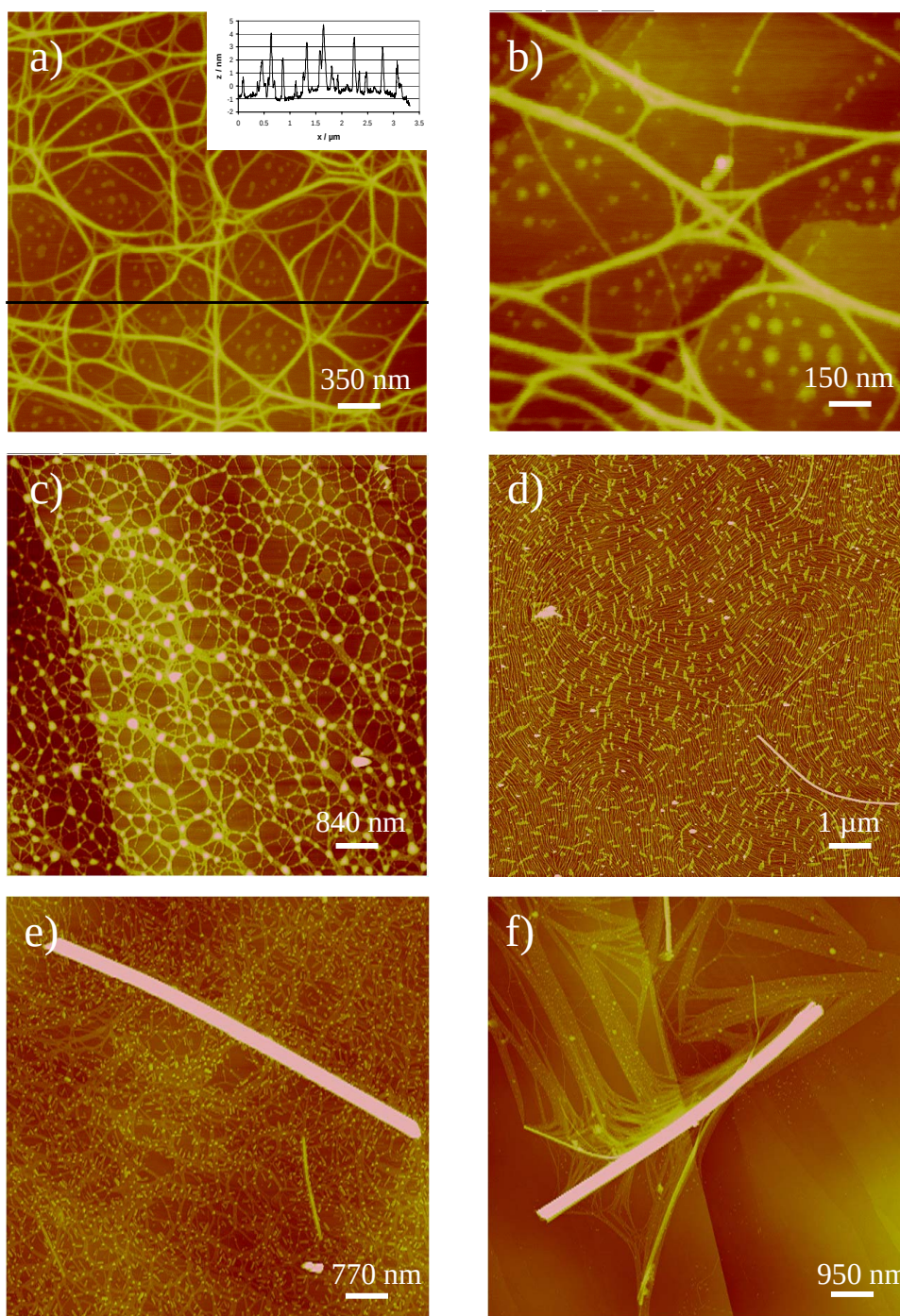


Abbildung 4.8: LiMo_3Se_3 Nanodrahtnetzwerke: a) Nanodrahtnetzwerk nach Spincoating einer 10^{-3} M DMSO Lösung bei 5000 UPM. Die Nanodrähte haben eine Höhe zwischen 3 und 5 nm (Linescan), b) Ausschnittsvergrößerung des in a) gezeigten Netzwerkes, c) Nanodrahtnetzwerk auf HOPG nach Tropfendeposition von 10 ml einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO, d) Netzwerk auf Glimmer, die Probenvorbereitung ist identisch mit der des unter c) erhaltenen Netzwerkes, e) Nanodraht ($7.5 \mu\text{m}$ lang und 50 nm hoch) in dichtem Nanodrahtnetzwerk auf HOPG. Die Probenvorbereitung erfolgte mittels Spincoating einer 10^{-3} M Lösung bei 3000 UPM, f) $8 \mu\text{m}$ langer 75 nm hoher LiMo_3Se_3 Nanodraht auf HOPG. Das Nanodrahtbündel ist mit einem Netzwerk von Nanodrähten umgeben. Die Abscheidung erfolgte durch verdampfen von $25 \mu\text{l}$ 10^{-4} M DMSO Lösung unter Argon.

DMSO Lösung, erhält man Strukturen wie in Abbildung 4.8f. Der hier gezeigte $8\text{ }\mu\text{m}$ lange 75 nm hohe LiMo_3Se_3 Nanodraht auf HOPG, ist von breiten Bändern aus Nanodrahtmaterial umgeben. Jedoch bildet sich kein Netzwerk aus. Die Bänder laufen auf das Nanodrahtbündel zu und vereinigen sich mit dem Nanodrahtbündel. Die beiden von Nanodrahtnetzwerk/-film umgebenen Nanodrahtbündel sind vergleichbar mit den Nanodrahtbündeln in den Querschnittsanalysen.

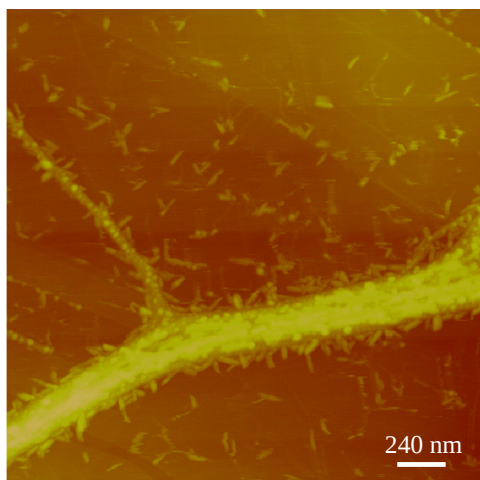


Abbildung 4.9: Wachstum von LiMo_3Se_3 Nanodrahtnetzwerken auf Substratoberflächen. Nanodrahtband, abgeschieden durch Tropfendeposition eines $20\text{ }\mu\text{l}$ großen Tropfen einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 DMSO Lösung auf HOPG. Nach der Tropfendeposition wurde die Probe für 3 Stunden unter Vakuum getrocknet. In der AFM-Aufnahme ist klar das Wachstum des Nanodrahtbandes durch Anlagerung der 100 bis 300 nm langen und $1,5\text{ nm}$ hohen Nanodrahtoligomere zu erkennen.

AFM-Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten zeigen, dass neben Nanodrahtbündeln auch Nanodrahtnetzwerke abgeschieden werden. Abhängig von den Abscheidungsbedingungen und den verwendeten Substraten bilden sich unterschiedliche Netzwerkstrukturen aus, was darauf schließen lässt, dass diese Strukturen auf der Substratoberfläche gebildet werden. Hieraus resultiert die Frage, aus was für Einheiten diese Netzwerke gebildet werden. Erfolgt das Wachstum der Netzwerke aus monomeren Mo_3Se_3 Einheiten oder aus Oligomeren und falls es Oligomere sind, welche Größenverteilung liegt vor?

Eine weitere Frage behandelt die Entstehung von Nanodrahtbündel. Bilden sich die Nanodrahtbündel ebenfalls erst auf der Oberfläche aus oder befinden sie sich dispergiert in der Lösung?

Das AFM Bild in Abbildung 4.9 zeigt ein sich verzweigendes Nanodrahtband auf einer HOPG Oberfläche. Neben dem Nanodrahtband befinden sich ca. $1,5\text{ nm}$ hohe und zwischen 100 und 300 nm lange Nanodrahtfragmente, sowohl auf der Substratoberfläche als auch angelagert an das Nanodrahtband. Das Nanodrahtband wächst durch Anlagerung dieser Nanodrahtoligomere. Diese Probe gibt einen klaren Hinweis, dass die Netzwerke auf der Substratoberfläche aus Nanodrahtoligomeren gebildet werden und es scheint, dass bei dieser Probe der Wachstumsprozess nicht vollständig zu Ende geführt worden ist, da das Lösungsmittel zu schnell verdampft ist.

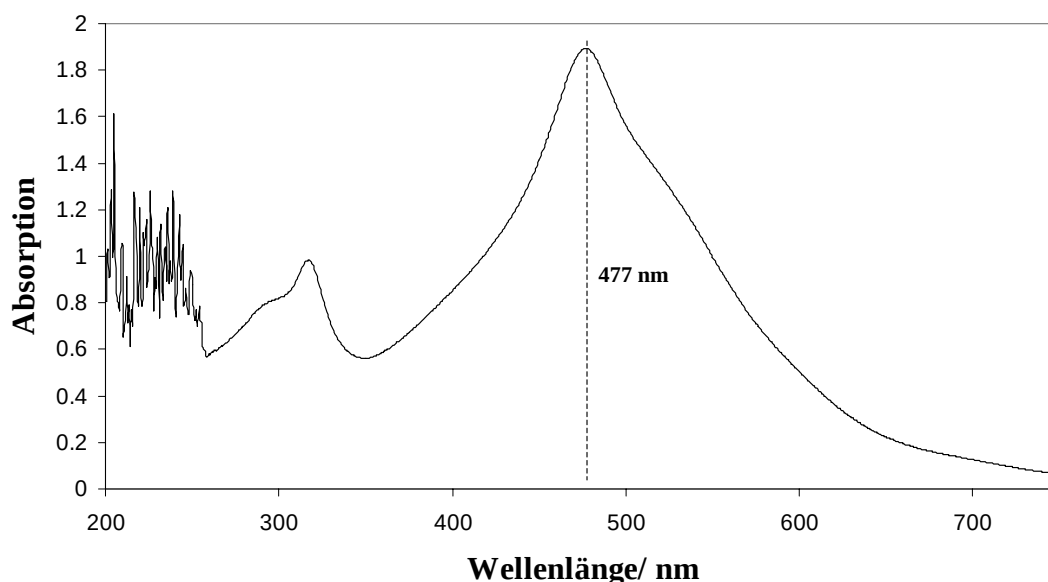


Abbildung 4.10: UV-VIS Spektrum einer 10^{-4} M Lösung von LiMo_3Se_3 in DMSO.

Eine genauere Analyse des Wachstumsprozesses dieser Nanodrähte erfordert eine Untersuchung der LiMo_3Se_3 Lösungen, was in den folgenden Abschnitten dargestellt werden soll. Basierend auf diesen Ergebnissen, den Daten aus den TEM-Querschnittsanalysen und den hier vorgestellten AFM-Messungen wird dann in Abschnitt 4.4 ein Wachstumsmodell für LiMo_3Se_3 Nanodrähte vorgestellt werden.

4.5 LiMo_3Se_3 in Lösung

Wie bereits in Abschnitt 4.2 erwähnt, löst sich LiMo_3Se_3 in polaren Lösungsmitteln aufgrund der hohen Solvatationsenergie des Li^+ Kations. Die Lösungen sind abhängig von ihrer Konzentration rot bis dunkelrot-braun. Unter Inertbedingungen sind die Lösungen unbegrenzt haltbar.

Im folgenden sollen LiMo_3Se_3 Lösungen mittels UV-VIS Spektroskopie, Viskosimetrie, Lichtstreuung und Leitfähigkeitsmessungen näher untersucht werden um Rückschlüsse auf deren Zusammensetzung ziehen zu können.

4.5.1 UV-VIS Spektroskopie

Abbildung 4.10 zeigt das UV-VIS Spektrum einer 10^{-4} M Lösung von LiMo_3Se_3 in DMSO. Das Absorptionsmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 477 nm und damit im sichtbaren Bereich und ist verantwortlich für die rote Färbung der Lösungen. Ein zweiter Peak ist im UV Bereich bei 314 nm zu sehen.

Das Adsorptionsverhalten gehorcht dem Lambert-Beerschen Gesetz mit einem Extinktionskoeffizienten $\varepsilon_{477\text{nm}} = 18800 \text{ cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

4.5.2 Viskositätsmessungen

Viskositätsmessungen wurden für Lösungen im Konzentrationsbereich zwischen $2 \cdot 10^{-2}$ M bis $2 \cdot 10^{-6}$ M LiMo_3Se_3 in DMSO durchgeführt. Abbildung 4.11 zeigt

die erhaltenen Viskositäten für 10^{-2} M und 10^{-4} M Lösungen aufgetragen gegen die jeweilige Scherspannung. In das Diagramm ist exemplarisch das Viskositätsverhalten einer Newtonschen Flüssigkeit unter Scherspannung eingetragen. In Newtonschen Flüssigkeiten ist die Viskosität unabhängig von der Scherspannung.

Abhängig von ihrer Konzentration zeigen die LiMo_3Se_3 Lösungen unterschiedliches viskoses Verhalten unter Scherspannung. Lösungen mit Konzentrationen unterhalb $5 \cdot 10^{-3}$ M zeigen Dilatanz, was hier am Beispiel einer 10^{-4} M Lösung erörtert wird. Mit steigender Scherspannung steigt die Viskosität. Der Viskositätsanstieg kann damit erklärt werden, dass Teilchen in der Lösung aufeinanderstoßen und sich verkeilen, als Resultat steigt die Viskosität, die ein Maß für die innere Reibung in einer Flüssigkeit/Lösung ist, mit wachsender Scherspannung an. Lösungen mit Konzentrationen höher als $5 \cdot 10^{-3}$ M zeigen entgegengesetztes Verhalten. Sie sind strukturviskos, mit steigender Scherspannung, sinkt die Viskosität, aufgrund der hohen Konzentration haben die Teilchen in der Lösung nur begrenzten Raum zur Verfügung und beginnen sich, bedingt durch die Scherspannung in Richtung der Flussrichtung auszurichten. Dies ist in Abbildung 4.11 am Beispiel einer 10^{-2} M Lösung dargestellt.

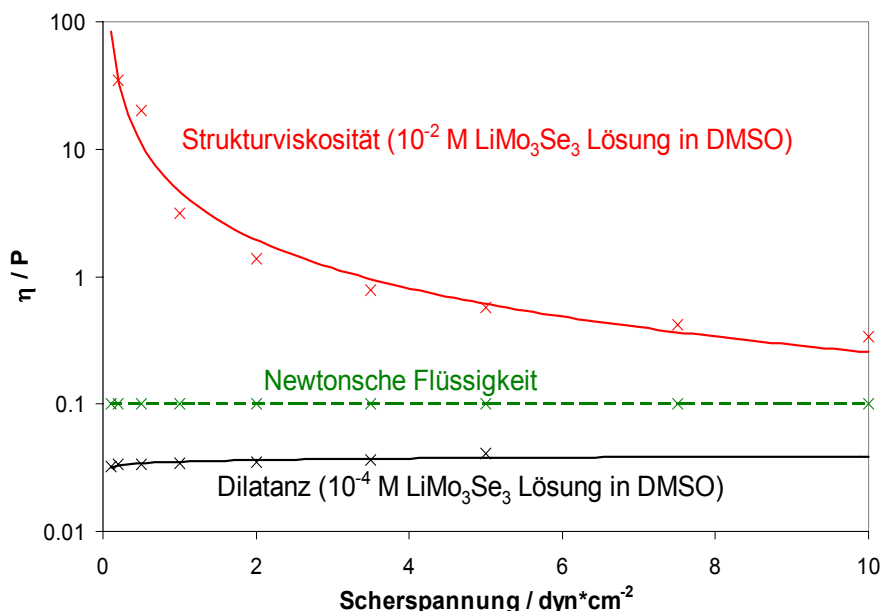


Abbildung 4.11: Auftragung der Viskosität gegen die Scherspannung für LiMo_3Se_3 Lösungen in DMSO. Die schwarze Linie zeigt das Verhalten einer 10^{-4} M Lösung, die Viskosität steigt mit steigender Scherspannung, die Lösung ist dilatant. Für hochkonzentrierte Lösungen, sinkt die Viskosität mit steigender Scherspannung, die Lösungen sind strukturviskos. Vergleichend ist in grün exemplarisch das Verhalten für eine Newtonsche Flüssigkeit dargestellt.

Viskositätsmessungen unter Scherspannungen zeigen, dass LiMo_3Se_3 Lösungen keine Newtonschen Flüssigkeiten sind. Für niedrige Konzentrationen sind die Lösungen dilatant, während hohe Konzentrationen Strukturviskosität zeigen. Solches Verhalten ist typisch für Lösungen, in denen eindimensionale Makromoleküle, wie Mo_3Se_3 Ketten gelöst sind.

Viskositätsmessungen liefern jedoch keine direkten Informationen über die

Größe der gelösten Teilchen. Um die Größe der gelösten Teilchen näher zu bestimmen wurden Lichtstreuungsmessungen an Lösungen durchgeführt.

4.5.3 Lichtstreuung

Aus den dynamischen Lichtstreuungsexperimenten ergab sich die in Abbildung 4.12a gezeigte Größenverteilung. Hierbei ist die Anzahl an Teilchen in % mit einem bestimmten Trägheitsdurchmesser in der Lösung gegen die Trägheitsdurchmesser aufgetragen. Die hier gezeigte Messung wurde an einer 10^{-4} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO durchgeführt.

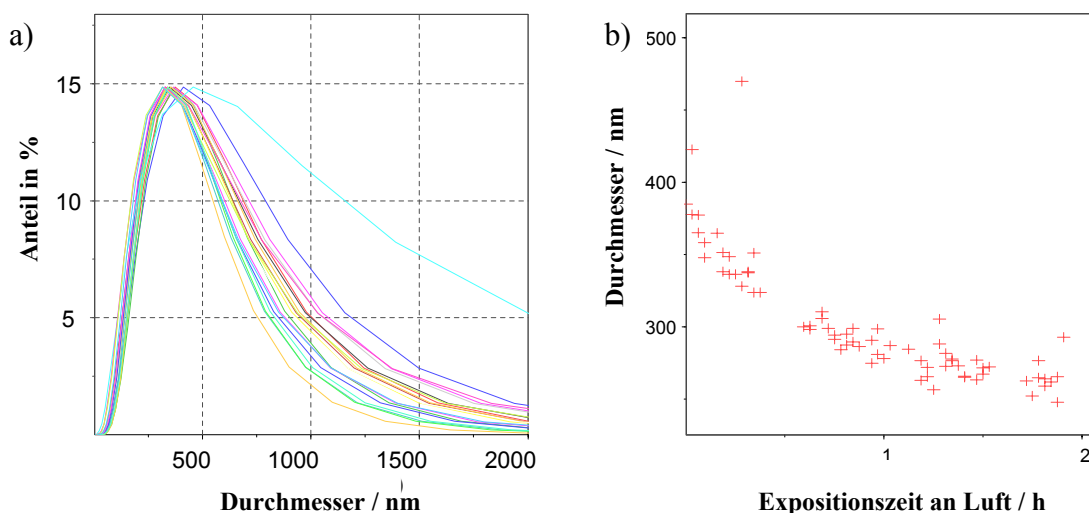


Abbildung 4.12: Größenverteilung des Trägheitsdurchmessers für eine 10^{-4} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO, erhalten aus dynamischen Lichtstreuungsmessungen. b) Zeitlich Abnahme des mittleren Trägheitsdurchmessers unter Luftexposition der Lösung.

Teilchen in Lösung nehmen aufgrund von molekularen Bewegungen (Rotation) ein gewisses Volumen ein, was durch ihren Trägheitsradius oder -durchmesser beschrieben werden kann. $(\text{Mo}_3\text{Se}_3^-)_n$ Ketten sollten aufgrund ihrer Ladung in Lösung gestreckt und nicht als Knäuel vorliegen, so dass ihr Trägheitsdurchmesser ihrer Länge entspricht.

Die Größenverteilung in Abbildung 4.12a zeigt einen breiten Peak für den Trägheitsdurchmesser mit einem Maximum bei 350 nm. Hieraus lässt sich folgern, dass die meisten der in Lösung vorliegenden Nanodrahtfragmente eine Länge zwischen 250 und 500 nm haben. Es werden kaum Strukturen mit Längen unter 100 nm gefunden, jedoch sind noch mehr als 3% der Nanodrähte in Lösung länger als 1000 nm. Die hier gefundene Größenverteilung unterstützt das in Abschnitt 4.4 angesprochene Wachstumsmodell, wonach sich Nanodrahtnetzwerke aus gelösten Mo_3Se_3 Oligomeren bilden.

Während LiMo_3Se_3 Lösungen unter Argon unbegrenzt haltbar sind, sind sie an Luft nicht stabil. Es kommt zu einer Zersetzung der Lösung, es erfolgt ein Farbwechsel von rot nach braun und es bildet sich ein dunkelbrauner Niederschlag. Um den Zersetzungsprozess genauer zu untersuchen wurden Lichtstreuungsexperimente unter Luftexposition der Lösungen durchgeführt.

Abbildung 4.12b zeigt die Auftragung des mittleren Trägheitsdurchmesser der in der Lösung vorhandenen Teilchen gegen die Expositionszeit der Lösung an Luft. Im Laufe der Luftexposition fällt der Trägheitsdurchmesser ab. Hieraus kann geschlossen werden, dass große Strukturen entweder in kleinere Strukturen zerfallen oder aber komplett aus der Lösung ausfallen. Eine genauere Aussage kann an dieser Stelle jedoch nicht getroffen werden, da hierfür weitere Messungen notwendig sind.

4.5.4 Bjerrum Theorie und Leitfähigkeit von LiMo_3Se_3 Lösungen

Leitfähigkeitsmessungen an LiMo_3Se_3 Lösungen in DMSO und Wasser wurden durchgeführt, um das Dissoziationsverhalten der $\text{Li}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrähte in Lösung aufzuklären. Über die Bjerrum Theorie wurde der Abstand zwischen den Li^+ und $(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Ionen in den verschiedenen Lösungen berechnet.

Abbildung 4.13 zeigt die Auftragung der Leitfähigkeit gegen die Konzentration für wässrige LiMo_3Se_3 Lösungen (rote Gerade). Vergleichend sind die Leitfähigkeit für LiClO_4 (schwarze Gerade) und die berechnete Äquivalentleitfähigkeit für Li^+ (grüne Gerade) in wässrigen Lösungen eingezeichnet.

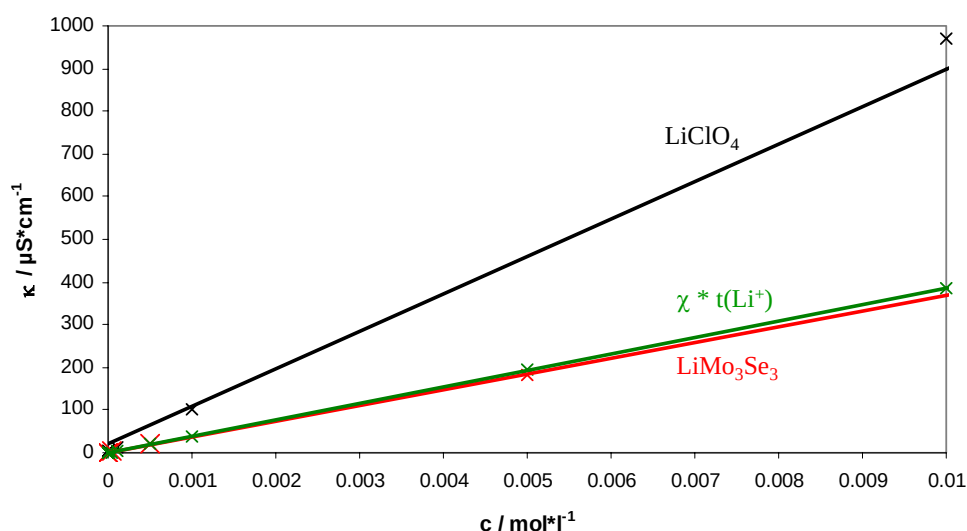


Abbildung 4.13: Auftragung der Leitfähigkeit von LiMo_3Se_3 (rote Gerade), LiClO_4 (schwarze Gerade) und der berechneten Äquivalentleitfähigkeit für Li^+ (grüne Gerade) gegen die Konzentration in wässrigen Lösungen.

Wässrige LiMo_3Se_3 Lösungen zeigen eine geringere Leitfähigkeit als LiClO_4 . LiClO_4 ist ein starker Elektrolyt und dissoziiert vollständig in wässrigen Lösungen mit niedrigen Konzentrationen und beide Ionen tragen in gleichen Anteilen zur Leitfähigkeit bei. Berechnet man die Äquivalentleitfähigkeit für Li-Kationen basierend auf den Ionenbeweglichkeiten erhält man die in Abbildung 4.13 eingezeichnete Abhängigkeit. Die Gesamtleitfähigkeit von LiMo_3Se_3 Lösungen liegt minimal unterhalb dieser Leitfähigkeit. Unter der Annahme, dass die Mo_3Se_3 Ketten in Lösung aufgrund ihrer Größe nicht zur Leitfähigkeit der Lösung beitragen, kann man hieraus schließen, dass nahezu alle Li-Kationen dissoziiert sind und zur Leitfähigkeit beitragen. Desweiteren kann hieraus gefolgert werden, dass

die in Lösung vorliegenden Nanodrahtoligomere einzelne Drähte und keine Bündel sind. Das Vorliegen von Bündeln würde bedeuten, dass Li-Kationen im Inneren dieser Bündel gebunden sind und damit nicht zur Leitfähigkeit beitragen können, so dass die Leitfähigkeit bedeutend geringer sein sollte.

Der Bjerrum Abstand kann über Gleichung 2.41 berechnet werden. Bei $T = 298,15 \text{ K}$, der Dielektrizitätskonstante für Wasser von 78,3 und mit $z^+(\text{Li}^+) = 1$ und $z^-((\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-) = 1$ ergibt sich:

$$r_{kr} = \frac{|z_+ z_-| e^2}{8\pi D_0 D k T} = 3,58 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (4.2)$$

In wässrigen Lösungen ist es sehr unwahrscheinlich, dass sich einwertige Ionen, wie hier für $\text{Li}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrähte in Lösung angenommen, bis auf 0,358 nm annähern, so dass Ionenassoziate weitestgehend ausgeschlossen werden können, wie es schon bei den Leitfähigkeitsmessungen dargestellt worden ist. Für Lösungsmittel mit einer geringeren Dielektrizitätskonstante als Wasser kann es jedoch zur Ausbildung von Assoziaten kommen.

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich DMSO als Lösemittel für LiMo_3Se_3 verwendet. In Abbildung 4.14 ist die Leitfähigkeit gegen die Konzentration für LiMo_3Se_3 (rote Linie) und LiClO_4 (schwarze Linie) Lösungen in DMSO aufgetragen. Die grüne Linie stellt die berechnete Leitfähigkeit für Li-Kationen dar. Die Leitfähigkeiten in DMSO sind insgesamt kleiner als in wässrigen Lösungen. Vergleicht man die Leitfähigkeit der Lösungen von LiMo_3Se_3 und LiClO_4 , so ist die der LiMo_3Se_3 Lösungen ähnlich wie bei wässrigen Lösungen geringer als die von LiClO_4 Lösungen. Im Gegensatz zu wässrigen Lösungen ist die Gesamtleitfähigkeit der LiMo_3Se_3 Lösungen in DMSO jedoch nur 50% von der von freien Li-Kationen. Unter der Voraussetzung, dass die Mo_3Se_3 Ketten nicht zu der Leitfähigkeit beitragen, bedeutet dies, dass lediglich 50% der Li-Kationen frei in Lösung sind. Auf der einen Seite kann dies bedeuten, dass Ionenassoziate gebildet werden, aber auch, dass es sich bei den Nanodrähten in Lösung nicht um einzelne Nanodrähte, sondern um Bündel handelt und dass ein Teil der Li-Kationen in den Bündeln gebunden ist.

Der Bjerrum Abstand für das $\text{Li}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Ionenpaar in DMSO ($D_{\text{DMSO}} = 46,7$) beträgt 0,6 nm. Bei diesem Abstand ist es wahrscheinlicher, dass Ionenassoziate gebildet werden, aber es muss auch davon ausgegangen werden, dass größere Strukturen, wie bei AFM Messungen gefunden, sich in Lösung befinden.

4.6 Wachstumsmodell für LiMo_3Se_3 Nanodrähte und Nanodrahtnetzwerke

Basierend auf den AFM-, TEM-Messungen und den Lösungseigenschaften von LiMo_3Se_3 kann folgendes Wachstumsmodell für LiMo_3Se_3 Nanodrähte und Nanodrahtnetzwerke abgeschieden aus DMSO Lösungen erstellt werden.

Große Nanodrahtbündel mit Durchmesser über 200 nm wie das in den TEM-Querschnittsanalysen gezeigte befinden sich dispergiert in Lösung und werden direkt aus der 10^{-3} M DMSO Lösung abgeschieden. Bei diesen Nanodrahtbündeln finden sich Hohlräume unter den Bündeln und die Bündel weisen im Vergleich zu dem sie umgebenden Nanodrahtfilm eine höhere Dichte auf. Bei der Abscheidung werden große Bündel zuerst auf der Substratoberfläche plziert.

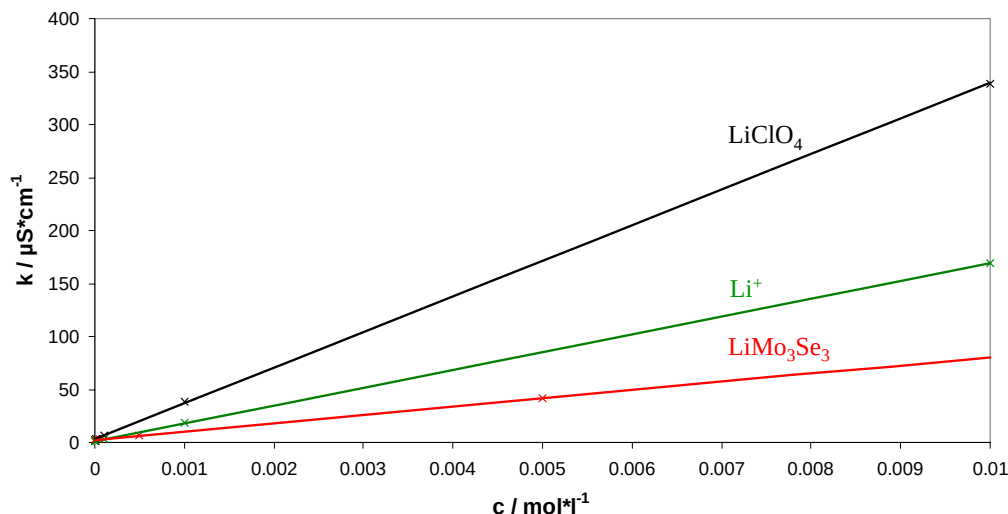


Abbildung 4.14: Auftragung der Leitfähigkeit von LiMo_3Se_3 (rote Kurve), LiClO_4 (schwarze Kurve) und der berechneten Äquivalentleitfähigkeit für Li^+ (grüne Kurve) gegen die Konzentration in DMSO Lösungen.

Betrachtet man kleinere Nanodrahtbündel wie die in den REM-Querschnitten gezeigten, so fällt die halbkreisförmige Form, mit einer ebenen Kontaktfläche zum Substrat auf. Dies lässt darauf schließen, dass diese Strukturen erst auf der Oberfläche gebildet werden. Ähnliches gilt für die Nanodrahtnetzwerke. Basierend auf AFM-Untersuchungen wurde gezeigt, dass sich die Netzwerke in der Substratebene befinden und nahezu perfekt zweidimensional sind. Würden sich die Netzwerke bereits in Lösung befinden und beim Eintrocknen des Lösungsmittels auf der Substratoberfläche zum Liegen kommen, müssten Schichten aus sich überlagernden Netzwerken beobachtet werden.

Ausgehend von den Lösungseigenschaften und dem in Abbildung 4.9 gezeigten AFM Bild ist davon auszugehen, dass die Nanodrähte nicht aus monomeren Mo_3Se_3 Einheiten entstehen. In Lösung befinden sich oligomere Einheiten mit einer Länge zwischen 150 und 400 nm, bestehend aus einzelnen oder wenigen Mo_3Se_3 Ketten. Diese Einheiten organisieren sich auf der Substratoberfläche und bilden die beobachteten Strukturen. Die Kristallisation hängt dabei stark von den verwendeten Substraten (siehe Strukturen auf HOPG und Glimmer in Abschnitt 4.4) und den Abscheidungsbedingungen (zum Beispiel Geschwindigkeit des Entfernen des Lösungsmittels) ab. Die auf HOPG beobachteten Netzwerkstrukturen haben große Ähnlichkeit mit Netzwerken, die durch Spincoating von Au-Clustern auf Silizium Substraten aus Toluol Lösungen entstanden sind [67]. Der Mechanismus der Entstehung solcher Netzwerke kann nicht alleine durch Marangoni Konvektion erklärt werden. Nukleationsphänomäne an Oberflächen-defekten können ebenfalls eine Rolle spielen. Jedoch scheinen zum Beispiel Stufen auf HOPG Oberflächen keinen Einfluss auf die beobachteten Netzwerke zu haben. Stufen werden von den Netzwerken überquert und es besteht keine bevorzugte Ausrichtung der Netzwerke entlang dieser Stufen.

In Abbildung 4.15 wird schematisch die Entstehung eines Nanodrahtbündels aus Nanodrahtoligomeren gezeigt. Das Modell wurde basierend auf dem zuvor gesagten entwickelt. Ein genauer Mechanismus für die Polymerisation der Nanodrahtoligomere kann an dieser Stelle jedoch nicht gegeben werden.

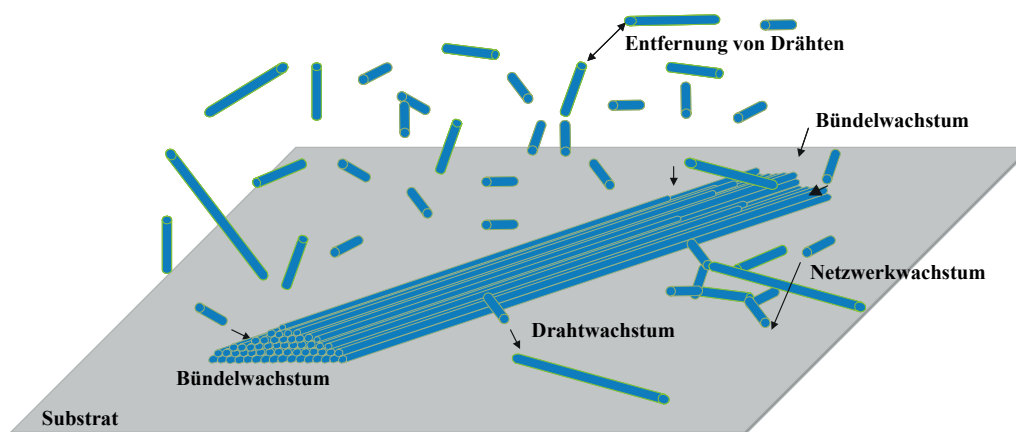


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung des Wachstumsprozesses eines LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels auf der Substratoberfläche. Das Wachstum erfolgt während des Entfernens des Lösungsmittels und ist stark abhängig von den Abscheidungsbedingungen und den Eigenschaften des verwendeten Substrats.

4.7 Elektrische Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten

In diesem Abschnitt sollen die elektrischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln dargestellt werden. Mittels Rastertunnelspektroskopie ist es möglich lokale elektronische Eigenschaften der Nanodrähte unter variablen Temperaturen zu untersuchen. Informationen zur Leitfähigkeit der Nanodrähte entlang ihrer Achse erhält man durch Vierpunktmessungen. Die Leitfähigkeit wurde im Bezug auf ihre Temperaturabhängigkeit und in Abhängigkeit von der Oxidationszeit der Nanodrähte ermittelt.

4.7.1 STM und STS Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln und -schichten

STM-Messungen wurden an Proben durchgeführt, auf die die Nanodrahtlösung durch Spincoating oder durch Tropfendeposition auf die getemperten $\text{Au}(111)$ -Substrate aufgetragen wurde. In Abbildung 4.16 ist eine STM-Aufnahme einer Probe, die mittels Spincoating hergestellt worden ist, zu sehen. Die Aufnahme wurde bei Raumtemperatur gemacht. LiMo_3Se_3 Nanodrähte können mittels STM abgebildet werden. Es herrschen stabile Scanbedingungen vor, und die Tunnelspitze verschiebt oder zerstört die Nanodrähte nicht.

In dem STM-Bild erscheinen die Nanodrähte als helle Linien. Die dunklen Linien sind Korngrenzen des $\text{Au}(111)$ -Substrates. Die hier gezeigten Nanodrahtbündel haben eine Länge von mehr als $1\ \mu\text{m}$ und eine Höhe von 10 bis 40 nm. Auf der Oberfläche können einige Nanodrähte beobachtet werden die Korngrenzen kreuzen.

Neben den STM Messungen wurden auch STS Messungen an Nanodrähten durchgeführt. In Abbildung 4.16c ist ein STS-Spektrum für Nanodrahtbündel in unterschiedlichen Konfigurationen dargestellt. In einem Potentialbereich zwischen $-0,5\ \text{V}$ und $0,5\ \text{V}$ sind die Tunnelspektren linear. Außerhalb dieses Bereichs

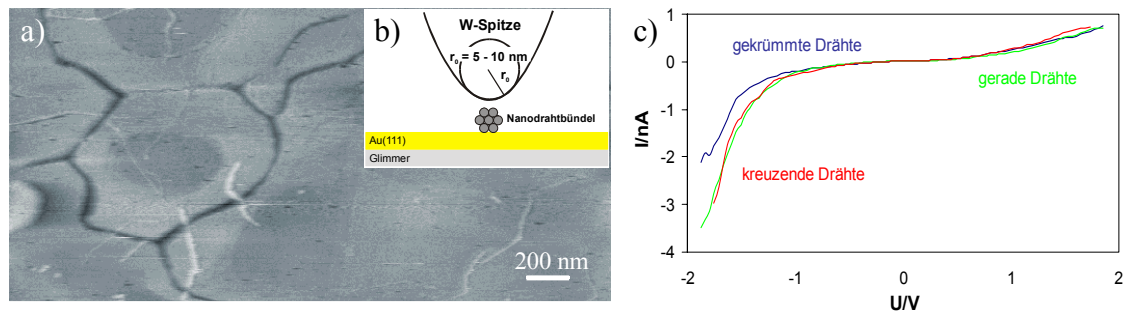


Abbildung 4.16: STM und STS Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten a) STM Bild von LiMo_3Se_3 Nanodrähten (helle Linien) auf Au(111) auf Glimmer. Die gezeigten Nanodrähte wurden aus einer 10^{-4} M DMSO Lösung mittels Spincoating abgeschieden. Sie haben eine Länge von mehr als $1 \mu\text{m}$ und Höhen zwischen 10 und 40 nm. Die Aufnahme wurde unter folgenden Scanbedingungen gemacht: Bias: 500 mV, Setpoint: 150 pA, Arbeitsdruck: $6 \cdot 10^{-11} \text{ mbar}$, Temperatur: 295 K. b) Schematische Darstellung eines STM/STS Experiments. c) STS-Spektrum an Nanodrähten in verschiedenen Konfigurationen. Die Spektren wurde unter den gleichen Bedingungen wie das Bild in a) aufgenommen [51].

zeigen sich starke Abweichungen von der Linearität, der Tunnelwiderstand sinkt stark ab, bei negativen Potentialen jedoch stärker als bei positiven. Die Spektren zeigen eine starke Asymmetrie. In ihrem Verlauf gleichen die Spektren denen von Halbleitern. Allerdings zeigen die Spektren im Bereich um 0 V Bias eine endliche Steigung. Dies bedeutet, dass keine Bandlücke vorliegt. Entlang der Tunnelrichtung sind LiMo_3Se_3 Nanodrähte im Potentialbereich zwischen -0,5 V und 0,5 V metallisch. Außerhalb dieses Bereichs ist das Tunneln begünstigt.

Bei den Messungen auf einzelnen Nanodrähten wurden Unterschiede zwischen gekrümmten und geraden, sowie sich kreuzenden Drähten aufgezeigt. Dies ist in Abbildung 4.16c dargestellt. Die STS Spektren von geraden und sich kreuzenden Nanodrähten stimmen sehr gut überein, bei den gekrümmten Nanodrähten zeigt sich bei negativem Bias eine niedrigere Leitfähigkeit. Dies bedeutet, dass es schwieriger ist, Elektronen von dem Draht in die Spitze zu injizieren. Eine Erklärung hierfür ist, dass durch die Krümmung der Nanodrähte Defekte entstehen, so dass die austretenden Elektronen eine größere Tunnelbarriere passieren müssen.

Neben den Messungen bei Raumtemperatur wurden auch Messungen bei 85 K durchgeführt, um die elektronischen Eigenschaften wie die Ausbildung einer Bandlücke in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen. Abbildung 4.17a und b zeigt STM-Bilder von LiMo_3Se_3 Nanodrähten auf Au(111) auf Glimmer, aufgenommen bei 85 K. Die Probe wurde mittels Tropfendeposition hergestellt, so dass eine höhere Nanodrahtdichte zu erwarten ist. Abbildung 4.17a zeigt eine Deckschicht aus Nanodrähten, die Korngrenzen des Substrats bleiben jedoch sichtbar. Die Nanodrähte in der Deckschicht weisen eine Vorzugsrichtung auf und haben eine sehr gleichmäßige Größenverteilung. Über die Länge der einzelnen Nanodrähte kann keine Aussage getroffen werden, da keine Anfangs- und Endpunkte erkennbar sind. Die Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 4.17b, zeigt ein endloses Netzwerk von Nanodrähten wie es schon bei den AFM-Messungen beobachtet worden ist. Die Nanodrähte sind über Knotenpunkte mitein-

ander verbunden. STS-Spektren, aufgenommen bei 85 K, zeigen das gleiche Verhalten wie das in Abbildung 4.16b wiedergegebene. Bei einer Temperatur von 85 K kommt es nicht zur Ausbildung einer Bandlücke. Die Verbindung bleibt über den Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 85 K leitfähig. In Abbildung 4.17c ist ein STS Spektrum aufgenommen bei 85 K wiedergegeben. Unterhalb von -0,1 V beträgt der Tunnelwiderstand $3 \cdot 10^{-8} \Omega$. Im Bereich von -0,1 bis 0,1 V ergibt sich ein Tunnelwiderstand von $3,3 \cdot 10^{-9} \Omega$. Oberhalb von 0,1 V liegt der Widerstand bei $1 \cdot 10^{-9} \Omega$. Hiermit sind auch bei tiefen Temperaturen die Tunnelwiderstände in dem Bereich wie bei Raumtemperatur. Abbildung 4.17d zeigt die Auftragung der normalisierten Leitfähigkeit $d\ln I/d\ln U$ gegen das angelegte Bias U. Diese Auftragung ist gleichzusetzen mit der Zustandsdichte. Im Bereich von 0 V Bias wird eine von 0 verschiedene Zustandsdichte beobachtet, was ein ergänzender Hinweis auf das metallische Verhalten der LiMo_3Se_3 Nanodrähte auch bei 85 K ist.

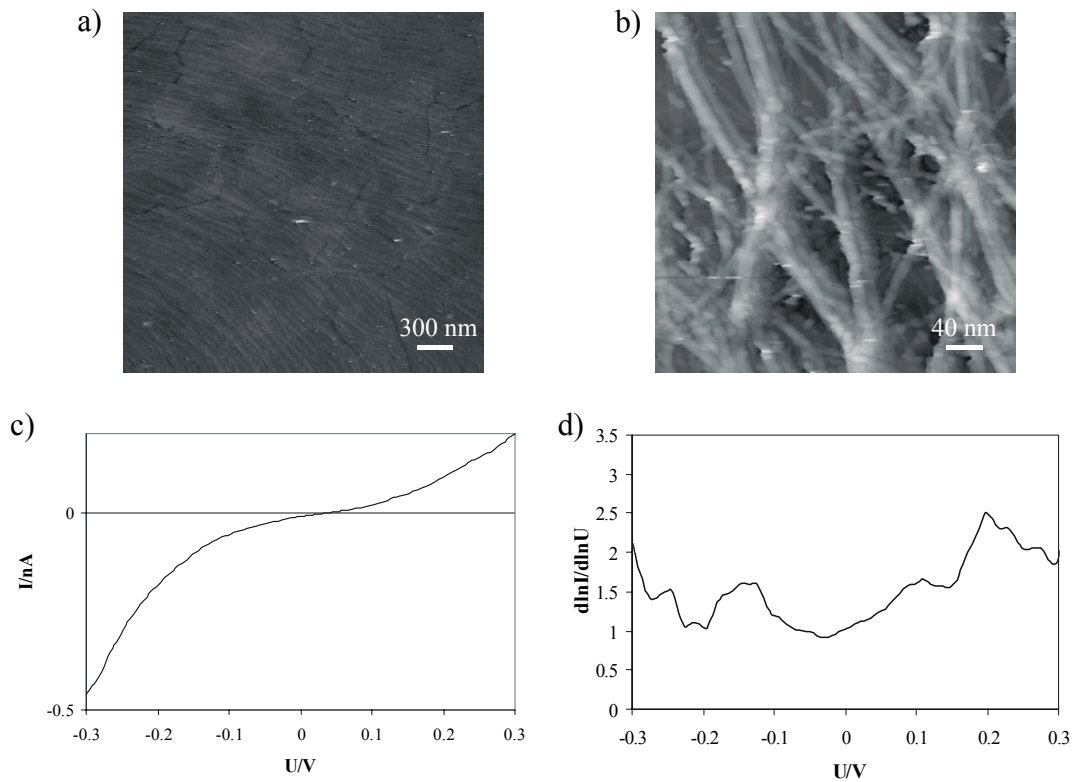


Abbildung 4.17: a) $3 \cdot 3 \mu\text{m}^2$ Scan einer Schicht aus LiMo_3Se_3 Nanodrähten auf Au(111) auf Glimmer mit einem Bedeckungsgrad $\Theta < 100\%$. Die Schicht wurde durch Tropfenabscheidung einer 10^{-4} M DMSO Lösung erhalten. b) Ausschnittsvergrößerung von a), $400 \cdot 400 \text{ nm}^2$. Die Messungen wurden unter folgenden Tunnelbedingungen durchgeführt: Bias: 500 mV, Setpoint: 150 pA, Arbeitsdruck: $6 \cdot 10^{-11}$ mbar, Temperatur: 85 K [51]. c) STS-Spektrum aufgenommen auf LiMo_3Se_3 bei einer Temperatur von 85 K, d) Auftragung der normalisierten Leitfähigkeit $d\ln I/d\ln U$ gegen das angelegte Bias U. STS Messungen wurden unter den folgenden Tunnelbedingungen durchgeführt: Biasscan: 600 mV, Tunnelbias: 250 mV, Setpoint: 150 pA, Sample periode: 210 μs , Anzahl der Messungen: 100, Arbeitsdruck: $6 \cdot 10^{-11}$ mbar, Temperatur: 85 K.

4.7.2 I-U Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln

STS Messungen liefern nur Informationen über die lokalen elektrischen/elektronischen Eigenschaften der Nanodrähte. An der Position, an der sich die STM-Spitze zur Zeit der Aufnahme des STS Spektrums befindet, tunneln die Elektronen abhängig vom angelegten Bias entweder in den Draht hinein oder aus dem Draht heraus. Um die elektrischen/elektronischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrähten entlang ihrer Längsachse zu untersuchen, müssen Vierpunktmessungen durchgeführt werden.

Abbildung 4.18a zeigt ein $21,3 \mu\text{m}$ langes Nanodrahtbündel mit einer Höhe von 100 nm . Die Kontaktierung des Nanodrahtes erfolgt über vier Pt-Kontakte, die durch Elektronenstrahl induzierte Zersetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$ hergestellt worden sind. Die Kontakte haben einen Abstand von $5 \mu\text{m}$. In der Abbildung nicht sichtbar sind die $50 \cdot 50 \mu\text{m}^2$ großen Kontaktpads.

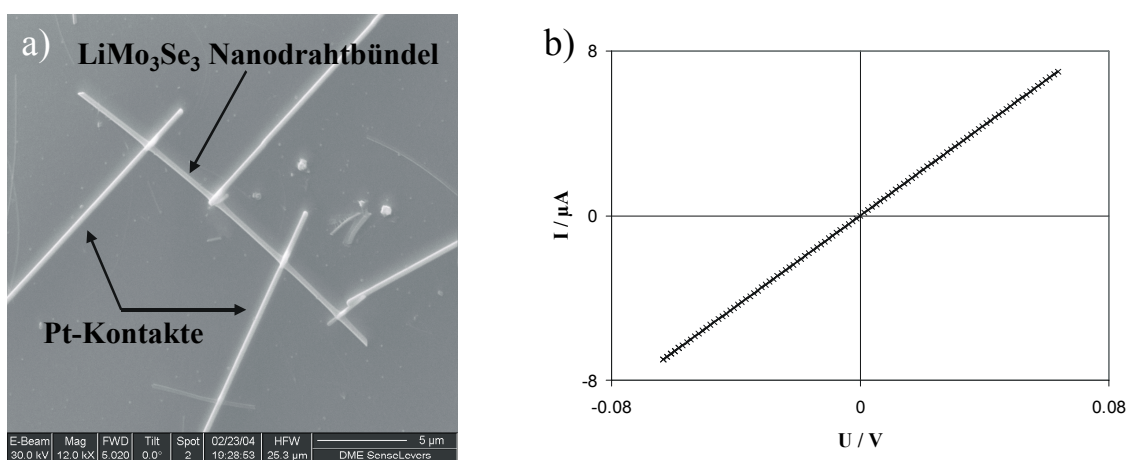


Abbildung 4.18: I-U Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten a) REM-Aufnahme eines $21,3 \mu\text{m}$ langen und 94 nm hohen Nanodrahtbündels nach der Kontaktierung mit Pt-Kontakten durch Elektronenstrahl induzierte Zersetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$. Die Kontakte haben eine Entfernung von $5 \mu\text{m}$. b) I-U Kennlinie des in a) gezeigten Nanodrahtbündels. Der Widerstand R berechnet sich zu 9073Ω .

Die I-U Kennlinie des in Abbildung 4.18a gezeigten Nanodrahtbündels ist in Abbildung 4.18b dargestellt. Bei der Messung wurde ein Strom zwischen $-8 \mu\text{A}$ und $8 \mu\text{A}$ an den äußeren beiden Elektroden angelegt und der Spannungsabfall zwischen den beiden inneren Elektroden aufgezeichnet. Die I-U Kennlinie ist linear. LiMo_3Se_3 zeigt auch entlang seiner Längsachse metallisches Verhalten. Der spezifische Widerstand ρ kann aus dem elektrischen Widerstand zwischen den beiden inneren Elektroden, deren Abstand von $5 \mu\text{m}$ und dem Querschnitt des Nanodrahtes von $6,88 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2$ berechnet werden. Der spezifische Widerstand des hier gezeigten Nanodrahtes beträgt

$$\rho = 1,25 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}.$$

Makroskopische MMo_3X_3 Kristalle mit $\text{M} = \text{Cs}, \text{Rb}$ und $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ haben vergleichbare spezifische Widerstände [23].

4.7.3 R - t_{ox} Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten

LiMo_3Se_3 Kristalle oxidieren an Luft. Um den Einfluss des Oxidationsprozesses auf die elektrische Leitfähigkeit von LiMo_3Se_3 Nanodrähten zu untersuchen wurden Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Expositionszeit t_{ox} an Luft gemacht.

Das REM-Bild in Abbildung 4.19a zeigt ein $9\text{ }\mu\text{m}$ langes Nanodrahtbündel mit einer Höhe von 110 nm . Die beiden inneren Pt-Kontakte haben einen Abstand von $1,73\text{ }\mu\text{m}$. In Abbildung 4.19b sind I-U Kennlinien des Nanodrahtbündels für verschiedene Luftexpositionszeiten gegeben. Bei der Messung wurde ein Strom von $-8\text{ }\mu\text{A}$ bis $8\text{ }\mu\text{A}$ an den äußeren beiden Elektroden angelegt und der Spannungsabfall zwischen den beiden inneren Elektroden aufgezeichnet. Alle I-U Kennlinien sind linear, sie weisen jedoch eine kleinere Steigung für längere Luftexposition auf. Im Laufe des Oxidationsprozesses an Luft steigt der elektrische Widerstand der LiMo_3Se_3 Nanodrähte, sie bleiben jedoch metallisch.

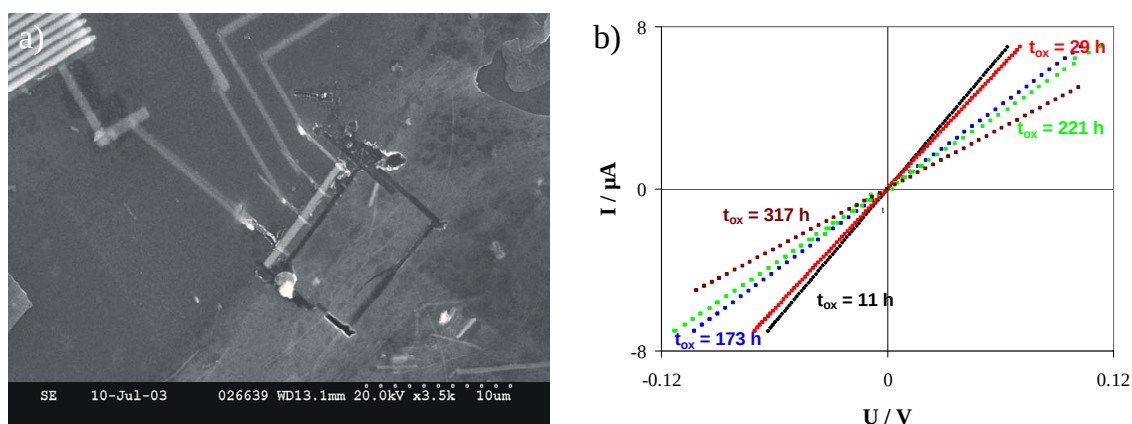


Abbildung 4.19: I-U Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten a) REM-Aufnahme eines $9\text{ }\mu\text{m}$ langen Nanodrahtbündels nach der Kontaktierung mit Pt-Kontakten durch Elektronenstrahl induzierte Zersetzung von $(\text{C}_5\text{H}_5)\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$. Die mittleren beiden Kontakte haben eine Entfernung von $1,73\text{ }\mu\text{m}$. b) I-U Kennlinien des in a) gezeigten Nanodrahtbündels in Abhängigkeit von der Expositionszeit an Luft von 317 h .

Unter der Annahme, dass bei der Oxidation eines LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels zuerst die äußeren, an der Oberfläche befindlichen Mo_3Se_3 Ketten oxidieren und dann die Oxidation der Ketten ins Innere des Nanodrahtbündels fortschreitet, kann die Zunahme des elektrischen Widerstandes über eine Abnahme des Querschnittes an leitfähigem Material im Inneren des Nanodrahtbündels erklärt werden.

Setzt man die Oxidation der Nanodrahtbündel als Reaktion erster Ordnung an, so kann aus der halblogarithmischen Auftragung des Widerstandes gegen die Oxidationszeit, die Geschwindigkeitskonstante der Oxidationsreaktion und deren Halbwertszeit bestimmt werden. Die Auftragung $\log R$ gegen t_{ox} liefert, wie in Abbildung 4.20a gezeigt, eine Gerade mit folgender Geradengleichung:

$$\log R = 0,0011\text{ h}^{-1} \cdot t_{\text{ox}} + 3,9536 \quad (4.3)$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Oxidationsreaktion k_{ox} entspricht der Steigung der Gerade,

$$k_{\text{ox}} = 0,0011 \text{ h}^{-1}.$$

Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ berechnet sich dann zu,

$$t_{1/2} = 273 \text{ h}$$

Wie aus Abbildung 4.19b zu entnehmen ist, erfolgte die erste Leitfähigkeitsmessung nach einer Luftexpositionszeit t_{ox} von 11 h, so dass der Querschnitt aus leitfähigem Material bereits reduziert war. Aus dem Schnittpunkt der Geraden in Abbildung 4.20a mit der y-Achse kann der Widerstand zur Oxidationszeit $t_{\text{ox}} = 0$ ermittelt werden und der spezifische Widerstand des Nanodrahtbündels berechnet werden:

$$\rho = 3,1 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$$

Der erhaltene Wert ist vergleichbar mit dem in Abschnitt 4.7.2 gezeigten.

Abbildung 4.20b zeigt die Abnahme des effektiven, leitfähigen Querschnitts in Bezug auf die Oxidationszeit. Vergleichend ist auch die Abhängigkeit des Widerstandes von der Oxidationszeit gezeigt.

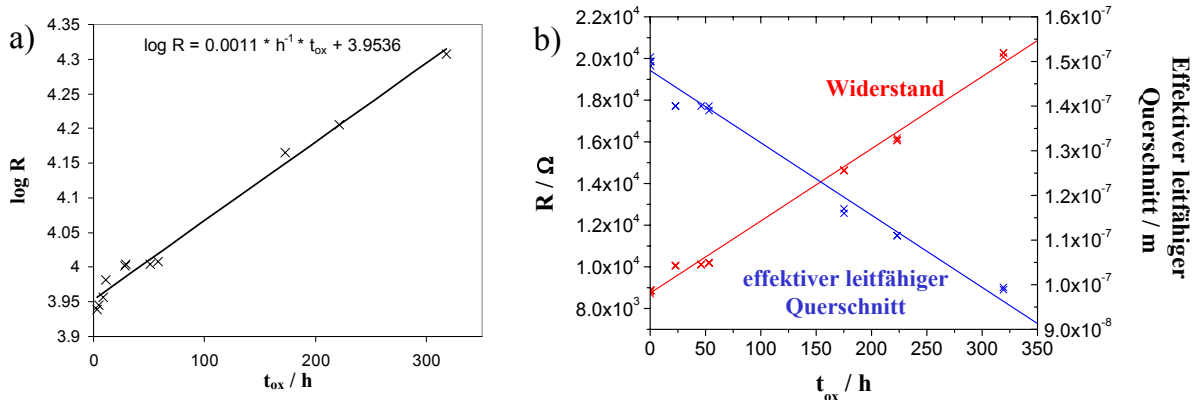


Abbildung 4.20: a) Auftragung $\log R$ gegen t_{ox} für Leitfähigkeitsmessungen an LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln, b) Abhängigkeit des Widerstands (rot) und des effektiven leitfähigen Querschnitts (blau) von der Oxidationszeit t_{ox} .

4.7.4 R-T Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Im Folgenden soll die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von LiMo_3Se_3 Nanodrähten von der Temperatur untersucht werden. Messungen wurden nicht an einzelnen Nanodrähten sondern an Nanodrahtfilmen in Form von Vierpunktmessungen durchgeführt. Die Filme haben Schichtdicken von einigen hundert Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern (siehe TEM-Querschnittanalyse in Abbildung 4.4 in Abschnitt 4.3.2). Abbildung 4.21 zeigt eine REM Aufnahme eines solchen Nanodrahtfilms. Der Film besteht aus einem dichten Netzwerk von Nanodrähten

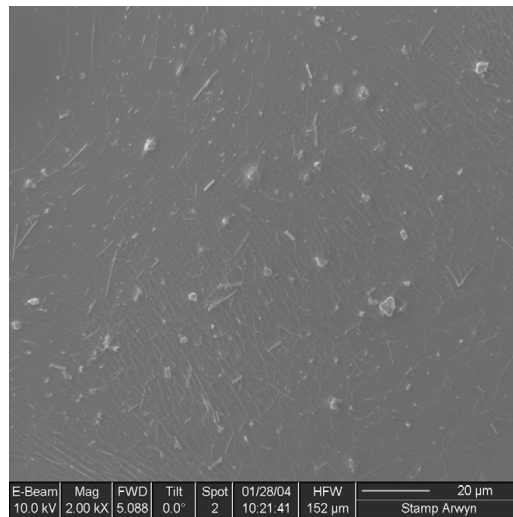


Abbildung 4.21: REM Aufnahme eines 1 μm dicken LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilms. Der Film besteht aus einem dichten Netzwerk aus 3 bis 5 nm Durchmesser Nanodrähten und größeren Nanodrahtbündeln, die sich in oder auf dem Netzwerk befinden. Vereinzelt finden sich ungelöste Kristallite.

mit einem Durchmesser zwischen 3 und 5 nm. Auf oder in diesem Netzwerk befinden sich größere Nanodrahtbündel und vereinzelt ungelöste Kristallite.

In einem Helium-Cryostaten wurden die Proben unter Vakuum (10^{-5} mbar) bei Temperaturen zwischen 10 K und Raumtemperatur (310 K) vermessen. Abbildung 4.22 zeigt eine Widerstands-Temperatur (R-T) Kurve, aufgenommen auf einer 250 nm dicken Schicht von LiMo_3Se_3 Nanodrähten. Die Messung wurde mit der Vierpunktmethode durchgeführt. Der Abstand der inneren beiden Elektroden, an denen der Spannungsabfall detektiert wird, beträgt 2,2 mm und der Film bedeckt die Goldelektroden auf einer Breite von 6,11 mm. Messungen wurden bei einer Stromstärke von 10 μA durchgeführt. Um eventuelle Fehler durch ein Offset des Sourcemeters zu korrigieren, wurden die Spannungsabfälle bei +10 μA und -10 μA aufgenommen. Aus dem berechneten Widerstand für den positiven und den negativen Strom wurde dann der mittlere, korrigierte Widerstand berechnet und gegen die Temperatur, wie in Abbildung 4.22 gezeigt, aufgetragen.

In einem Bereich zwischen 310 K und 150 K fällt die R-T Kurve linear ab, der Widerstand nimmt mit fallender Temperatur ab, wie es für einen metallischen Leiter zu erwarten ist. Bei 310 K beträgt der Widerstand 58,1 Ω . Unterhalb 150 K flacht dieser Abfall ab, die Kurve ist nicht mehr linear und durchläuft bei einer Temperatur von 81,1 K ein Widerstandsminimum von 45,9 Ω . Nach Durchlaufen des Minimums steigt der Widerstand mit fallender Temperatur exponentiell an. Bei der tiefsten erreichten Temperatur von 10,8 K beträgt der Widerstand 67,9 Ω .

Die R-T Kurve kann dadurch erklärt werden, dass es sich bei LiMo_3Se_3 um einen Charge Density Wave (CDW) Leiter handelt. CDW Leiter zeichnen sich dadurch aus, dass sie unterhalb einer bestimmten Temperatur, der sogenannten Peierls Temperatur T_P , eine Phasenumwandlung durchlaufen. Diese Phasenumwandlung wird Peierls Transition genannt und resultiert in einer periodischen Gitterstörung. Wie in Abschnitt 2.3 dargestellt kommt es durch die Gitterstörung zur Ausbildung einer Bandlücke. Oberhalb der Peierls Temperatur ist das Ma-

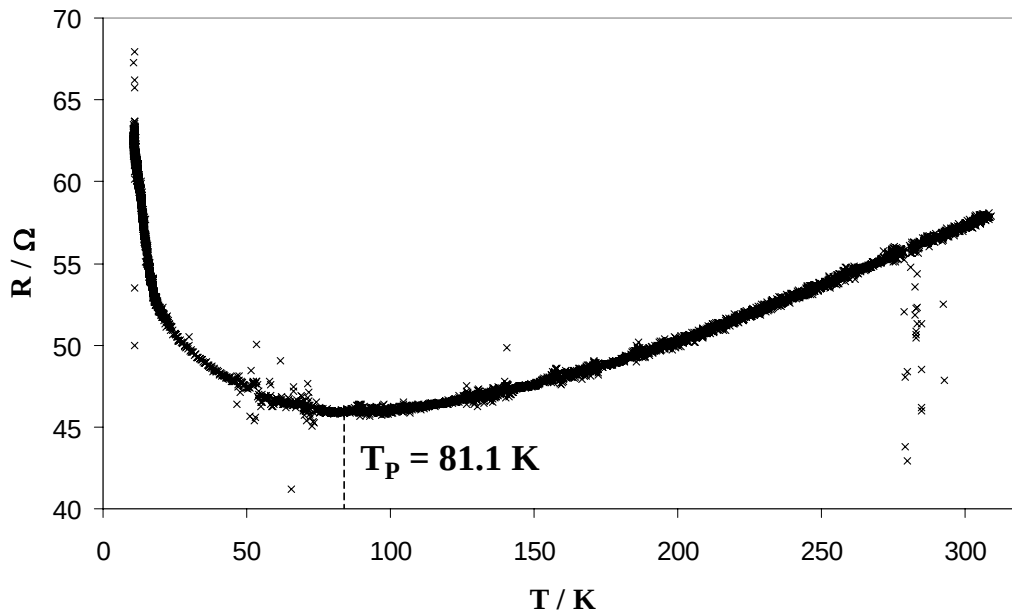


Abbildung 4.22: Widerstands-Temperatur (R - T) Kurve für einen 250 nm dicken Film aus LiMo_3Se_3 Nanodrähten. Die Widerstandsmessung wurde als Vierpunktmessung durchgeführt, der Abstand der inneren beiden Elektroden beträgt 2,2 mm und die Filmbreite 6,11 mm. In einem Temperaturbereich zwischen 310 K und 80 K ist das Material metallisch. Bei 81,1 K findet eine Phasenumwandlung (Peierlsdistortion) statt. Nach der Phasenumwandlung steigt der Widerstand exponentiell an.

terial ein metallischer Leiter, unterhalb zeigt es halbleitende oder isolierende Eigenschaften, abhängig von der Größe der entstehenden Bandlücke.

Ausgehend von den gemessenen Widerständen, dem Querschnitt des Nanodrahtfilms und dem Abstand der inneren beiden Elektroden kann die Leitfähigkeit κ in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet werden. Aus einer Auftragung von $\ln \kappa$ gegen T^{-1} kann dann aus der Steigung der erhaltenen Geraden über Gleichung 4.4, die Größe der Bandlücke bestimmt werden.

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{E_B}{2kT}} \quad (4.4)$$

mit E_B der Größe der Bandlücke, k der Boltzmann Konstanten und T der Temperatur in K.

Abbildung 4.23 zeigt die Auftragung $\ln \kappa$ gegen T^{-1} . Die Kurve kann in drei Temperaturbereiche unterteilt werden. In einen Temperaturbereich oberhalb der Peierls Temperatur T_P , in dem LiMo_3Se_3 metallisch ist. Unterhalb von T_P gibt es zwei weitere Temperaturbereiche. In diesen Temperaturbereichen besteht eine lineare Abhängigkeit zwischen $\ln \kappa$ und T^{-1} , die erhaltenen Geraden weisen jedoch unterschiedliche Steigungen auf. Der erste lineare Bereich ist in dem Temperaturbereich ausgehend von T_P bis zu 20 K. Für diesen Temperaturbereich ergibt sich eine Bandlückenenergie E_B von

$$E_B = 516 \mu\text{eV}.$$

Die Gerade in dem Temperaturbereich von 20 K bis zu 10 K weist eine größere Steigung auf, als die Gerade in dem zuvor beschriebenen Temperaturbereich. Die Bandlückenenergie E_B berechnet sich zu:

$$E_B = 745 \mu\text{eV}$$

Eine Erklärung für die beiden verschiedenen Bandlückenenergien kann zum einen eine zweite Phasenumwandlung oder eine Zunahme der Gitterstörung sein, die zu einer Vergrößerung der Bandlücke führt. Der beobachtete Effekt tritt bei einer Temperatur von 18,5 K auf.

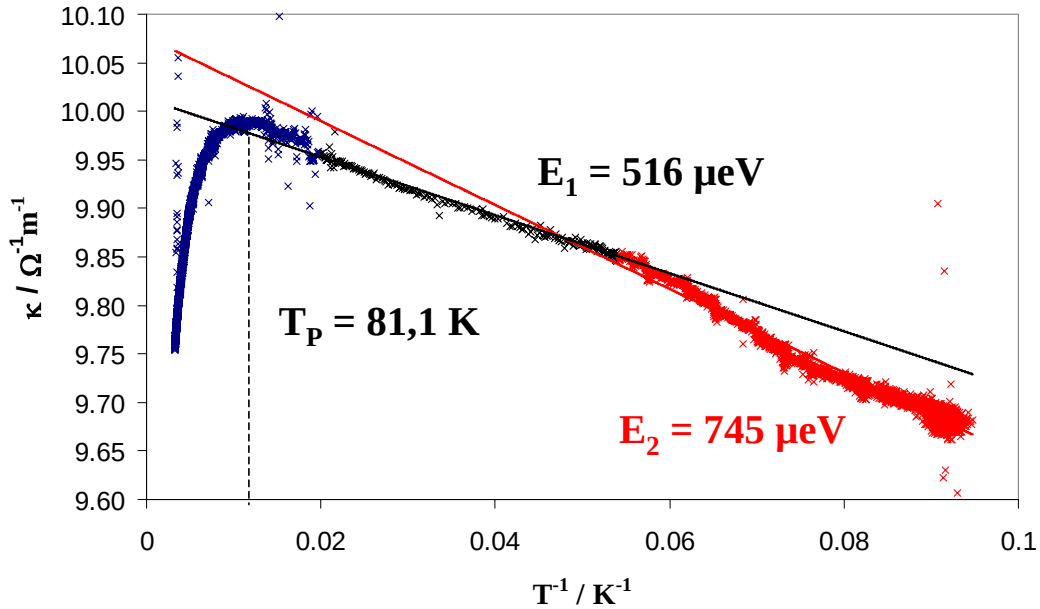


Abbildung 4.23: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit κ für LiMo_3Se_3 . In die Auftragung eingezeichnet ist die Peierls Temperatur T_P . Unterhalb dieser Temperatur verhält sich das Material wie ein Halbleiter. Aus den Steigungen der eingezeichneten Geraden kann die Größe der Bandlücke bestimmt werden. Die entsprechenden Energien sind in dem Diagramm eingezeichnet.

In anderen CDW Leitern, wie zum Beispiel NbSe_3 wurde das Vorhandensein von zwei Tieftemperaturphasenumwandlungen ebenfalls beobachtet [24]. Die erhaltenen Bandlückenenergien sind extrem klein und es muss an dieser Stelle angemerkt werden, dass die Möglichkeit besteht, dass dieser Effekt nicht über die oben gegebene Gleichung beschrieben werden kann.

In Abbildung 4.24 sind zwei I-U Kennlinien aufgenommen auf einem LiMo_3Se_3 Film bei 11 K und 300 K dargestellt. Die beiden Kennlinien zeigen lineares Verhalten. Es werden keine Bandlücken gefunden, was eventuell auf die nicht ausreichende Empfindlichkeit des Messgerätes zurückgeführt werden kann. Besonders sei hier auch auf das Offset des Meßsystems hingewiesen, das bei 200 bzw. 350 μV liegt.

Bei LiMo_3Se_3 handelt es sich um einen CDW Leiter. In einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 80 K zeigen sowohl LiMo_3Se_3 Filme (Vierpunktmessungen) als auch Nanodrähte (STS-Messungen, 85 K) metallisches Verhalten.

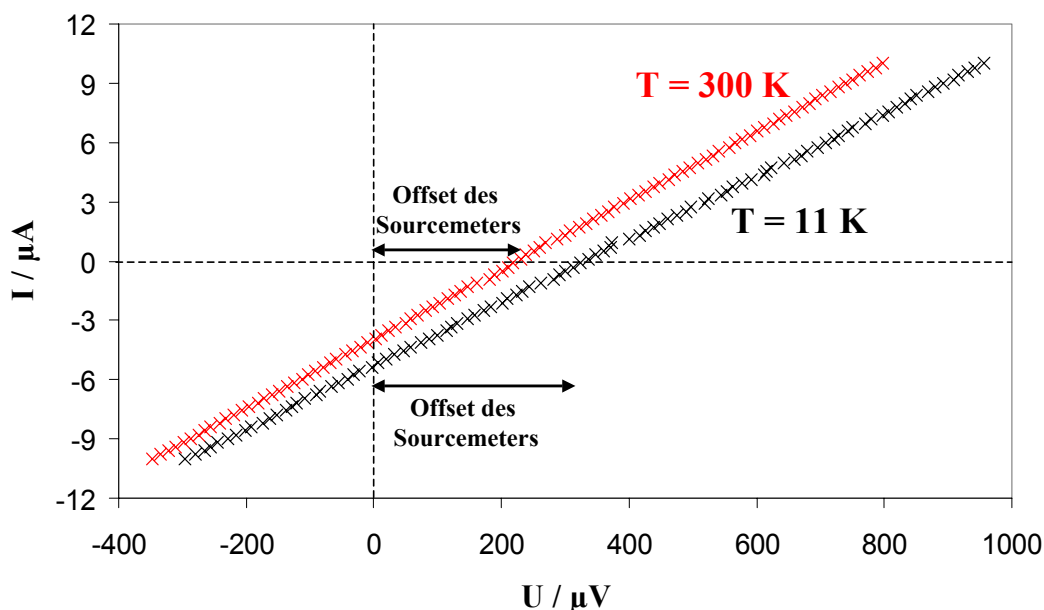


Abbildung 4.24: I-U Kennlinien aufgenommen auf einem 250 nm dicken LiMo_3Se_3 Film bei Temperaturen von 13 und 300 K.

Bei Temperaturen unterhalb 80 K, unterzieht sich das Material einer Phasenumwandlung, der sogenannten Peierlsstörung und zeigt halbleitende Eigenschaften mit einer Bandlücke von zuerst $516 \mu\text{eV}$ und unterhalb von $18,5 \text{ K}$ von $745 \mu\text{eV}$.

Unter Luftexposition oxidieren LiMo_3Se_3 Nanodrähte. Durch den Oxidationsvorgang wird die Leitfähigkeit reduziert, da der aktive Querschnitt der Nanodrähte reduziert wird.

4.8 Elektrochemische Charakterisierung von LiMo_3Se_3

LiMo_3Se_3 kann weder aus wässrigen noch aus organischen Lösungen elektrochemisch abgeschieden werden. Um das Oxidationsverhalten von LiMo_3Se_3 zu untersuchen, wurden cyclovoltametrische Messungen an Nanodrahtfilmen in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt.

4.8.1 Elektrochemisches Verhalten von LiMo_3Se_3 Elektroden - organische Elektrolytlösungen

Abbildung 4.25 zeigt das Cyclovoltamogramm einer LiMo_3Se_3 -freien Goldelektrode in $0,5 \text{ M LiClO}_4$ PC Lösung in einem Potentialbereich von $-2,8 \text{ V}$ bis 0 V gegen Ag/Ag^+ . Im kathodischen Bereich beginnt bei ca. $-2,3 \text{ V}$ die Zersetzung des Lösungsmittels. In dem Potentialbereich zwischen -2 V und 0 V finden jedoch keine Reaktionen zwischen der Goldelektrode und dem Lösungsmittel statt. Die Doppelschichtkapazität der Au-Elektrode in PC beträgt $1,7 \text{ mF}/\text{cm}^{-2}$.

Cyclovoltamogramme an LiMo_3Se_3 Elektroden wurden in $0,5 \text{ M LiClO}_4$ Lösungen in DMSO und PC durchgeführt. Bei den LiMo_3Se_3 Elektroden handelt es sich um dünne Filme von LiMo_3Se_3 , die auf in Teflon eingefasste Goldelektroden mittels Tropfendeposition abgeschieden wurden.

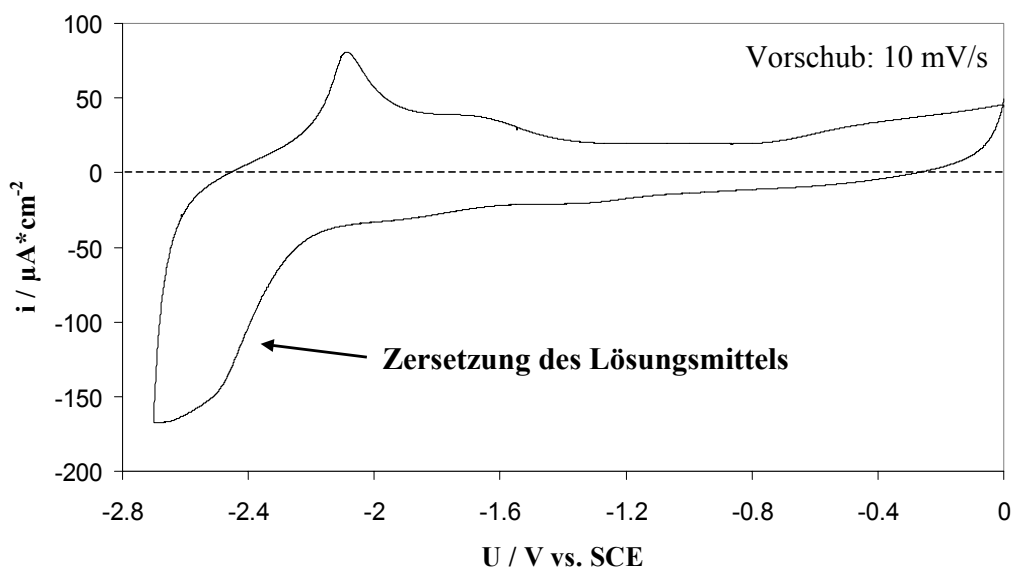


Abbildung 4.25: Cyclovoltammogramm einer Goldelektrode aufgenommen in einem Potentialbereich von -2,7 V bis 0 V gegen Ag/Ag^+ in 0,5 M LiClO_4 Lösung in PC mit einem Vorschub von 10 mV/s. Die Messung wurde unter einer Argonatmosphäre durchgeführt, der Elektrolyt ist wasserfrei und entgast.

Für die Preparation der Elektroden wurden 50 μl einer $2 \cdot 10^{-2}$ M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO auf die Elektrode aufgebracht. Der Film bedeckt die Elektrode komplett und die Kontaktierung erfolgt durch die in das Teflon eingefasste Goldelektrode. Die Elektrodenoberfläche des eingetrockneten Films beträgt 0,317 cm^2 . Aus der Konzentration und dem Volumen der abgeschiedenen Lösung kann die molare Masse an LiMo_3Se_3 berechnet werden, die sich auf der Elektrodenoberfläche befindet. Die verwendeten Elektroden bestehen aus 10^{-6} Mol LiMo_3Se_3 oder 531,2 μg , wenn man das Molekulargewicht M von 531,16 g/mol für LiMo_3Se_3 berücksichtigt. Die Schichtdicken der abgeschiedenen Filme liegen zwischen 200 und 300 μm und die Elektroden weisen einen Bedeckungsgrad Θ von 100% auf. In Abbildung 4.26 ist der Aufbau der Nanodrahtelektroden schematisch dargestellt.

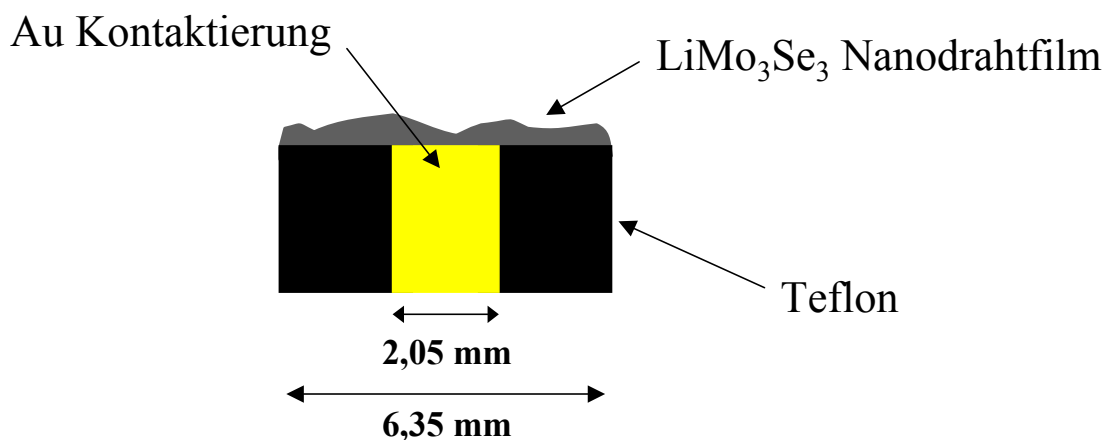


Abbildung 4.26: Schemazeichnung der verwendeten Nanodrahtelektroden.

Vor den cyclovoltametrischen Messungen wurde das Ruhepotential der Na-

nodrahtelektrode in der Lösung bestimmt. Für 0,5 M LiClO_4 Lösungen in PC ergibt sich ein Ruhepotential von

$$U_R = -870 \text{ mV gegen Ag/Ag}^+ = -189 \text{ mV SHE}$$

in DMSO Lösungen beträgt es

$$U_R = -700 \text{ mV gegen Ag/Ag}^+ = -19 \text{ mV SHE.}$$

Abbildung 4.27 zeigt ein Cyclovoltamogramm (2 Zyklen) aufgenommen in 0,5 M LiClO_4 Lösungen in PC an einer der zuvor beschriebenen Nanodrahtelektroden. Als Referenzelektrode wurde eine Ag/Ag^+ Elektrode mit einem Potential von 681 mV gegen SHE verwendet.

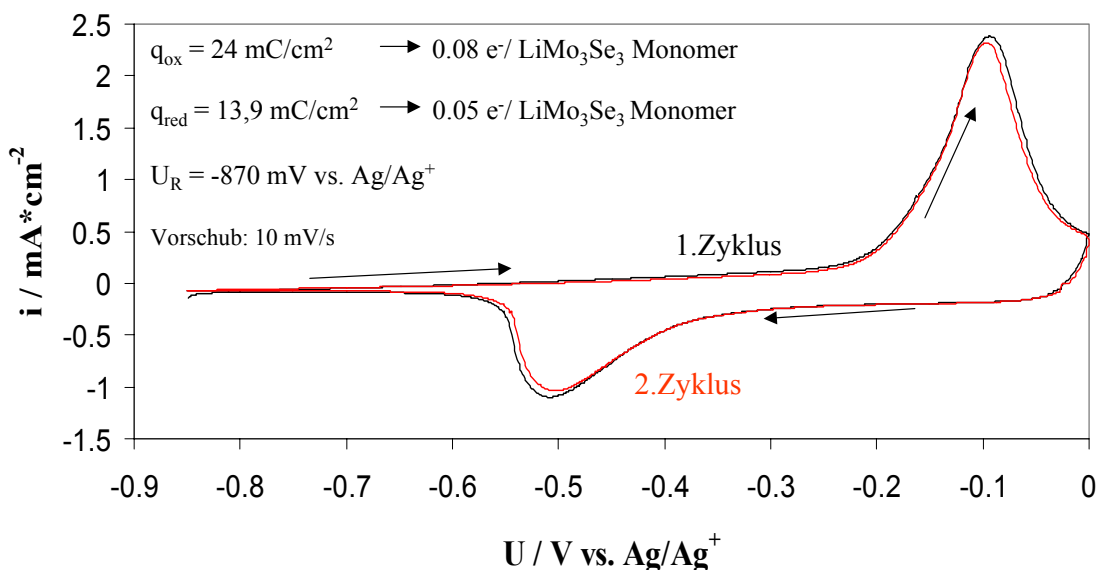


Abbildung 4.27: Cyclovoltamogramm (2 Zyklen) aufgenommen an einer LiMo_3Se_3 Elektrode in einer 0,5 M LiClO_4 Lösung in PC. Die Elektrode besteht aus einem Film von LiMo_3Se_3 mit einer molekularen Masse von $1 \mu\text{M}$ und einer Fläche von $0,317 \text{ cm}^2$. Die Kontaktierung erfolgt durch eine Goldelektrode, die sich unterhalb des LiMo_3Se_3 Films befindet. Die Messung wurde unter einer Argonatmosphäre durchgeführt, der Elektrolyt ist wasserfrei und entgast. In das Diagramm eingezeichnet sind auch die Ladungsdichten für den beobachteten Redoxprozess an der LiMo_3Se_3 Elektrode.

Das Cyclovoltamogramm in Abbildung 4.27 wurde mit einem Vorschub von 10 mV/s in einem Potentialbereich zwischen $-0,85 \text{ V}$ und 0 V gegen Ag/Ag^+ aufgenommen. Das Startpotential liegt bei $-0,85 \text{ V}$ und das Umkehrpotential ist 0 V .

In dem hier betrachteten Potentialbereich zeigt LiMo_3Se_3 eine Redoxreaktion bei einem Gleichgewichtspotential von $-0,25 \text{ V}$ gegen Ag/Ag^+ bzw. $0,43 \text{ V}$ gegen SHE. Vergleicht man die geflossenen Ladungen für den oxidativen und den reduktiven Prozess, so ist die oxidative Ladung um einen Faktor von $1,72$ größer als die reduktive. Hieraus kann geschlossen werden, dass der beobachtete Prozess nur teilweise reversibel ist und zu einer langsamen oxidativen Zerstörung des Nanodrahtfilms führt.

Vergleichsmessungen an reinen Goldelektroden (siehe Abbildung 4.25) liefern keine Peaks bei den oben beschriebenen Potentialen und die Stromdichten sind bis zu 50 mal geringer. Der hier beobachtete Redoxprozess ist demnach auf die LiMo_3Se_3 Nanodrähte zurückzuführen.

Die Doppelschichtkapazität der Nanodrahtelektrode berechnet sich zu:

$$C = 3,5 \text{ mF/cm}^{-2}$$

Hieraus ergibt sich, dass der Nanodrahtfilm relativ zu der verwendeten Au-Elektrode eine doppelt so hohe Rauigkeit aufweist.

Über die Faraday Konstante und die molare Masse des abgeschiedenen LiMo_3Se_3 kann aus den geflossenen Ladungen die Anzahl der an dem Redoxprozess beteiligten Elektronen pro LiMo_3Se_3 Monomer in dem abgeschiedenen Film berechnet werden. Für den oxidativen Prozess ergibt sich, dass

0,08 Elektronen pro LiMo_3Se_3 Monomer reagieren.

Bei dem reduktiven Prozess sind es

0,05 Elektronen pro LiMo_3Se_3 Monomer, die reagieren.

Die geringe Anzahl an Elektronen pro Monomer lässt darauf schließen, dass bei der Redoxreaktion in organischen Lösungsmitteln lediglich ein geringer Teil des Materials an der Reaktion teilnimmt und es zu einem langsamen Zerfall des gesamten Films kommt.

Nach wiederholtem Zyklen der Elektrode steigt das Ruhepotential auf Werte nahe dem Gleichgewichtspotential von 0,25 V gegen Ag/Ag^+ an.

4.8.2 Elektrochemisches Verhalten von LiMo_3Se_3 Elektroden in wässrigen Elektrolyten

Neben Messungen in wasser- und sauerstofffreien organischen Lösungen wurden Cyclovoltamogramme in wässrigen Lösungen aufgenommen, um das Verhalten der LiMo_3Se_3 Nanodrahtelektroden in diesem Medium zu untersuchen.

Die Messungen wurden in 0,5 M wässrigen Lösungen von LiClO_4 durchgeführt. Als Referenzelektrode wurde eine Standardkalomelektrode (SCE) verwendet.

Abbildung 4.28 zeigt das Cyclovoltamogramm einer LiMo_3Se_3 -freien Gold-elektrode in der Versuchslösung, gemessen in einem Potentialbereich von -1,2 V bis 1,6 V SHE. Im anodischen Bereich des Spektrums beginnt bei einem Potential von 1 V gegen SHE die Goldoxidation und bei 1,5 V die Sauerstoffentwicklung. Im kathodischen Bereich erfolgt die Goldreduktion bei 0,7 V und bei Potentialen unterhalb -1 V wird Wasserstoffentwicklung beobachtet. Die Doppelschichtkapazität der Au Elektrode beträgt $C = 7,5 \text{ mF/cm}^2$.

Cyclovoltamogramme an LiMo_3Se_3 wurden mit den in Abschnitt 4.8.1 beschriebenen Nanodrahtelektroden durchgeführt. Das in Abbildung 4.29 gezeigte Cyclovoltamogramm wurde in einem Potentialbereich von -0,5 V bis 0,9 V SHE mit einem Vorschub von 10 mV/s aufgenommen. Der Start des ersten Zyklus erfolgte bei einem Potential von 0,2 V und das Cyclovoltamogramm wurde kathodisch gefahren. In dem Bereich zwischen 0,2 und -0,5 V sind keine Peaks zu beobachten. Im anodischen Ast befindet sich bei einem Potential von 0,5 V ein

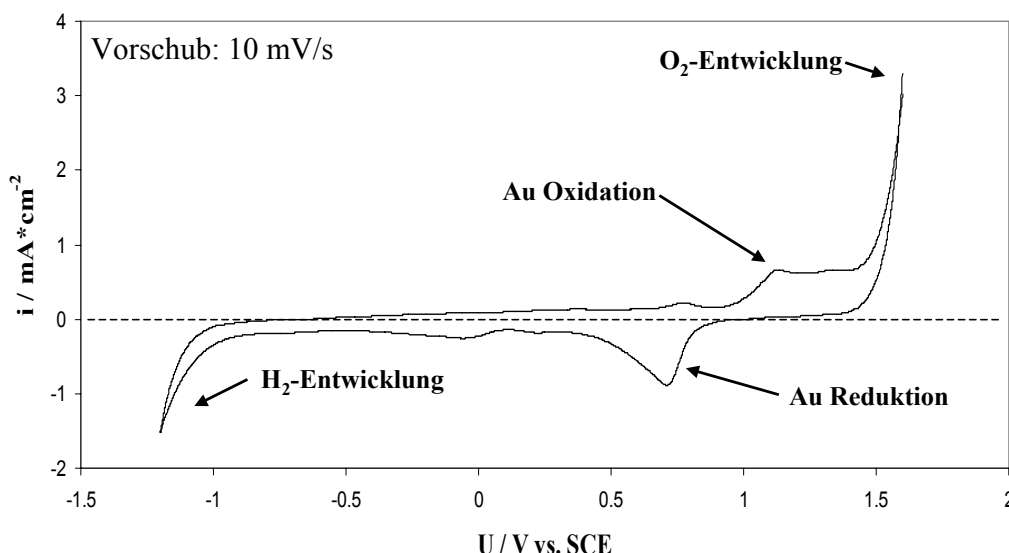


Abbildung 4.28: Cyclovoltammogramm einer Goldelektrode aufgenommen in einem Potentialbereich von -1,2 V bis 1,6 V gegen SCE in wässriger 0,5 M LiClO_4 Lösung mit einem Vorschub von 10 mV/s.

Oxidationspeak mit einem Stromdichtenmaximum von $23,8 \text{ mA/cm}^2$. Im Rücklauf ist kein kathodischer Peak zu beobachten. Der anodische Teil des zweiten Zyklus zeigt einen Peak bei 0,63 V mit einem Stromdichtenmaximum von $2,3 \text{ mA/cm}^2$. Im kathodischen Ast des zweiten Zyklus sind keine Peaks zu beobachten.

In der in Abbildung 4.28 gezeigten Vergleichsmessung auf einer reinen Goldelektrode findet sich kein Peak im anodischen Bereich bei einem Potential von 0,5 V. Der hier beobachtete Peak ist damit auf das LiMo_3Se_3 zurückzuführen. Vergleicht man die Lage des Peaks mit der Lage des anodischen Peaks in nicht-wässrigen Lösungsmitteln bezogen auf die Standardwasserstoffelektrode, so liegen beide Peaks im gleichen Potentialbereich (nichtwässrige Lösung: 0,68 V, wässrige Lösung: 0,72 V).

Der Peak ist auf die Oxidation des LiMo_3Se_3 zurückzuführen. Im Gegensatz zu nicht-wässrigen Lösungsmitteln gibt es jedoch keinen Reduktionspeak. Der im zweiten Zyklus beobachtete Peak ist bedeutend kleiner als der im ersten Zyklus beobachtete, was darauf schliessen lässt, dass es im ersten Zyklus zu einer irreversiblen, oxidativen Umsetzung des LiMo_3Se_3 kommt. Über die geflossene Ladung und die molare Masse kann der Umsatz an Elektronen pro Monomer für die Oxidation des LiMo_3Se_3 berechnet werden. Die Ladungsdichte beträgt:

$$q_{\text{ox}} = 0,76 \text{ C/cm}^2$$

und dies entspricht

$$2,5 \text{ Elektronen pro } \text{LiMo}_3\text{Se}_3 \text{ Monomer.}$$

Bei dem Oxidationsprozess in wässrigen, sauerstoffhaltigen Lösungen fließt 31 mal mehr Ladung als bei dem oxidativen Prozess in nicht-wässrigen, sauerstofffreien Lösungsmitteln. Die Anzahl von 2,5 Elektronen pro LiMo_3Se_3 Monomer zeigt, dass das gesamte Elektrodenmaterial bei diesem Prozess oxidiert wird.

Das vor den cyclovoltametrischen Messungen bestimmte Ruhepotential der LiMo_3Se_3 Elektrode in wässriger Lösung beträgt

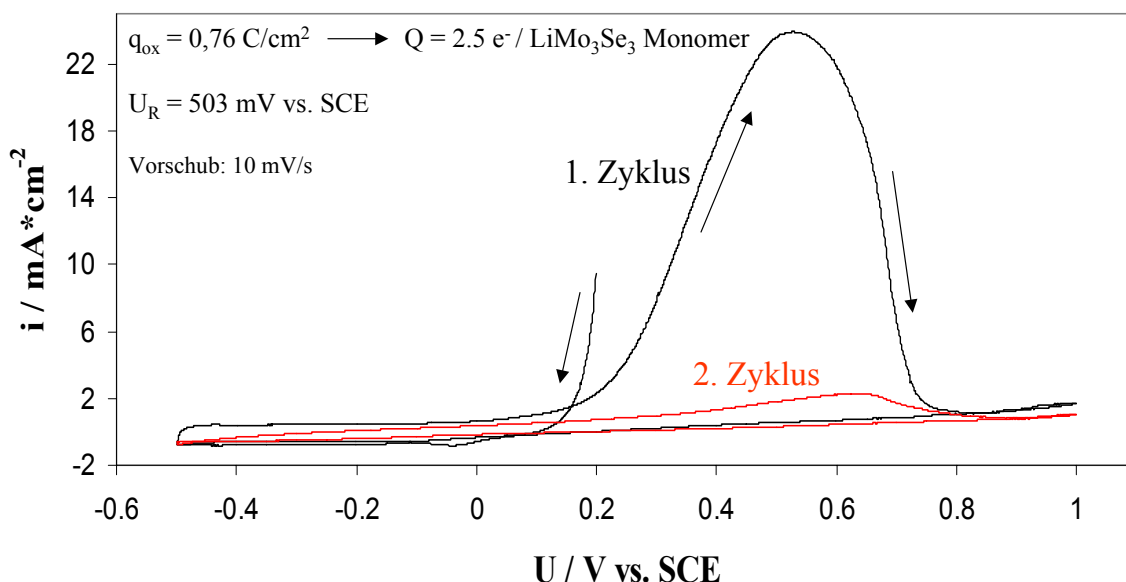


Abbildung 4.29: Cyclovoltamogramm (2 Zyklen) aufgenommen an einer LiMo_3Se_3 Elektrode in 0,5 M wässriger LiClO_4 Lösung. Die Elektrode besteht aus einem Film von LiMo_3Se_3 mit einer molekularen Masse von $1 \mu\text{M}$ und einer Fläche von $0,317 \text{ cm}^2$. Die Kontaktierung erfolgt durch eine Goldelektrode, die sich unterhalb des LiMo_3Se_3 Films befindet. In das Diagramm eingezeichnet ist die Ladungsdichte für den beobachteten Oxidationsprozess an der LiMo_3Se_3 Elektrode.

$$U_R = -503 \text{ mV gegen SCE} = -262 \text{ mV SHE}$$

und ist damit ebenfalls vergleichbar mit dem in organischen Lösungsmitteln beobachteten.

Die Doppelschichtkapazität der Nanodrahtelektrode (erster Zyklus) berechnet sich zu:

$$C = 46 \text{ mF/cm}^{-2}$$

Hieraus ergibt sich, dass der Nanodrahtfilm relativ zu der verwendeten Au-Elektrode eine sechs mal so hohe Rauigkeit aufweist.

Cyclovoltamogramme zeigen, dass LiMo_3Se_3 Elektroden in nicht-wässrigen, sauerstofffreien Elektrolytlösungen eine teilweise reversible Redoxreaktion durchlaufen, die zu einer langsamen oxidativen Zerstörung des Elektrodenmaterials führt. Im Gegensatz hierzu findet in wässrigen, sauerstoffhaltigen Elektrolyten eine irreversible, oxidative Zerstörung bei einem Potential von 0,72 V statt. Es wird keine Reduktion des Materials beobachtet.

Bei der Exposition von LiMo_3Se_3 Kristallen, Lösungen und Nanodrähten an Luft findet die hier beobachtete irreversible oxidative Zerstörung des Materials ebenfalls statt und ist dafür verantwortlich, dass das Material aus der Lösung ausfällt und seine elektrische Leitfähigkeit verliert. Der Prozess an Luft ist jedoch bedeutend langsamer als in der Lösung unter angelegtem Potential.

Betrachtet man die Tatsache, dass LiMo_3Se_3 Nanodrähte aufgrund des Oxidationsprozesses ihre Leitfähigkeit verlieren und dass die Leitung größtenteils über den metallischen Mo-Kern erfolgt, kann gefolgert werden, dass der Oxidati-

onsprozess zur Bildung von Molybdenoxiden führt. Näher Informationen hierzu liefern XPS Messungen, wie in Abschnitt 4.9 gezeigt.

4.8.3 Metallisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrahtschichten

Betrachtet man die Fixierung von Nanostrukturen zum Beispiel auf Elektrodenarrays oder zukünftigen Computerchips, so kann die Fixierung mittels elektronen- oder ionenstrahlinduzierter Zersetzung einer organischen Verbindung erfolgen. Dieser Prozess ist sehr zeitaufwendig, da jeder Nanodraht individuell befestigt werden muss. Eine simultane Fixierung würde dieses Problem lösen. Mittels elektrochemischer Abscheidung von Metallen sollte dies realisiert werden können.

Im folgenden soll die Metallisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrähten und Nanodrahtfilmen untersucht werden. Idealerweise erfolgt die Metallisierung in wässrigen Lösungen. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, erfolgt jedoch bei bestimmten Potentialen eine oxidative Zerstörung von LiMo_3Se_3 , so dass untersucht werden muss, welchen Einfluss die Metallisierung auf diesen Prozess hat und ob die Abscheidung bei Potentialen kathodischer als die Nanodrahtoxidation durchgeführt werden kann.

Abbildung 4.30 zeigt ein Cyclovoltamogramm einer LiMo_3Se_3 Elektrode aufgenommen mit einem Vorschub von 10 mV/s in wässriger 0,1 M AgNO_3 Lösung.

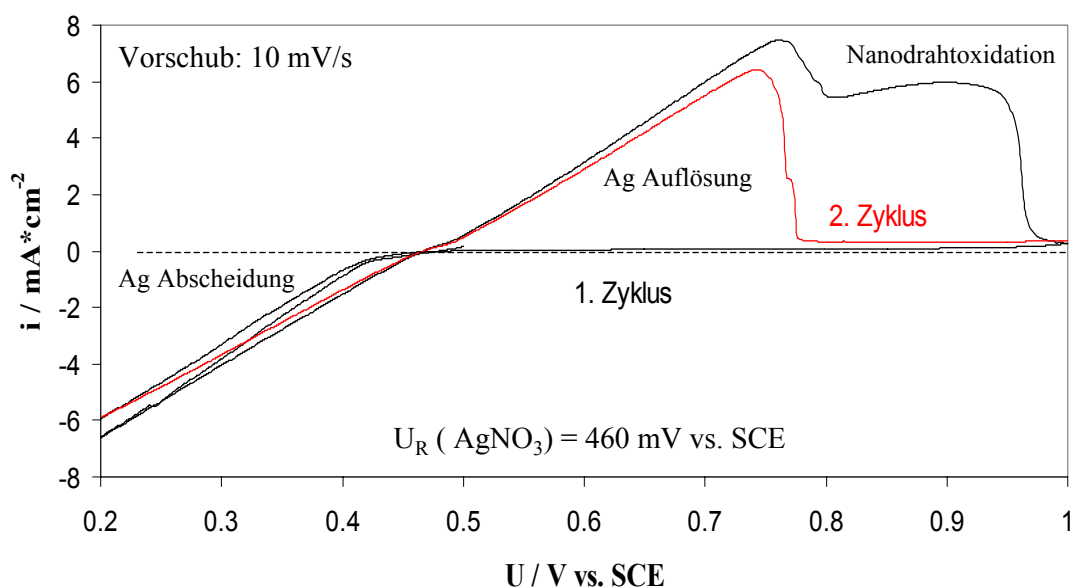


Abbildung 4.30: Cyclovoltamogramm (2 Zyklen) aufgenommen an einer LiMo_3Se_3 Elektrode in 0,1 M wässriger AgNO_3 Lösung. Die Elektrode besteht aus einem Film von LiMo_3Se_3 mit einer molekularen Masse von 1 μM und einer Fläche von 0,317 cm^2 . Die Kontaktierung erfolgt durch eine Goldelektrode, die sich unterhalb des LiMo_3Se_3 Films befindet.

Das Cyclovoltamogramm wird bei 0,5 V SCE gestartet und in kathodischer Richtung gefahren. Silber wird bis zu einem Potential von 0,2 V gegen SCE auf dem Nanodrahtfilm abgeschieden. Die Ladungsdichte während der Abscheidung beträgt

$$Q_{\text{Abscheidung, Zyklus 1}} = 61,5 \text{ mC/cm}^2$$

Im anodischen Ast des Cyclovoltamogramms beginnt bei einem Potential von 0,47 V SCE die Silberauflösung. An die Silberauflösung schließt sich die Nanodrahtoxidation an. Wie bereits in Abschnitt 4.8.2 beobachtet ist die Nanodrahtoxidation irreversibel und es wird kein Reduktionspeak beobachtet. Im zweiten Zyklus (rote Linie in Abbildung 4.30) erfolgt die Silberabscheidung bei einem vergleichbaren Potential wie im ersten Zyklus. Die Abscheidungsladungsdichte im zweiten Zyklus berechnet sich zu

$$q_{\text{Abscheidung, Zyklus 2}} = 72,2 \text{ mC/cm}^2$$

Im anodischen Ast des 2. Zyklus findet sich im Anschluss an die Silberauflösung kein Peak für die Nanodrahtoxidation.

Vergleicht man die Ladungsdichten der Silberauflösung im ersten und zweiten Zyklus,

$$q_{\text{AgAufl., Zyklus 1}} = 133,8 \text{ mC/cm}^2$$

$$q_{\text{AgAufl., Zyklus 2}} = 88,3 \text{ mC/cm}^2$$

so ist die Ladungsdichte für die Silberauflösung im ersten Zyklus fast doppelt so groß wie die im zweiten Zyklus. Vergleicht man die Ladungsdichten der Abscheidung mit der Auflösung innerhalb der Zyklen, so sind die im zweiten Zyklus fast identisch, während im ersten Zyklus die Auflösungsladungsdichte um $72,3 \text{ mC/cm}^2$ größer ist als die Abscheidungsladungsdichte. Neben der Silberauflösung findet bereits die Oxidation des Nanodrahtfilms statt.

Die Gesamtladungsdichte der Nanodrahtoxidation berechnet sich dann zu

$$q_{\text{Ox}} = 162,5 \text{ mC/cm}^2.$$

Das Ruhepotential der Nanodrahtelektrode in der wässrigen Silberelektrode liegt bei

$$U_R = 460 \text{ mV gegen SCE}$$

und entspricht damit dem Gleichgewichtspotential des Systems Ag/Ag^+

Eine Metallisierung von LiMo_3Se_3 Nanodrahtschichten mit Silber in wässrigen Lösungen ist möglich, ohne die Nanodrahtschichten zu oxidieren. Die Oxidation der Nanodrähte erfolgt während und im Anschluss an die Silberauflösung und ist zu anodischeren Potentialen verschoben.

Nach Oxidation der Nanodrahtschicht ist eine weitere Metallisierung möglich, so dass ein Ladungsdurchtritt durch die Nanodrahtschicht auch im oxidierten Zustand möglich sein muss. Dies kann jedoch auch auf inkorporiertes Silber zurückgeführt werden.

Kupfer ist ein besonders in der Chipindustrie häufig verwendetes Metall, zu dem liegt sein Abscheidungspotential kathodischer als das von Silber, so dass die Abscheidung nicht in dem Potentialbereich der Oxidation der Nanodrähte stattfindet. Die Fixierung der auf Elektrodenarrays abgeschiedenen LiMo_3Se_3 Nanodrähte soll im folgenden Abschnitt betrachtet und diskutiert werden.

4.8.4 Fixierung von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln auf Au-Elektroden mittels elektrochemischer Kupferabscheidung

Vor der Metallisierung von Elektrodenarrays zur Fixierung von Nanodrähten, wurde die Cu-Abscheidung an LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilmen cyclovoltametrisch untersucht. Abbildung 4.31c zeigt ein Cyclovoltamogramm aufgenommen in 0,1 M wässriger CuSO_4 Lösung. Cyclovoltamogramme wurden in einem Potentialbereich zwischen -0,1 und 1 V SCE aufgenommen. Das hier gezeigte Cyclovoltamogramm wurde an einer bereits oxidierten LiMo_3Se_3 Nanodrahtelektrode aufgenommen, so dass kein Peak für die Oxidation von LiMo_3Se_3 zu sehen ist. Ausgehend von einem Potential von 0,3 V SCE wird das Cyclovoltamogramm kathodisch in den Bereich der Kupferabscheidung gefahren. Die Kupferabscheidung wird bis zu einem Potential von -0,1 V durchgeführt. Im anodischen Teil des Cyclovoltamogramms ist die Kupferauflösung zu beobachten. Die Ladungsdichten für die Abscheidung und Auflösung betragen:

$$q_{\text{Abscheidung}} = 53,6 \text{ mC/cm}^2.$$

$$q_{\text{Aufl.}} = 85,8 \text{ mC/cm}^2.$$

Die für die Kupferauflösung gefundene Ladungsdichte ist fast doppelt so hoch wie die für die Abscheidung. Hieraus wird ersichtlich, dass der LiMo_3Se_3 Film vor der Abscheidung nicht vollständig oxidiert war und es während der Kupferauflösung zu einer weiteren Oxidation des Films kommt.

Das Ruhepotential der LiMo_3Se_3 Elektrode beträgt

$$U_R = 150 \text{ mV gegen SCE}$$

und entspricht damit dem Gleichgewichtspotential des Systems Cu/Cu^{2+} .

Abbildung 4.31a zeigt ein $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ AFM Bild eines 82 nm hohen und $5,44 \mu\text{m}$ langen LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels. Das Bündel ist gerade und kreuzt drei der Au-Elektroden des Elektrodenarrays. Der Winkel unter dem die Elektroden gekreuzt werden beträgt 70° . Die hier gezeigten $1 \mu\text{m}$ breiten Au-Elektroden haben einen Abstand von $1 \mu\text{m}$ und eine Höhe von 30 nm. Neben den größeren Nanodrahtbündeln ist ebenfalls ein Nanodrahtnetzwerk, das die Elektroden überzieht, sichtbar.

In Abbildung 4.31b wird ein AFM-Bild nach der Metallisierung des Elektrodenarrays und Nanodrahtbündels gezeigt. In der AFM Aufnahme sind vier Au-Elektroden (1 bis 4) zu sehen. Auf den Elektroden 1 bis 3 sind Cu-Cluster abgeschieden worden. Die Cluster bilden eine dichte, zwischen 30 und 50 nm dicke Schicht. Der Nanodraht, der die Elektroden 2 bis 4 kreuzt, ist auf den Elektroden 2 und 3 in diese Schicht eingebettet. Auf dem Nanodrahtbündel ist ebenfalls Clusterwachstum zu beobachten.

Das Clusterwachstum ist lokalisiert. Es findet keine Abscheidung zwischen den Elektroden statt. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass Clusterwachstum entlang des gesamten Nanodrahtes gefunden wird, sich aber keine Cluster auf Elektrode 4 befinden, nicht einmal in direkter Nähe zu dem Nanodraht. Hieraus kann geschlossen werden, dass, obwohl der Nanodraht auf der Au Elektrode 4 zu liegen scheint, kein Kontakt zwischen dem Nanodrahtbündel und der Au Elektrode besteht.

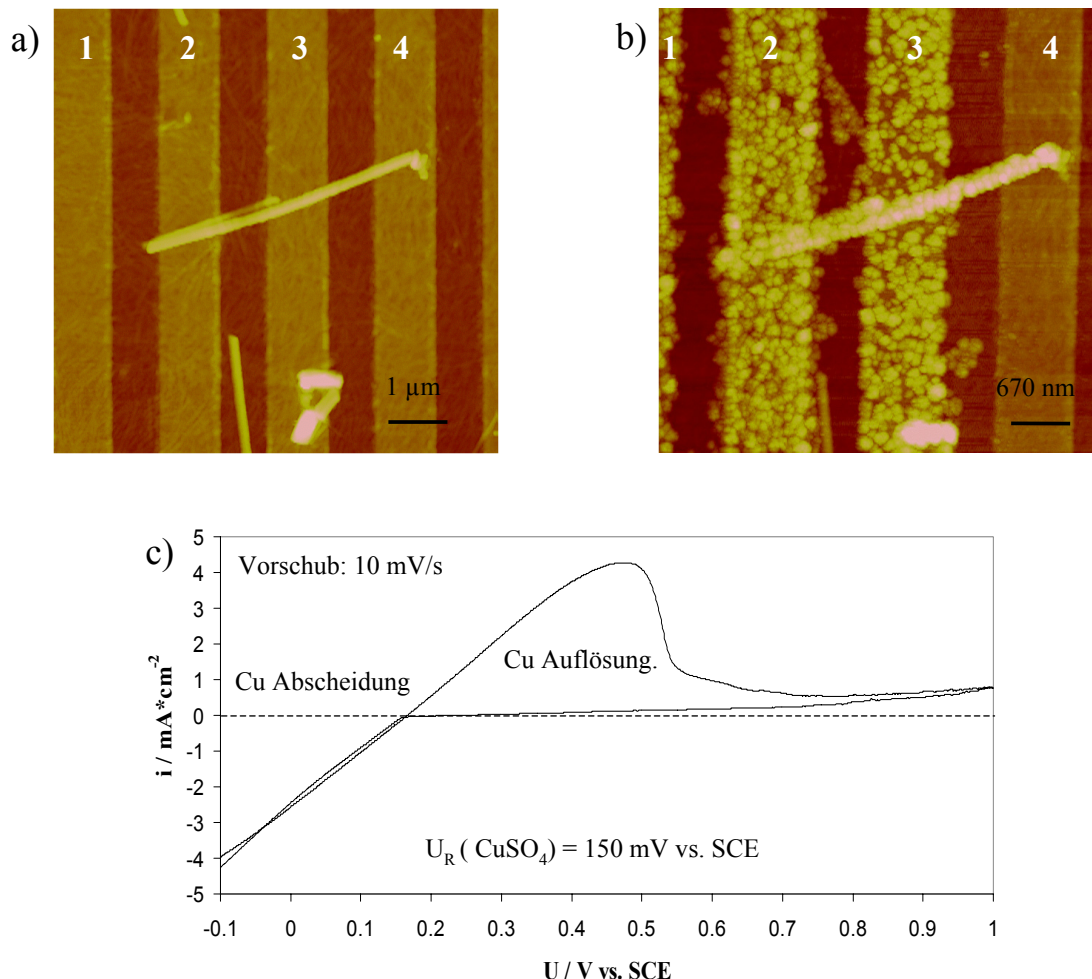


Abbildung 4.31: Fixierung von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln auf Au-Elektrodenarrays durch elektrochemische Abscheidung von Kupfer. a) $10 \cdot 10 \mu\text{m}^2$ AFM Bild eines 82 nm hohen und $5,44 \mu\text{m}$ langen LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels abgeschieden auf ein Au-Elektrodenarray. b) AFM-Bild nach der Metallisierung. Die Au-Elektroden sind mit einer dichten 30 bis 50 nm hohen Schicht aus Kupferclustern bedeckt. Der Nanodraht ist in die Schicht aus Clustern eingebettet und es haben sich ebenfalls Kupfercluster auf dem Nanodraht gebildet. c) Ein Cyclovoltamogramm aufgenommen an einer LiMo_3Se_3 Elektrode in 0,1 M wässriger CuSO_4 Lösung. Die Elektrode besteht aus einem Film von LiMo_3Se_3 mit einer molekularen Masse von $1 \mu\text{M}$ und einer Fläche von $0,317 \text{ cm}^2$.

Es ist möglich Kupfer auf LiMo_3Se_3 Elektroden abzuscheiden. Der Potentialbereich der Kupferabscheidung liegt im Vergleich zu dem von Silber kathodischer, so dass keine Oxidation der Nanodrähte während der Abscheidung zu erwarten ist.

Mittels Metallisierung ist es möglich auf Au-Elektrodenarrays abgeschiedene LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündel zu fixieren. Die abgeschiedenen Kupferfilme betten den auf den Elektroden befindlichen Nanodraht ein, sorgen für eine Kontaktierung und Fixierung. Die Kupferabscheidung beschränkt sich auf die Au-Elektroden, es wird eine hohe Lokalisierung erreicht. Neben der Kupferabscheidung auf den Au-Elektroden kommt es auch zu einer Nukleation von Kupferclustern auf den Nanodrähten.

4.9 XPS Messungen an LiMo_3Se_3 Kristallen und Filmen

Zur näheren Untersuchung des Oxidationsprozesses von LiMo_3Se_3 wurden XPS Messungen an Nanodrahtfilmen mit Luftexpositionszeiten bis zu 7 Wochen durchgeführt. Abbildung 4.32a zeigt das XPS-Spektrum aufgenommen auf einem nicht oxidierten Nanodrahtfilm. Das Spektrum zeigt XPS-Peaks für Sauerstoff, Kohlenstoff, Molybdän und Selen. Der Kohlenstoffpeak erscheint bei einer Energie von 286,4 eV und damit um 1,8 eV über dem erwarteten Wert, so dass die hier erhaltenen Energien um diesen Wert korrigiert werden müssen. Die Halbwertsbreite beträgt 2 eV.

Abbildung 4.32b zeigt das Selen-Detailspektrum für nicht oxidiertes LiMo_3Se_3 . Die Energie, bei der der Selenpeak beobachtet wird, zeigt, dass in nicht oxidiertem LiMo_3Se_3 das Selen als Se^{2-} vorliegt.

Unter Luftexposition beobachtet man eine Verschiebung des Selen-Peaks um 1,5 eV zu höheren Energien. Abbildung 4.32c zeigt das Selen-Detailspektrum nach einer Luftexposition von 7 Wochen. Basierend auf der beobachteten Energieverschiebung findet eine Oxidation des Se^{2-} zu Se statt. Neben der Verschiebung des Peaks wird auch eine Intensitätsabnahme des Peaks gefunden.

In Abbildung 4.33 sind die Molybdändetailspektren aufgenommen auf LiMo_3Se_3 Proben in nicht oxidiertem Zustand und nach Oxidationszeiten von 1 Tag, 1,5 und 7 Wochen dargestellt.

Für den Molybdänpeak in nicht oxidierten Nanodrähten (siehe Abbildung 4.33a) wird ein Doublet mit einem Peakabstand von 3,2 eV gefunden. Basierend auf den gefundenen Energien liegt das Molybdän in nicht oxidiertem LiMo_3Se_3 in einem Bereich von Oxidationszuständen des Molybdäns von Mo^+ und Mo^{2+} vor. In den LiMo_3Se_3 Nanodrähten ist jede Mo_3Se_3 Einheit einfach negativ geladen. Wie bereits gesagt liegt das Selen als Se^{2-} vor. Die drei Molybdänatome müssen sich demnach fünf positive Ladungen teilen. Die in Abbildung 4.33a gezeigten Peaks sind sehr breit, was darauf schließen lässt, dass sie sich aus mehreren Peaks zusammensetzen. Die beiden Oxidationsstufen Mo^+ und Mo^{2+} unterscheiden sich um nur 0,5 eV, was an der Auflösungsgrenze des verwendeten XPS liegt. Es kann jedoch gefolgert werden, dass in nicht oxidiertem LiMo_3Se_3 pro Mo_3Se_3 Einheit zwei Molybdänatome als Mo^{2+} und eins als Mo^+ vorliegen.

Betrachtet man das in Abbildung 4.33b gezeigte Detailspektrum für Molybdän nach einer Luftexposition von 1 Tag, findet sich neben dem zuvor gefundenen

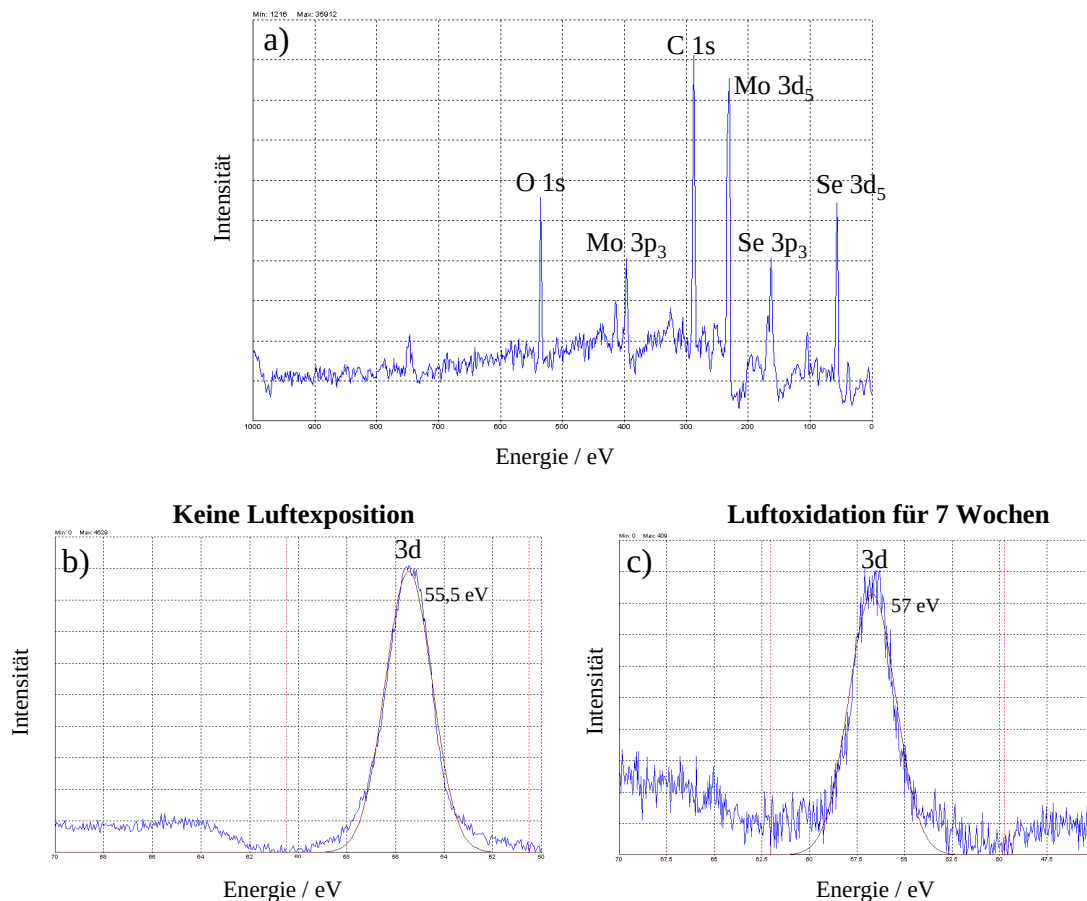


Abbildung 4.32: a) Übersichtsspektrum aufgenommen auf einem nicht oxidierten LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilm. b) Selen-Detailspektrum für nicht oxidierte Nanodrähte, Selen liegt als Se^{2-} vor. c) Selen-Detailspektrum nach siebenwöchiger Oxidation. Der Peak ist zu höheren Energien verschoben, es liegt Se^0 vor.

Doublet ein zweites Doublet, dass zu höheren Energien verschoben ist. Basierend auf den gefundenen Peakenergien liegt neben Molybdän in den zuvor gefundenen Oxidationsstufen auch Mo^{6+} vor. Die Höhe der Peaks ist vergleichbar, so dass die Oxidationsstufen in vergleichbaren Mengen vorkommen. Mit fortschreitender Luftexposition verschiebt sich das Verhältnis zu Mo^{6+} (siehe Abbildungen 4.33c und d). Nach einer Luftexposition von 7 Wochen wird nur noch ein Doublet mit einem Peakabstand von 3,2 eV bei den höheren Energien beobachtet. In den oxidierten LiMo_3Se_3 Nanodrähten liegt das Molybdän in der höchsten Oxidationsstufe als Mo^{6+} vor.

In Tabelle 4.1 sind die Atomverhältnisse der detektierten Elemente im Bezug auf die Oxidationszeit zusammengefasst. Bei längeren Oxidationszeiten kommt es zu einer Zunahme des Sauerstoffpeaks. Hieraus kann geschlossen werden, dass während der Oxidation des LiMo_3Se_3 MoO_3 gebildet wird, was auch gut mit den in den XPS-Spektren beobachteten Energien des Molybdänpeaks übereinstimmt. Im Vergleich zu dem Molybdänpeak nimmt die Menge an Selen um 50% ab. Was auch daran sichtbar wird, dass die Peakintensität stark abnimmt (siehe Signal-Rausch-Verhältnis in Abbildung 4.32c). Eine Erklärung hierfür kann an dieser Stelle jedoch nicht gegeben werden.

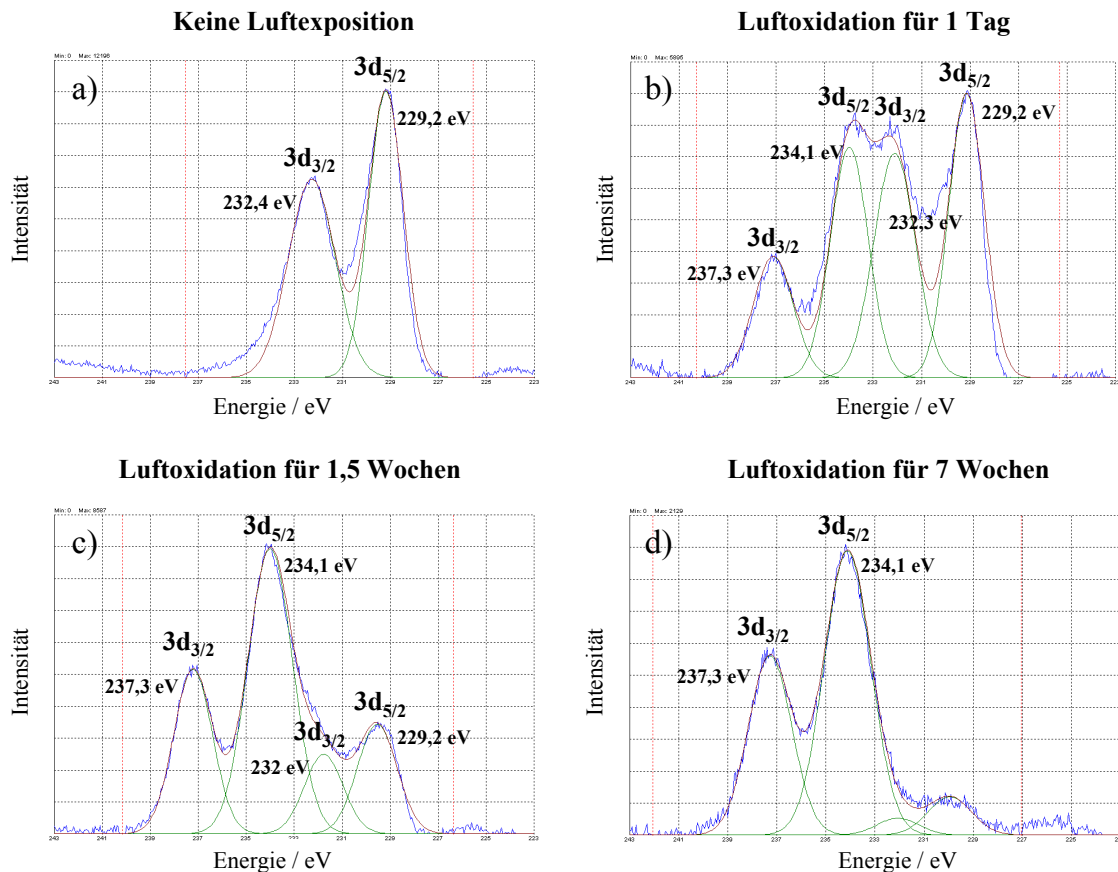


Abbildung 4.33: Molybdän-Detailspektren aufgenommen auf einem LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilm bei verschiedenen Oxidationszeiten. In die Spektren eingezeichnet sind die entsprechenden Bandenanalysen a) Nicht oxidierte Film, das Molybdän liegt in gemischten Oxidationsstufen als Mo^+ und Mo^{2+} vor. b) Detailspektrum nach eintägiger Oxidation des Films an Luft, neben den zuvor beobachteten Oxidationsstufen, liegt jetzt auch Mo^{6+} vor. c) Film nach 1,5 Wochen Luftexposition zeigt, dass das Mo überwiegend als Mo^{6+} vorliegt. d) Nach 7-wöchiger Oxidation liegt fast ausschließlich Mo^{6+} vor.

Betrachtet man die in den Leitfähigkeits-, XPS und elektrochemischen Messungen erhaltenen Ergebnisse in Bezug auf die Oxidation der Nanodrähte, kann davon ausgegangen werden, dass LiMo_3Se_3 Nanodrähte unter Luftzufuhr oxidieren. Während des Oxidationsprozesses, bilden sich Se und MoO_3 .

Die Nanodrähte verlieren durch den Oxidationsprozess ihren metallischen Molybdän-Kern und damit ihre Leitfähigkeit. Die hier gezeigten XPS-Messungen geben das Verhalten der Oberflächenschichten bis zu einer Tiefe von 10 nm des LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilms wieder. Nach einer Oxidationszeit von 1 bis 1,5 Wochen ist der Nanodrahtfilm bis in eine Tiefe von 10 nm fast komplett oxidiert. Diese Oxidschichtdicke kann mit der berechneten Schichtdicke aus den Leitfähigkeitsmessungen verglichen werden (siehe Abschnitt 4.7.4). Nach ca. 1 Woche ist eine Abnahme des leitenden Querschnitts der untersuchten Nanodrähte von 20 bis 30 nm zu beobachten, was in guter Übereinstimmung mit dem hier abgeschätzten Wert ist. Bei diesem Vergleich muss auch berücksichtigt werden, dass ein einzelner Nanodraht im Vergleich zu einem Film, eine größere Oberfläche besitzt,

Tabelle 4.1: Atomverhältnisse der durch XPS-Messungen detektierten Elemente in LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilmen bezogen auf die Oxidationszeit in Luft.

Oxidationszeit	Kohlenstoff C	Sauerstoff O	Molybdän Mo	Selen Se
$t_{\text{ox}} = 0 \text{ h}$	69%	16%	6,9%	8,0%
$t_{\text{ox}} = 1 \text{ Tag}$	65,3%	20,7%	7,0%	7,0%
$t_{\text{ox}} = 1 \text{ Woche}$	57,5%	26,7%	8,5%	7,3%
$t_{\text{ox}} = 1,5 \text{ Wochen}$	56%	28,8%	8,39%	6,9%
$t_{\text{ox}} = 3 \text{ Wochen}$	54,9%	29,4%	9%	6,7%
$t_{\text{ox}} = 5 \text{ Wochen}$	37,5%	55,2%	4,6%	2,8%
$t_{\text{ox}} = 7 \text{ Wochen}$	32%	61,2%	4,6%	2,2%

was den Oxidationsprozess beschleunigen kann.

Elektrochemische Messungen zeigen, dass der Oxidationsprozess von LiMo_3Se_3 nicht reversibel ist.

4.10 Mechanische Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln

Neben den elektrischen/elektronischen Eigenschaften spielen die mechanischen Eigenschaften ebenfalls eine fundamentale Rolle im Verständnis von Nanodrähten.

Im folgenden sollen das E-Modul und die maximale Biegestärke von LiMo_3Se_3 Nanodrähten bestimmt und diskutiert werden.

Die Messungen wurden durch laterale AFM-Manipulationen von über Furchen fixierten Nanodrahtbündeln durchgeführt. Zuerst soll auf die Kalibrierung des AFM Systems eingegangen werden. Im Anschluss wird die Bestimmung des E-Moduls und des maximalen Biegemoments dargestellt werden. Abschließend soll eine Fehlerbetrachtung der Ergebnisse durchgeführt werden.

4.10.1 Kalibrierung des AFM Systems

Für die lateralen Kraftmessungen an Nanodrähten muss zuerst die laterale Kraftkonstante des verwendeten Cantilevers bestimmt werden. Hierzu wurden laterale Kraftmessungen an einem unbeweglichen Objekt, den 200 nm hohen Kanten der Vertiefungen eines SiO_2 Kalibrierungsstandards durchgeführt. Abbildung 4.34a zeigt eine AFM Aufnahme des Kalibrierungsstandards, in b) ist ein aufgenommenes Laterale Deflection-Manipulationszeit Spektrum dargestellt.

Die laterale Kraftkonstante c_{lat} des Cantilevers kann über Gleichung 4.5 direkt aus der Steigung des linearen Bereichs der F-d Kurve, bei Kenntnis der Cantileverdimensionen und der vertikalen Empfindlichkeit S_{ver} des Cantilevers berechnet werden.

$$c_{\text{lat}} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot L^2 \cdot l} \cdot S_{\text{ver}} \cdot m_{\text{lat}} \quad (4.5)$$

mit G = Schermodulus für Si(110), w = Cantileverbreite, t = Cantileverdicke, L =

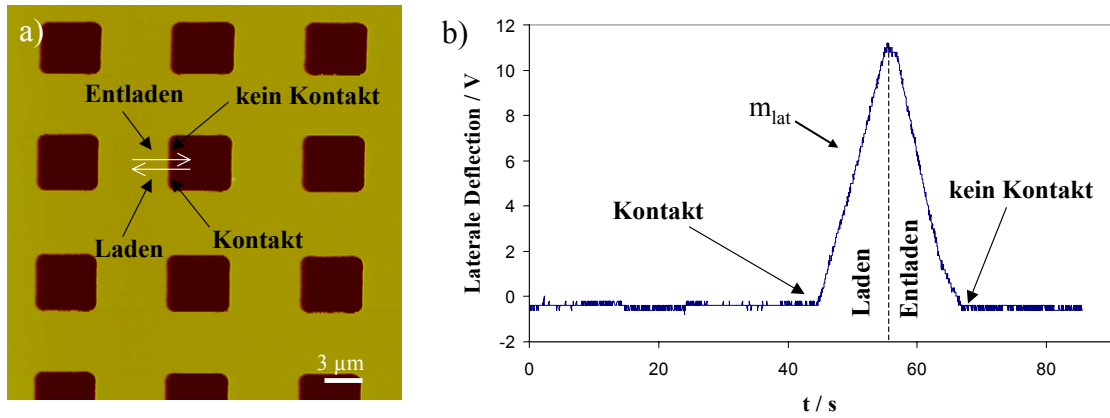


Abbildung 4.34: Kalibrierung des AFM Systems für laterale Kraftmessungen. a) $30 \cdot 30 \mu\text{m}^2$ AFM Aufnahme des verwendeten SiO_2 Kalibrierstandards. Die Vertiefungen sind 200 nm tief. b) Laterale Deflection-Manipulationszeit Spektrum erhalten für eine Kalibrierungsmanipulation.

Tabelle 4.2: Resonanzfrequenz, vertikale Kraftkonstante (Durchschnittswert) und laterale Kraftkonstante der verwendeten Cantilever.

Cantilever Typ	f / [kHz]	c_{ver} / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	c_{lat} / $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
Tap300	270318	40	606.53
Tap300	270,348	40	632
Tap300	289,001	40	483.51
Tap300	289,091	40	640,86
Tap300	255,933	40	361,53
Tap300	255,951	40	305,5
Tap150	159,430	5	74,66
Tap150	175,170	5	63,05
Multi75	66,465	3	104,47

Cantileverlänge, l = Tiphöhe und m_{lat} = Steigung des linearen Bereichs der Manipulationskurve.

In Tabelle 4.2 sind die lateralen Kraftkonstanten c_{lat} für einige der verwendeten Cantilever zusammen mit ihrer vertikalen Kraftkonstante c_{ver} und ihrer Resonanzfrequenz f zusammengestellt. Während die Resonanzfrequenz und die laterale Kraftkonstante gemessene Werte sind, ist für die vertikale Kraftkonstante der vom Hersteller angegebene Wert dargestellt.

Aus Tabelle 4.2 wird ersichtlich, dass die laterale Kraftkonstante des Cantilevers c_{lat} im Durchschnitt um das 10 bis 15 fache größer ist als die vertikale Kraftkonstante c_{ver} .

4.10.2 Manipulation von LiMo_3Se_3 Nanodrähten auf Substratoberflächen

Abbildung 4.35a bis c zeigt die Manipulation eines $8,7 \mu\text{m}$ langen und 40 nm hohen Nanodrahtbündels auf einer HOPG Oberfläche. Die Probe wurde mittels

Spincoating einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO hergestellt. Um das Nanodrahtbündel herum befindet sich ein dichtes Netzwerk aus Nanodrähten.

In Abbildung 4.35a ist ein AFM Bild des Nanodrahtbündels vor der Manipulation zu sehen. In der ersten Manipulation wird der Nanodraht ca. $2\text{ }\mu\text{m}$ aus seiner Ursprungsposition geschoben, was in Abbildung 4.35b dargestellt ist. Die AFM-Spitze kontaktiert den Nanodraht während der Manipulation genau in seiner Mitte.

Der Nanodraht schiebt das ihn umgebende Nanodrahtnetzwerk vor sich her, so dass die Verformung und der Manipulationsweg des Nanodrahtes gut nachvollzogen werden können. Im Zentrum des Nanodrahtes, an dem Punkt, an dem die AFM-Spitze den Nanodraht kontaktiert und schiebt, kommt es zu einer Krümmung des Nanodrahtes mit einem Öffnungswinkel von 70° . Die Schenkel des Nanodrahtes zeigen ebenfalls eine Krümmung. Die Richtung dieser Krümmung ist jedoch entgegengesetzt zu der im Zentrum des Nanodrahtes. Der Nanodraht ist V-förmig. Die Endpunkte des Nanodrahtes haben ihre ursprüngliche Position verlassen. Der Nanodraht wird von der AFM-Spitze über das Substrat geschoben.

Eine weitere Manipulation des Nanodrahtes (siehe Abbildung 4.35c) resultiert in einer weiteren Verkleinerung des Öffnungswinkels (45°) zwischen den beiden Schenkel des Nanodrahtes. Die Krümmung der Schenkel bleibt gleich. Die Enden des Nanodrahtes folgen genau dem Fluss des Nanodrahtes. Das Nanodrahtbündel schiebt die Drähte des Netzwerkes vor sich her. In dem Bereich hinter dem Nanodraht, befindet sich kein Netzwerk mehr.

Die F-d Kurve, aufgenommen während der Manipulation zwischen den beiden AFM Aufnahmen in Abbildung 4.35b und c, ist in Abbildung 4.35d dargestellt. Nach einem Manipulationsweg von $2,2\text{ }\mu\text{m}$ erfolgt der Kontakt zwischen Nanodrahtbündel und AFM Spitze. Die Kraft steigt fast senkrecht auf einen Wert von 1800 nN an und bleibt während der gesamten Manipulation des Nanodrahtes über $1,7\text{ }\mu\text{m}$ annähernd konstant. Die Manipulationsgeschwindigkeit beträgt 100 nm/s . Nach einem Manipulationsweg von $3,5\text{ }\mu\text{m}$ wird die Spitze in die der Manipulationsrichtung entgegengesetzte Richtung bewegt. Die Manipulationskraft sinkt umgehend auf das Niveau vor der Manipulation des Nanodrahtes ab.

Während der Manipulation von LiMo_3Se_3 Nanodrähten auf Substratoberflächen kommt es aufgrund der Wechselwirkungen zwischen dem Nanodraht und der Substratoberfläche zu einer starken plastischen Verformung der Nanodrähte. Besonders im Zentrum der Nanodrähte, an der Kontaktstelle zu der AFM-Spitze, kommt es zu einer Belastungskonzentration. Es kommt jedoch nicht zu einem Versagen (Brechen oder Reißen) der Strukturen.

Aufgrund der unbekannten Wechselwirkungen zwischen den Nanodrähten und den Substraten und der plastischen Verformung der Nanodrähte, können die erhaltenen F-d Kurven nicht im Bezug auf das E-Modul ausgewertet werden. Eine Bestimmung des E-Moduls ist lediglich im elastischen Bereich der Manipulation möglich. Die starken Substrat-Nanodraht-Wechselwirkungen verhindern jedoch Messungen im elastischen Bereich der LiMo_3Se_3 Nanodrähte.

Eine Lösung, um die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Nanodraht zu eliminieren, stellen Manipulationen an Nanodrähten, die Furchen im Substrat überbrücken, dar. Auf diese Manipulationsgeometrie wird im folgenden

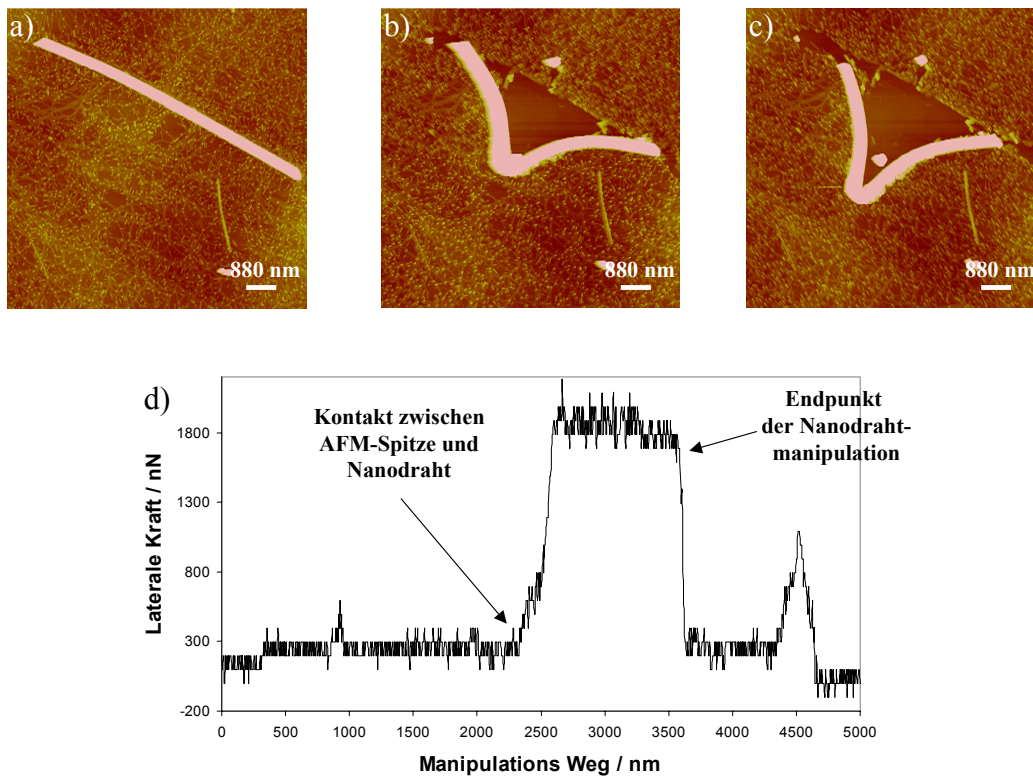


Abbildung 4.35: AFM Manipulation von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln a) AFM Aufnahme eines $8,7 \mu\text{m}$ langen und 40 nm hohen Nanodrahtes auf einer HOPG Oberfläche. Der Nanodraht ist von einem feinen Nanodrahtnetzwerk umgeben. Die Abscheidung der Struktur erfolgte durch Spincoating einer 10^{-3} M LiMo_3Se_3 DMSO Lösung. b) AFM Bild nach der ersten Manipulation. Der Nanodraht wird von der AFM-Spitze über das Substrat geschoben und verformt sich dabei und schiebt das Nanodrahtnetzwerk vor sich her. c) Weitere Manipulation des Nanodrahtes, der Öffnungswinkel zwischen den beiden Schenkeln des Bündels wird kleiner. d) F-d Kurve aufgenommen während der Manipulation zwischen den AFM-Aufnahmen b) und c).

Abschnitt näher eingegangen werden.

4.10.3 Bestimmung des E-Moduls von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln

Für die Manipulationen an Furchen überbrückenden LiMo_3Se_3 Nanodrähten wurden die Nanodrähte an den Furchenkanten mittels Pt-Linien fixiert. Durch die Fixierung wird die Länge des Nanodrahtes eindeutig definiert und Bewegungen des Nanodrahtes an den Aufliegeflächen können ebenfalls vernachlässigt werden.

Abbildung 4.36a zeigt eine AFM Aufnahme eines $62,7 \text{ nm}$ hohen LiMo_3Se_3 Nanodrahtes, der eine 250 nm tiefe und $1,1 \mu\text{m}$ breite Furche auf einem SiO_2 Substrat überquert. Der Nanodraht wurde durch Tropfendeposition aus einer 10^{-4} M LiMo_3Se_3 Lösung abgeschieden. Das gezeigte Nanodrahtbündel überquert die Furche in einem fast optimalen Winkel von 80° . Die freie Länge des Drahtes über der Furche beträgt $1,39 \mu\text{m}$. An den Kanten der Furche ist der Nanodraht mit $4 \mu\text{m}$ langen und 100 nm hohen Pt-Linien fixiert.

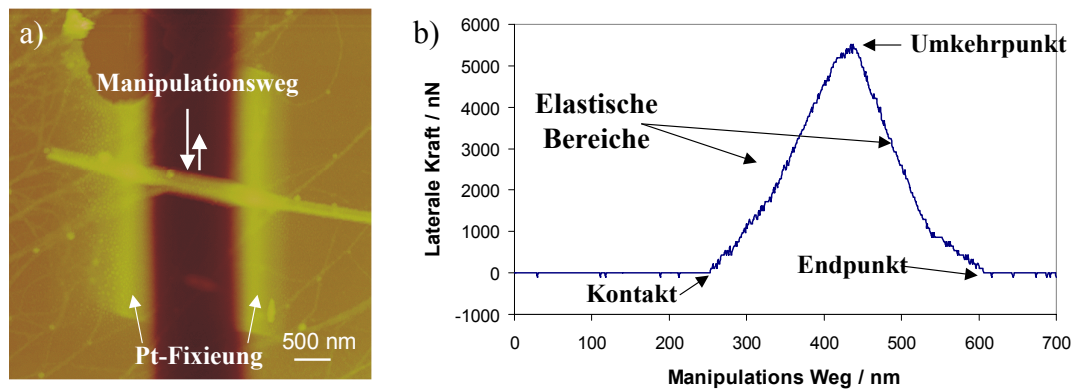


Abbildung 4.36: a) AFM Aufnahme eines 62,7 nm hohen LiMo_3Se_3 Nanodrahtes. Der Draht überbrückt eine 250 nm tiefe und $1,1 \mu\text{m}$ breite Furche in dem SiO_2 Substrat. Die Abscheidung der hier gezeigten Struktur erfolgte aus einer 10^{-4} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO. Der Draht kreuzt die Furche unter einem Winkel von 80° und hat eine freie Länge von $1,39 \mu\text{m}$. An den Kanten der Furche ist die Struktur mit Pt-Linien fixiert. Die Aufnahme wurde nach einer elastischen Manipulation gemacht. Der Draht zeigt keine plastische Verformung. b) F-d Kurve einer elastischen Manipulation an dem in a) gezeigten Nanodraht. Die Manipulation wurde entsprechend den in a) eingezeichneten Manipulationspfeilen durchgeführt.

Die AFM-Aufnahme zeigt den Nanodraht nach einer elastischen Manipulation. Der Nanodraht zeigt keine plastische Deformation und ist komplett in seine Ausgangsposition zurückgekehrt. In Abbildung 4.36b ist die F-d Kurve einer elastischen Manipulation an dem hier gezeigten Nanodraht dargestellt. Für die Manipulation wird die AFM-Spitze 100 nm, bezogen auf ihre Ruheposition, in die Furche herabgelassen und beschreibt dann den in Abbildung 4.36a mit den weißen Pfeilen beschriebenen Manipulationsweg. Die AFM-Spitze nähert sich zuerst dem Nanodraht, in diesem Bereich ist die auf den Cantilever wirkende laterale Kraft gleich 0 nN, da die AFM-Spitze keinen Kontakt zu dem Substrat hat. Nach einem Manipulationsweg von 253 nm erfolgt der Kontakt zwischen der AFM-Spitze und dem zu manipulierenden Nanodraht. Während der Cantilever beginnt den Nanodraht zu manipulieren, steigt die auf den Cantilever wirkende Kraft linear an, was in der F-d Kurve zu erkennen ist. Der lineare Anstieg der F-d Kurve lässt darauf schließen, dass der Nanodraht elastisch verbogen wird. Nach einem Manipulationsweg von insgesamt 440 nm oder 187 nm nach dem Kontakt zwischen AFM-Spitze und Nanodraht erfolgt der Umkehrpunkt der Manipulation. Die AFM-Spitze entfernt sich von dem Nanodraht auf genau der gleichen Trajektorie, wie beim Laden des Nanodrahtes. Es ist ein linearer Abfall der lateralen Kraft zu beobachten, bis bei einem Manipulationsweg von 614 nm oder 174 nm nach dem Umkehrpunkt, kein Kontakt zwischen Spitze und Nanodraht mehr besteht. Es kommt zu einer Entladung des Cantilevers und Nanodrahtes. Die Steigung der Lade- und Entladekurve sind fast identisch. Dies bedeutet, dass die elastische Energie komplett wiedergewonnen wird. Die Steigung der Entladekurve ist etwas größer als die der Ladekurve, was darauf zurückzuführen ist, dass sich der Cantilever von dem Nanodraht wegbewegt und von dem Nano-

draht in diese Richtung gedrückt wird. Hieraus resultiert ein schnelleres Entladen als Laden.

Aus der Steigung der Ladekurve kann über Gleichung 4.6 die kombinierte Federkonstante $k_{\text{kombiniert}}$, die sich aus der lateralen Federkonstante c_{lat} des Cantilevers und der Federkonstante $k_{\text{Nanodraht}}$ des Nanodrahtes zusammensetzt, berechnet werden.

$$k_{\text{kombiniert}} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot L^2 \cdot l} \cdot S_{\text{ver}} \cdot m_{\text{lat}} \quad (4.6)$$

Es wird eine kombinierte Federkonstante gemessen, da sowohl der Nanodraht, als auch der Cantilever Federn sind. Bei Verwendung eines Cantilevers mit einer zu hohen Federkonstante, würde es bei der Manipulation nur zum Laden des Nanodrahtes, nicht aber zu einer Torsion des Cantilevers kommen. Dies würde in einer nicht aussagekräftigen F-d Kurve resultieren. Im umgekehrten Fall eines Cantilevers mit einer zu kleinen Federkonstanten würde nur die Verdrehung des Cantilevers beobachtet werden und es würde nur die Kraftkonstante des Cantilevers gemessen werden, wie es in Abschnitt 4.10.1 dargestellt ist.

Für den in Abbildung 4.36a gezeigten Nanodraht ergibt sich basierend auf den F-d Kurven eine kombinierte Federkonstante von

$$k_{\text{kombiniert}} = 36,67 \text{ N/m}$$

Über Gleichung 2.35 kann dann mit der lateralen Kraftkonstante c_{lat} des Cantilevers und der kombinierten Kraftkonstante $k_{\text{kombiniert}}$ die Kraftkonstante $k_{\text{Nanodraht}}$ des Nanodrahtes berechnet werden. Mit der aus den Kalibriermessungen erhaltenen lateralen Kraftkonstante des verwendeten Cantilevers von

$$c_{\text{lat}} = 81,68 \text{ N/m}$$

erhält man für die Kraftkonstante des Nanodrahtes

$$k_{\text{Nanodraht}} = 66,21 \text{ N/m}.$$

Mittels der Kraftkonstanten und den Nanodrahtdimensionen kann dann bei Verwendung von Gleichung 2.36, das E-Modul des Nanodrahtes berechnet werden.

$$E = 1,22 \text{ TPa}$$

Für die Länge des Nanodrahtes wird die freie Länge über der Furche angenommen und das Trägheitsmoment wird für einen kreisförmigen Querschnitt angesetzt.

Das E-Modul wurde für Nanodrahtbündel mit verschiedenen Durchmessern bestimmt. Abbildung 4.37 zeigt die Abhängigkeit des E-Moduls vom Nanodrahtbündelradius. Mit abnehmendem Radius steigt das E-Modul exponentiell an. Trägt man den Logarithmus des E-Moduls gegen den Nanodrahtradius auf, ergibt sich, wie in dem Einsatz in Abbildung 4.37 gezeigt, eine lineare Abhängigkeit mit folgender Geradengleichung.

$$\log E = 0,02 \cdot r_{\text{Nanodraht}} + 3,59$$

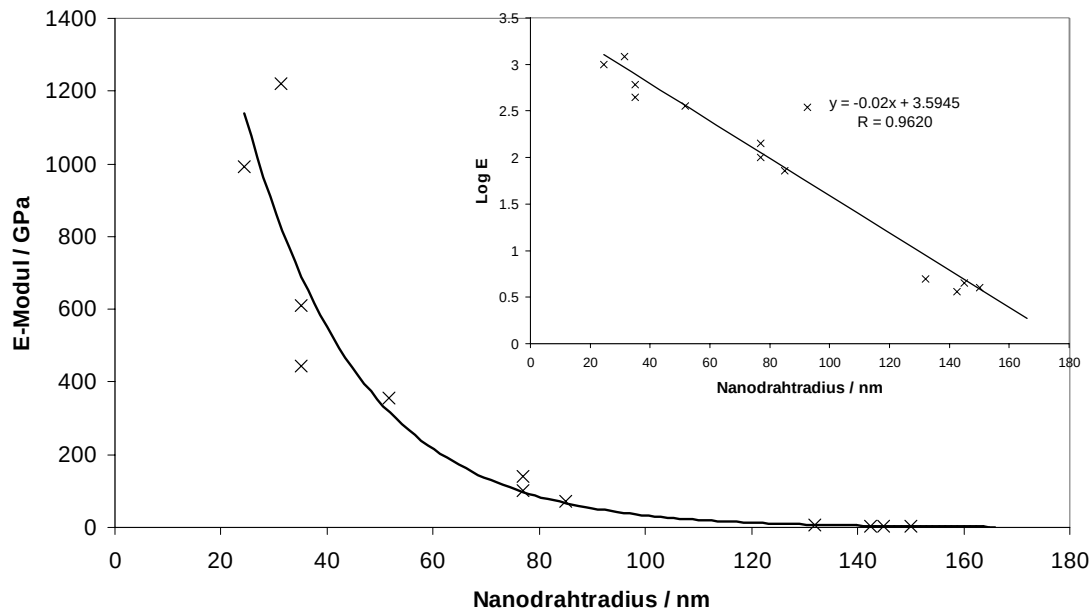


Abbildung 4.37: Auftragung des E-Moduls gegen den Nanodrahtbündelradius. Der Einsatz zeigt die Auftragung von $\log E$ gegen den Nanodrahtbündelradius.

Über die Geradengleichung kann das theoretische E-Modul für einen einzelnen Nanodraht mit einem Durchmesser von 0,6 nm berechnet werden:

$$E_{\text{theoretisch}} = 3,88 \text{ TPa}$$

Ausgehend von den AFM-Nanomanipulationen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten kann gesagt werden, dass LiMo_3Se_3 Nanodrähte ein sehr hohes E-Modul zeigen und damit eine hohe Steifheit besitzen. Das theoretisch berechnete E-Modul von 3,88 TPa für einen einzelnen LiMo_3Se_3 Nanodraht ist als zu hoch anzusehen. Es ist davon auszugehen, dass die hier gezeigte Abhängigkeit zwischen dem E-Modul und dem Nanodrahtradius zu noch kleineren Radien nicht mehr exponentiell ansteigt, sondern abflacht.

Ergänzend muss jedoch angemerkt werden, dass für Kohlenstoffnanoröhren E-Moduli von bis zu 5,5 TPa theoretisch ermittelt worden sind [68]. Die höchsten experimentell gefundenen Werte für Kohlenstoffnanoröhren betragen $1,8 \pm 0,9$ TPa [69]. Der hier gefundene Wert liegt in einem theoretisch möglichen Bereich.

Die Radiusabhängigkeit des E-Moduls von LiMo_3Se_3 Nanodrähten kann durch ihre Struktur erklärt werden. Jedes Nanodrahtbündel besteht aus vielen einzelnen LiMo_3Se_3 Nanodrähten mit einem Durchmesser von 0,6 nm.

Die Deformation eines soliden Balkens oder Drahtes in einem Biegeexperiment kann über Gleichung 2.31 beschrieben werden. Betrachtet man jedoch ein Bündel, so setzt sich die gesamte Deformation in einem Biegeexperiment aus der Deformation aufgrund der Verbiegung der einzelnen Fasern/Nanodrähte und der Deformation aufgrund von Scherung zwischen den einzelnen Fasern/Nanodrähten zusammen und kann über folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$\delta = \delta_B + \delta_S = \frac{F \cdot a^3 \cdot b^3}{3 \cdot L^3 \cdot E \cdot I} + \frac{f_s \cdot F \cdot L}{4 \cdot G \cdot A} \quad (4.7)$$

Hierbei sind δ_B die Biegedeformation, δ_S die Scherdeformation, f_s der Formfaktor (= 10/9 für einen zylinderförmige Balken), G das Schermodul und A die Querschnittsfläche.

Das Verhältnis zwischen δ_B/δ_S nimmt mit wachsendem Verhältnis zwischen Nanodrahtlänge zu Nanodrahtdurchmesser ab.

In Nanodrahtbündeln spielen Schereffekte eine große Rolle. Sie erhöhen die Deformation und führen zu einem offenbar kleineren E-Modul. Unter der Betrachtung des E-Moduls in Abhängigkeit von Biegedeformation manifestieren sich die Schereffekte durch die Abhängigkeit des E-Moduls von dem Nanodrahtbündelradius, wie für LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündel gezeigt wurde.

Das hier für die Nanodrahtbündel angegebene E-Modul ist das reduzierte E-Modul unter Vernachlässigung der Schereffekte.

Betrachtet man die Kristallstruktur von LiMo_3Se_3 , so besteht der Kristall aus negativ geladenen Mo_3Se_3 Ketten, die durch Ketten von Li^+ Kationen getrennt sind. Abbildung 4.38a zeigt eine Schemazeichnung der Scherung eines LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels. Aufgrund der kettenartigen Struktur ist eine Scherung zwischen den einzelnen Nanodrähten möglich. Bei der Scherung werden die entgegengesetzt geladenen Ketten relativ zueinander verschoben. Die Situation, in der die Anionen und Kationen einander gegenüberliegen, stellt das Energieminimum dar, in dem Fall, dass sie versetzt zueinander sind, wird ein Energiemaximum durchlaufen. Bei der Scherung alternieren Energieminima und -maxima.

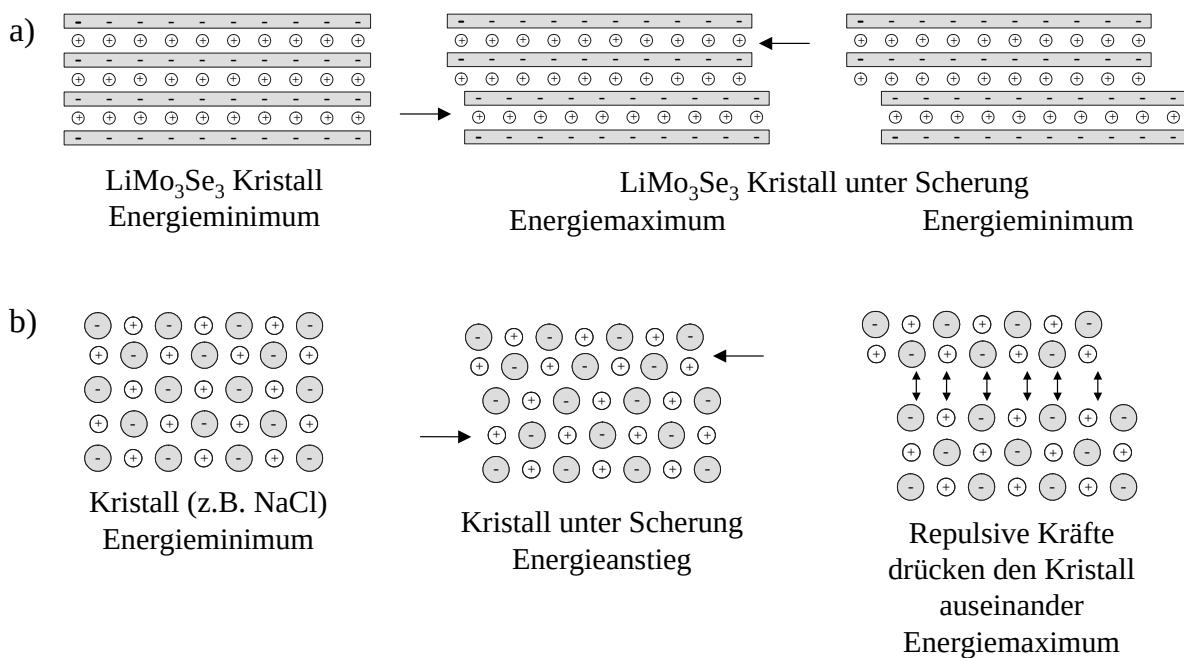


Abbildung 4.38: a) Schematische Darstellung der Scherung eines LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels. b) Scherung eines z.B. NaCl Kristalls.

Vergleicht man dieses Verhalten mit der Scherung zum Beispiel eines NaCl Kristalls, wie in Abbildung 4.38 gezeigt, so kommt es bei der Scherung zu dem Fall, dass gleiche Ladungen sich gegenüberstehen. Es wirken starke repulsive Kräfte und es kommt zur Zerstörung des Kristalls, was bei LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündel nicht auftritt.

Die Scherkräfte zwischen den einzelnen Nanodrähten in einem Bündel basieren demnach hauptsächlich auf den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den negativ geladenen Mo_3Se_3 Einheiten und den Li Kationen.

Eine weitere mögliche Erklärung für den Anstieg des E-Moduls zu kleineren Nanodrahtdurchmessern könnte eine geringere Anzahl an Defekten in dem Material sein.

4.10.4 Maximale Biegestärke von LiMo_3Se_3 Nanodrähten

Neben den elastischen Fähigkeiten spielt auch die maximale Belastung, der ein Material unterzogen werden kann, eine wichtige Rolle. Die maximale Biegestärke für LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündel wurde durch Messungen bestimmt, bei denen der Draht bis hin zum Versagen (Brechen) manipuliert worden ist.

Abbildung 4.39a zeigt die AFM Aufnahme des in Abschnitt 4.10.2 gezeigten Nanodrahtes nach einer Manipulation, die zum Versagen der Struktur geführt hat.

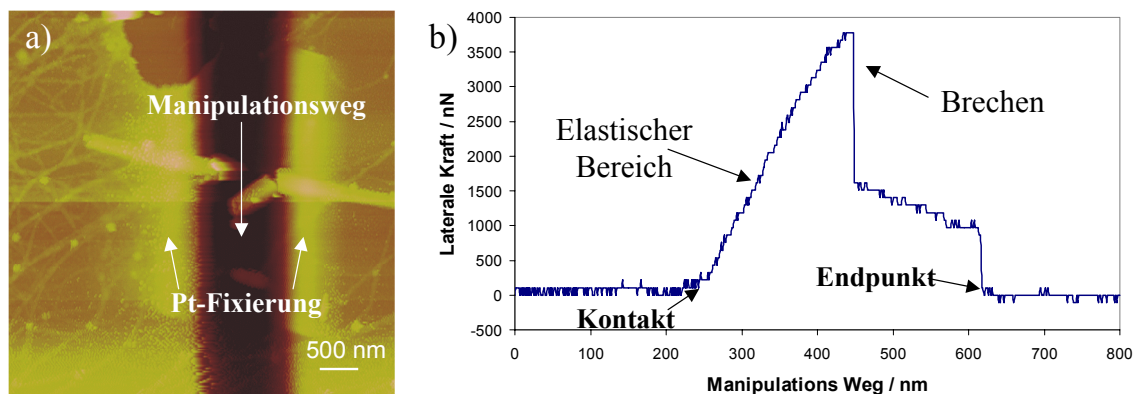


Abbildung 4.39: a) AFM Aufnahme eines 62,7 nm hohen LiMo_3Se_3 Nanodrahtes. Der Draht überbrückt eine 250 nm tiefe und 1,1 μm breite Furche in dem SiO_2 Substrat. Die Abscheidung der hier gezeigten Struktur erfolgte aus einer 10^{-4} M LiMo_3Se_3 Lösung in DMSO. Der Draht kreuzt die Furche unter einem Winkel von 80° und hat eine freie Länge von 1,39 μm . An den Kanten der Furche ist die Struktur mit Pt-Linien fixiert. Die Aufnahme wurde nach einer Manipulation durchgeführt, die zum Versagen der Struktur führte. Der Draht zeigt einen Bruch im Zentrum und einen Bruch an der rechten Fixierung. b) F-d Kurve der Manipulation an dem in a) gezeigten Nanodraht. Die Manipulation wurde entsprechend dem in a) eingezeichneten Manipulationspfeil durchgeführt.

Die Manipulation wurde nach 11 elastischen Manipulationen durchgeführt. Ab der 7. elastischen Manipulation konnte im Zentrum des Nanodrahtbündels eine leichte Delle beobachtet werden, die auf den wiederholten Kontakt zwischen der AFM-Spitze und dem Nanodrahtbündel zurückzuführen ist. In der Manipulation, die zu dem AFM-Bild in Abbildung 4.39a führt, wurde der Nanodraht entlang dem in der Abbildung eingezeichneten Manipulationsweg manipuliert. Während der Manipulation brach der Nanodraht im Zentrum an der Stelle, an der zuvor die Delle beobachtet worden war. Es ist jedoch noch eine zweite Bruchstelle am rechten Fixierungspunkt zu erkennen. Die beiden Bruchstellen können folgendermaßen erklärt werden. Während des Biegeexperiments herrscht im Zentrum des Nanodrahtes die maximale Druckspannung und durch

die von der AFM-Spitze erzeugte Delle kommt es zusätzlich zu einer Spannungskonzentration. An den Fixierungspunkten findet sich die maximale Zugspannung, so dass es auch hier zu einem Versagen der Struktur kommen kann, wie hier gezeigt wurde.

Abbildung 4.39b zeigt die während der Manipulation aufgenommene F-d Kurve. Vor dem Kontakt zwischen Nanodrahtbündel und AFM-Spitze ist die auf den Cantilever wirkende laterale Kraft gleich Null. Nach dem Kontakt zwischen dem Nanodraht und der AFM-Spitze nach einem Manipulationsweg von 255 nm ist ein linearer Anstieg der lateralen Kraft mit dem Manipulationsweg zu beobachten, es kommt zu einem elastischen Laden des Nanodrahtbündels, wie bereits in Abschnitt 4.10.2 dargestellt. Nach einem Manipulationsweg von 450 nm oder 195 nm nach dem Kontakt zwischen Nanodraht und AFM-Spitze fällt die F-d Kurve stark ab, was auf das Brechen des Nanodrahtbündels zurückgeführt werden kann. Das Versagen der Struktur folgt direkt im Anschluss an die elastische Verformung des Materials, es gibt keine plastische Verformung. LiMo_3Se_3 zeigt keine Duktilität wie zum Beispiel Metalle sondern verhält sich spröde wie Keramiken.

Nach dem Brechen der Struktur fällt die Kraft nicht auf Null ab, sondern sinkt linear ab, bis bei einem Manipulationsweg von 630 nm (375 nm nach Kontakt) ein zweiter senkrechter Abfall der Kraft auf Null folgt. Das lineare Abfallen nach dem Brechen des Nanodrahtbündels kann dadurch erklärt werden, dass die AFM-Spitze die beiden Nanodrahthälften vor sich herschiebt. Der zweite Kraftabfall ist an dem Punkt, an dem die Spitze keinen Kontakt mehr zu den Fragmenten hat.

Die Biegestärke des LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündels kann mittels Gleichung 2.38 aus der Manipulationskraft vor dem Versagen des Nanodrahtbündels und den Dimensionen des Bündels berechnet werden. Für den hier gezeigten Nanodraht ergibt sich eine maximale Biegekraft von

$$F_{\max} = 3781 \text{ nN}$$

und die Biegestärke berechnet sich zu

$$\sigma_{\max} = 28,23 \text{ GPa.}$$

Die Radiusabhängigkeit der maximalen Biegestärke ist in Abbildung 4.40 zusammengefasst.

Ähnlich wie das E-Modul steigt die maximale Biegestärke $\sigma_{\max}$ mit sinkendem Nanodrahtbündeldurchmesser an. Dies kann durch die Anzahl an Defekten in der Struktur begründet werden. Je kleiner der Durchmesser der Strukturen wird, desto geringer ist die Anzahl an Defekten in dem Material. Defekte sind die Hauptursachen für das Versagen von Materialien. Unter Abwesenheit von Defekten sollte die maximale Biegestärke den theoretisch vorausgesagten Wert von $E/10$ [70] erreichen, da das Versagen nicht mehr durch im Material befindliche Defekte bestimmt wird, sondern direkt vom Brechen der Bindungen zwischen den Atomen oder Ionen im Material abhängt. Für LiMo_3Se_3 Nanodrähte nähert sich das maximale Biegemoment mit abnehmendem Radius diesem theoretischen Wert an.

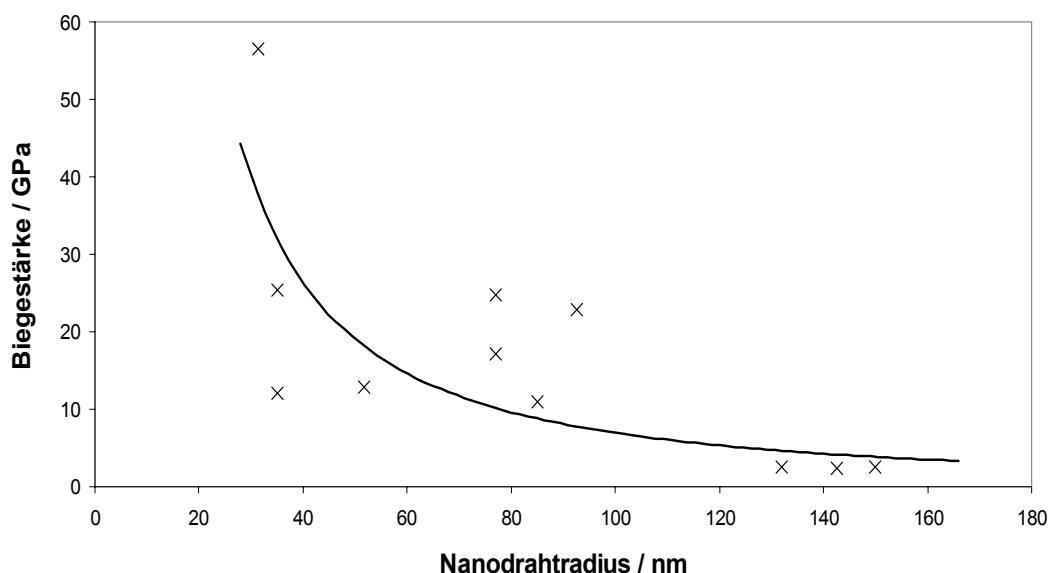


Abbildung 4.40: Auftragung der maximalen Biegestärke gegen den Nanodrahtbündelradius.

4.10.5 Fehlerbetrachtung

In diesem Abschnitt soll näher auf die Genauigkeit der hier durchgeführten Messungen eingegangen werden.

Die einzelnen Versuchsparameter und ihre Fehler sind in Tabelle 4.3 zusammengefasst.

Der Gesamtfehler sowohl für das E-Modul der Nanodrähte als auch für das maximale Biegemoment σ_{max} beläuft sich auf 45%.

LiMo₃Se₃ Nanodrähte zeigen ein sehr hohes E-Modul, das mit dem von Kohlenstoffnanoröhren vergleichbar ist. Da es sich bei den vermessenen Nanodrähten um Bündel handelt, treten bei Biegemessungen neben Zug- und Druckspannungen auch Scherspannungen auf. Das für die Nanodrähte angegebene E-Modul ist das reduzierte E-Modul unter Vernachlässigung von Scherspannungen. Das reduzierte E-Modul zeigt die Abhängigkeit von den auftretenden Scherspannungen durch seine Radiusabhängigkeit.

Die Biegestärke der Nanodrahtbündel zeigt ebenfalls eine Radiusabhängigkeit, zu kleineren Durchmessern steigt die Biegestärke stark an, was auf die geringe Anzahl von Defekten in der Struktur zurückzuführen ist. Zu sehr kleinen Radien und für einzelne Nanodrähte sollte die Biegestärke den theoretisch maximal möglichen Wert von $E/10$ erreichen.

4.11 Ionenausgetauschte $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke

Das Li⁺ Kation in LiMo₃Se₃ Nanodrähten kann gegen positiv geladene Kationen X^+ ausgetauscht werden. Im folgenden soll näher auf die daraus resultierenden $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke eingegangen werden. In Abbildung 4.41 sind die verwendeten einfach positiv geladenen organischen Liganden X^+ zusammen

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der experimentellen Fehler.

Messgröße	Analysetechnik	Wertebereich	abs. Fehler	rel. Fehler
Cantilever				
Länge L	SEM	210 μm	$\pm 5 \mu\text{m}$	$\pm 2,5\%$
Breite W	SEM	35 μm	$\pm 2 \mu\text{m}$	$\pm 6\%$
Spitzenlänge l	SEM	15 μm	$\pm 1 \mu\text{m}$	$\pm 7\%$
Dicke t	SEM	4 μm	$\pm 0,5 \mu\text{m}$	$\pm 12,5\%$
Nanodraht				
Länge L	AFM	1 μm	$\pm 10 \text{ nm}$	$\pm 1\%$
Radius r	AFM	30 nm	$\pm 0,3 \text{ nm}$	$\pm 1\%$
AFM				
lat. Deflection	AFM	0,1 - 10 V		$\pm 10\%$
Manipulationsweg	AFM	0,5 - 2 μm	$\pm 10 \text{ nm}$	$\pm 2\%$
S_{ver}	AFM	50 nm/V	$\pm 2 \text{ nm/V}$	$\pm 4\%$
Gesamtfehler E				$\pm 45\%$
Gesamtfehler σ_{max}				$\pm 45\%$

mit ihrem Anion dargestellt.

Bei der Austauschreaktion benutzt man einen zweifachen molaren Überschuss des kationischen Liganden gegenüber dem Li-Kation, um das Gleichgewicht auf die Seite der ionenausgetauschten Produkte zu verschieben. Zur Beschleunigung der Reaktion wird ebenfalls ein zweifacher molarer Überschuss an 12-Krone-4 Ether hinzugegeben. Der Kronenether komplexiert das Li-Kation, wodurch es aus dem Reaktionsgleichgewicht entfernt wird, so dass es zu einer weiteren Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der ionenausgetauschten Nanodrähte kommt.

Abbildung 4.42 zeigt ein Modellbild der ionenausgetauschten Nanodrähte. Durch die Komplexierung der Li-Kationen in Lösung treten die kationischen Liganden an deren Stelle. Die Solvatationsenergie der Liganden ist nicht ausreichend, um die Nanodrähte in Lösung zu halten und es kommt zum Ausfallen von $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ aus der Lösung. X symbolisiert die verwendeten kationischen Ligandenmoleküle. In dem gebildeten Feststoff nehmen die Liganden, wie in Abbildung 4.42a gezeigt die Positionen der Li-Kationen auf der Oberfläche der $(\text{Mo}_3\text{Se}_3)_n$ Nanodrähte ein. Die Liganden sind bedeutend größer als die Li-Kationen, so dass es, im Vergleich zu LiMo_3Se_3 Kristallen, zu einer Separation der Mo_3Se_3 Ketten in dem gebildeten Feststoff kommt, was schematisch in Abbildung 4.42b dargestellt ist. Ähnlich wie schon für LiMo_3Se_3 Nanodrähte erörtert kommt es zur Ausbildung eines Netzwerkes von Nanodrähten. Bei den ionenausgetauschten Nanodrähten erfolgt die Bildung des Netzwerkes in Lösung und nicht auf der Substratoberfläche, so dass sich dreidimensionale Netzwerke bilden. Die Separation zwischen den einzelnen Mo_3Se_3 Ketten hängt von der Größe/Länge der verwendeten Liganden ab, was im folgenden, zusammen mit den physikalischen Eigenschaften der erhaltenen ionenausgetauschten Nanodrahtnetzwerke, näher betrachtet wird.

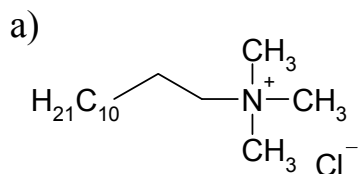
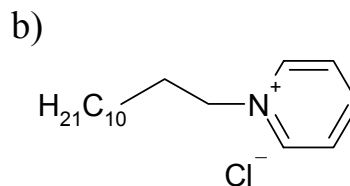
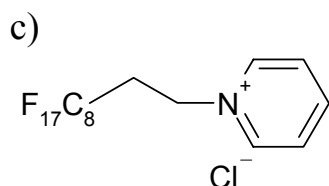
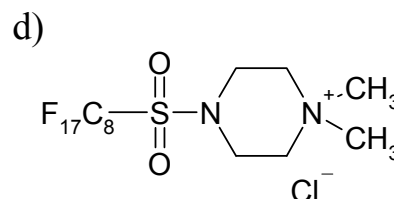
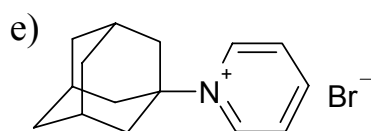
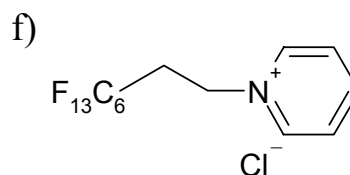
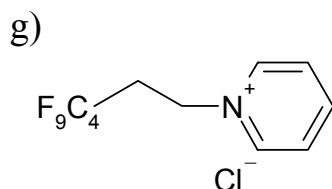
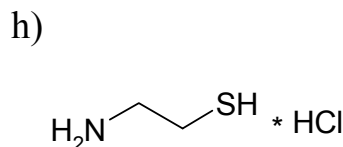

Surf1
Reaktionsprodukt: Gel

Surf2
Reaktionsprodukt: Feststoff

Surf3
Reaktionsprodukt: Feststoff

Surf4
Reaktionsprodukt: Feststoff

Surf5
Reaktionsprodukt: Feststoff

Surf6
Reaktionsprodukt: Feststoff

Surf7
Reaktionsprodukt: Gel

Thio
Reaktionsprodukt: Feststoff

Abbildung 4.41: Zusammenstellung der verwendeten Liganden und der erhaltenen Reaktionsprodukte: a) Dodecyltrimethylammoniumchlorid, b) Dodecylpyridiniumchlorid, c) 1-H, 1-H, 2-H, 2-H-Perfluorodecylpyridiniumchlorid, d) N', N'-dimethyl-N-(perfluorooctanesulfonyl)piperaziniumchlorid, e) 1-(1-Adamantyl)pyridiniumbromid, f) 1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorooctylpyridiniumchlorid, g) 1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorohexylpyridiniumchlorid, h) 2-Aminoethanethiol Hydrochlorid.

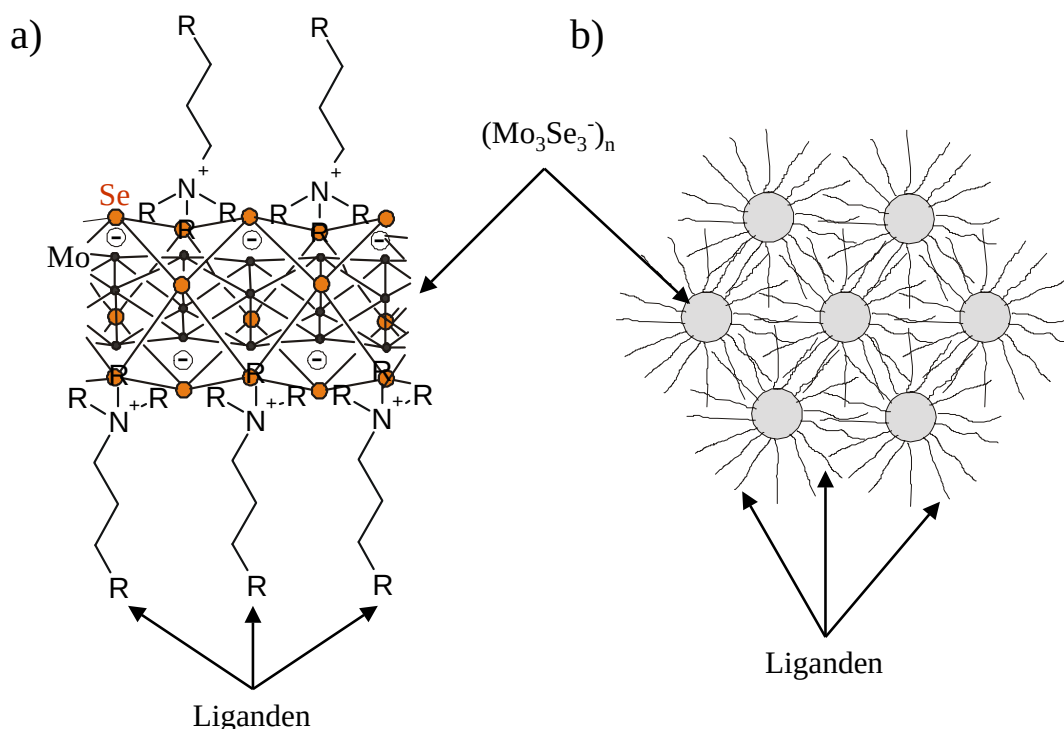


Abbildung 4.42: Modellbild der mit kationischen, organischen Liganden ausgetauschten LiMo_3Se_3 Nanodrähte: a) Seitenansicht eines einzelnen Nanodrahtes. Die Liganden ersetzen die Li-Kationen an der Oberfläche des $(\text{Mo}_3\text{Se}_3)_n$ Nanodrahtes, b) Frontansicht von mehreren $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrähten. Die Nanodrähte weisen aufgrund der Größe der Liganden X im Vergleich zu den Li-Kationen eine größere Separation zwischen den Mo_3Se_3 Ketten auf. Die Separation der Ketten ist abhängig von den verwendeten Liganden.

4.11.1 TEM an ionenausgetauschten $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken

Abbildung 4.43 zeigt TEM-Abbildung der ionenausgetauschten Nanodrahtnetzwerke für die verschiedenen verwendeten Liganden. Im Gegensatz zu den anderen verwendeten Liganden bildet sich mit den Liganden 1 und 7 kein Feststoff sondern ein Gel. TEM-Bilder aufgenommen an $\text{Surf1Mo}_3\text{Se}_3$ (siehe Abbildung 4.43a und b) zeigen ein zweidimensionales Netzwerk aus Nanodrähten. Die zu sehenden Nanodrahtbündel sind über Knotenpunkte, wie schon für LiMo_3Se_3 beobachtet, verbunden. Im Gegensatz zu den Knotenpunkten bei LiMo_3Se_3 sind die hier gezeigten Knotenpunkte bedeutend größer, was auf die größere Separation zwischen den einzelnen Nanodrähten zurückzuführen ist. In der Ausschnittsvergrößerung in Abbildung 4.43b sind die einzelnen Nanodrahtstränge klar zu erkennen.

Die Ausbildung eines zweidimensionalen Netzwerkes lässt darauf schließen, dass es erst auf der Substratoberfläche zur Ausbildung des Netzwerkes kommt. Dieses Verhalten kann über die Struktur der verwendeten Liganden erklärt werden. Surf1 hat als Endgruppe eine Trimethylammonium-Gruppe, die im Vergleich zu den z.B. Pyridinendgruppen sehr voluminös ist. Aufgrund sterischer Effekte findet vermutlich kein vollständiger Austausch statt, so dass die Nano-

drahtoligomere in Lösung bleiben. Surf7 hat ähnlich wie die Liganden Surf3 und 6 eine perfluorierte Alkylkette und eine Pyridin-Endgruppe, die Alkylkette ist jedoch mit nur 6 Kohlenstoffatomen kurz, so dass dies eine Erklärung für das Ausbleiben der Bildung eines Feststoffes sein kann.

Alle weiteren verwendeten Liganden bilden Feststoffe während der Austauschreaktion, die aus der Lösung ausfallen. Aus den TEM-Aufnahmen, besonders Abbildung 4.43e wird ersichtlich, dass sich bei der Ionenaustauschreaktion ein dreidimensionales Netzwerk bildet. In dem Netzwerk finden sich fast ausschliesslich einzelne Nanodrähte mit einem Durchmesser von 0,6 nm. Die Separation zwischen den Nanodrähten in dem Netzwerk steht in direktem Zusammenhang mit den verwendeten Liganden. Für Surf4 wird mit 3 nm der größte Abstand zwischen den Nanodrähten gefunden, was in Abbildung 4.43d zu sehen ist. Das verwendete Thiol hat eine Kettenlänge von nur 2 Kohlenstoffatomen. In den TEM-Aufnahmen (Abbildung 4.43h) kann keine Separation zwischen den einzelnen Nanodrähten beobachtet werden. Auch muss zu diesem Liganden gesagt werden, dass die Ausbildung eines Feststoffs erst nach mehreren Tagen erfolgte. Zuvor stieg die Viskosität der Lösung und die Lösung erschien gelartig.

Die verwendeten Liganden spielen eine entscheidende Rolle für die Reaktionsgeschwindigkeit der Austauschreaktion. Die Reaktion setzt sich aus zwei Teilreaktionen zusammen, auf der einen Seite die Austauschreaktion, die durch die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den negative geladenen Mo_3Se_3 Ketten und den positive geladenen Liganden bestimmt wird, bei der aber auch, wie für Surf1 gezeigt sterische Effekte eine Rolle spielen; zweitens die Koagulationsreaktion bei der die Seitenketten von verschiedenen ausgetauschten Nanodrähten intercallieren und es zum Ausfallen des Nanodrahtnetzwerkes aus der Lösung kommt. Dieser Koagulationsprozess hängt stark mit dem solvophoben Verhalten der Seitenketten der verwendeten Liganden zusammen. Die perfluorierten Seitenketten sind stark solvophob. Die Solvatationsenergie $E_{\text{L/L}}$ zwischen den Seitenketten selbst ist größer als die Solvatationsenergie $E_{\text{L/DMSO}}$ zwischen dem DMSO und den Seitenketten der Liganden, die wiederum kleiner ist als die Solvatationsenergie $E_{\text{DMSO/DMSO}}$ zwischen den Molekülen des Lösungsmittels. Hieraus resultiert die Intercalation der Seitenkette und die Koagulation des Netzwerkes. Im Gegensatz hierzu sind Liganden mit Alkylseitenketten weniger solvophob und der Koagulationsprozess ist verlangsamt. Diese Darstellung wird durch die Tatsache unterstützt, dass die perfluorierten Liganden sich bedeutend langsamer lösen als die Liganden mit Alkylseitenketten.

4.11.2 $R\text{-}t_{\text{ox}}$ Messungen an ionenausgetauschten Nanodrahtnetzwerken

Leitfähigkeitsmessungen an ionenausgetauschten $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken wurden mit der Vierpunkttechnik durchgeführt. Um die Korrosionsstabilität der Netzwerke zu untersuchen, wurden die Messungen unter Luft gemacht und die Proben über einen Zeitraum von mehreren Wochen vermessen. Abbildung 4.44a zeigt die Auftragung des spezifischen Widerstandes ρ gegen die Oxidationszeit t_{ox} für Surf4 Mo_3Se_3 .

Zu Beginn der Messungen hat das unoxidierte Nanodrahtnetzwerk einen spezifischen Widerstand von $5,4 \cdot 10^{-3} \Omega\text{m}$. Im Vergleich zu Li Mo_3Se_3 Nanodrahtfil-

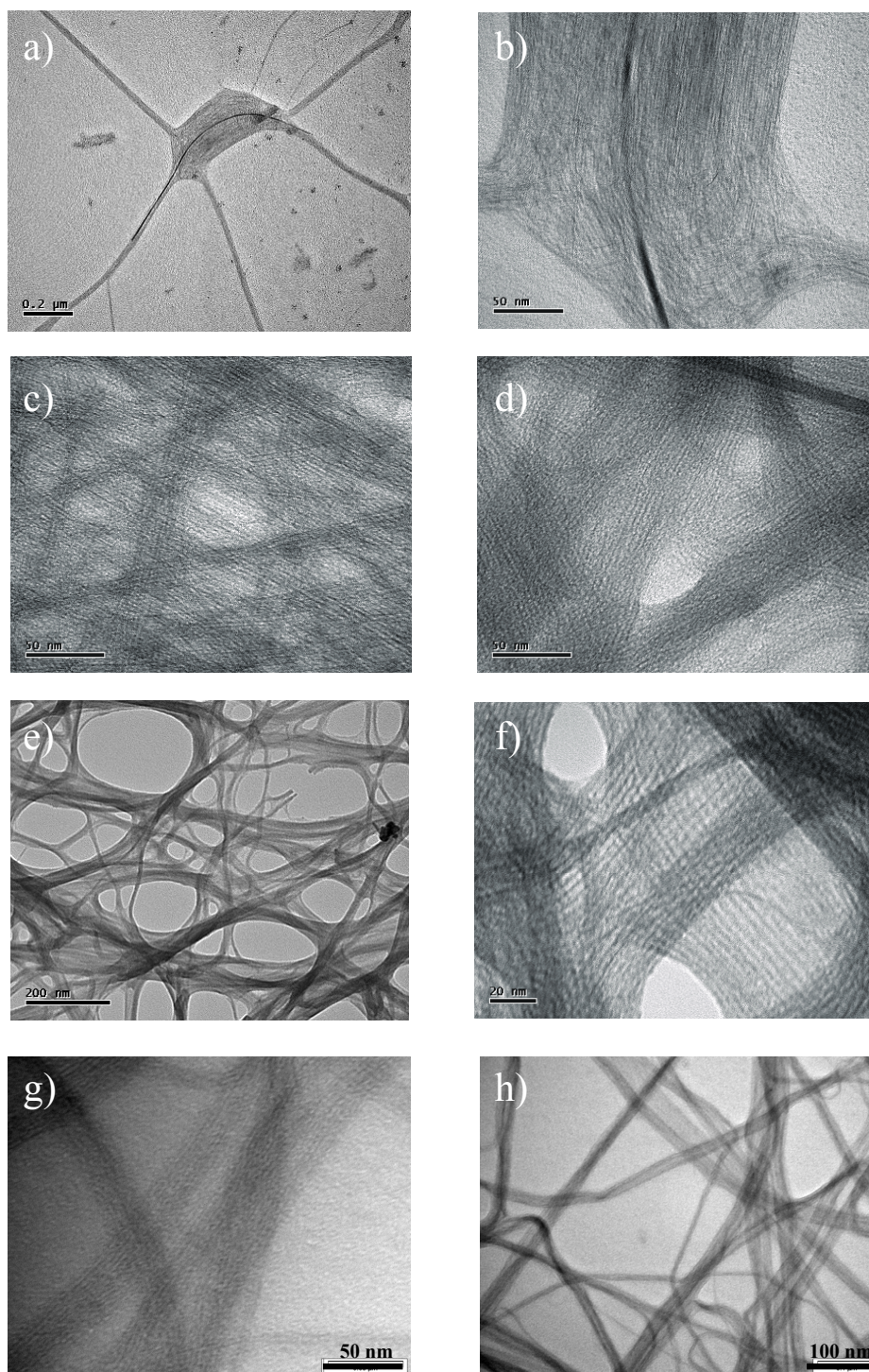


Abbildung 4.43: TEM-Aufnahmen von $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken nach der Ligandenaustauschreaktion. a), b) zeigt die mit Surf1 modifizierten Nanodrähte, c) Surf2, d) Surf3, in e) und f) sind mit Surf4 modifizierte Nanodrahtnetzwerke dargestellt, g) zeigt Nanodrahtnetzwerke bei denen Surf6 für den Austausch verwendet worden ist und h) illustriert mit Thio ausgetauschte Nanodrähte.

men bzw. Nanodrahtbündeln ist der Wert 100 bis 200 mal größer. Bei der Bestimmung des spezifischen Widerstandes der ionenausgetauschten Netzwerke wurden lediglich die äußeren Dimensionen der Probe berücksichtigt. Betrachtet man jedoch die gezeigten TEM-Aufnahmen, kann davon ausgegangen werden, dass höchstens 1% des Volumens der Struktur bzw. des Querschnitts leitfähige Nanodrähte sind, woraus der höhere spezifische Widerstand im Vergleich zu LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln resultiert.

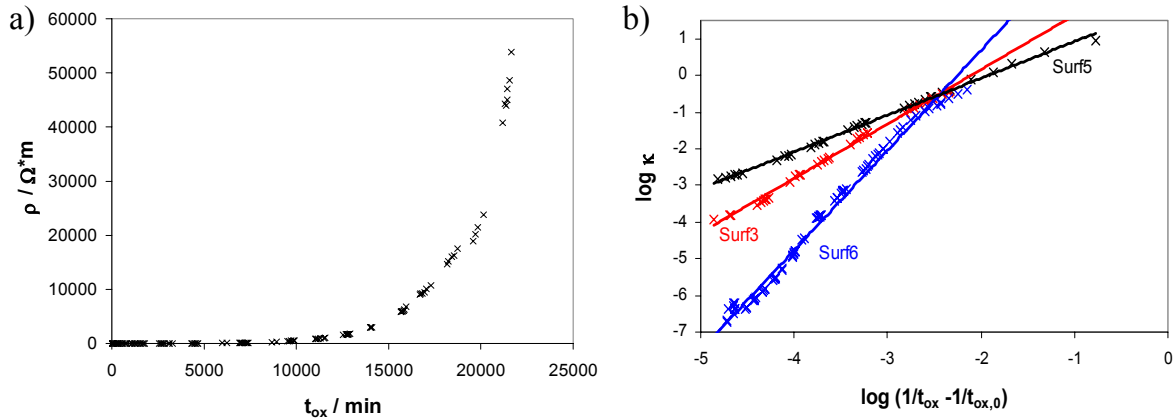


Abbildung 4.44: Leitfähigkeit von ionenausgetauschten $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtfilmen: a) Auftragung des spezifischen Widerstands ρ gegen die Oxidationszeit t_{ox} in Luft, b) Auftragung $\log \kappa$ gegen $\log(1/t_{\text{ox}} - 1/t_{\text{ox},0})$ zur Ermittlung der Korrosionsstabilität über den Percolationspunkt.

Der spezifische Widerstand ρ steigt zu Beginn der Messung linear an. Nach einer Oxidationszeit von 5000 min und einem spezifischen Widerstand von $30 \Omega \cdot \text{m}$, wird ein exponentieller Anstieg beobachtet. Nach 15000 min ist der spezifische Widerstand auf $5500 \Omega \cdot \text{m}$ und nach 22000 min auf $160000 \Omega \cdot \text{m}$ angestiegen. Dieses Verhalten kann dadurch erklärt werden, dass die Leitung in den ionenausgetauschten Nanodrahtnetzwerken über einen Percolationsmechanismus abläuft. In dem Netzwerk gibt es zahlreiche Leitungskanäle. Die Leitungskanäle in den Netzwerken sind einzelne Mo_3Se_3 Ketten mit einem Durchmesser von 0,6 nm. Ein Ausfall einiger dieser Kanäle aufgrund von Oxidation zu Beginn des Oxidationsprozesses hat keinen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit der gesamten Struktur, da andere Kanäle die Leitung übernehmen. Im Laufe fortschreitender Oxidation kommt es zur Oxidation von immer mehr Nanodrähten, was dazu führt, dass immer mehr Leitungskanäle ausfallen und der Widerstand stark ansteigt. Mit abnehmender Anzahl von Leitungsbahnen in der Struktur kommt es zu einem Anstieg der Stromdichte in den verbleibenden Leitungsbahnen, was in einem weiteren Ausfall dieser resultieren kann. Zu einem bestimmten Zeitpunkt, dem Percolationspunkt, existiert nur noch ein einzelner durchgehender Leitungs kanal in der Struktur. Kommt es zu einem Ausfall dieses Kanals, ist die Verbindung als komplett oxidiert zu betrachten. Der Percolationspunkt soll im folgenden als Korrosionsstabilität $t_{\text{ox},0}$ der Verbindung bezeichnet werden.

Der Percolationspunkt bzw. die Korrosionsstabilität kann aus der Auftragung des Logarithmus der Leitfähigkeit $\log \kappa$ gegen $\log(1/t_{\text{ox}} - 1/t_{\text{ox},0})$ ermittelt werden. Die Auftragung mit dem $t_{\text{ox},0}$, die die Gerade mit der geringsten Standardabweichung liefert, ist die Korrosionsstabilität. In Abbildung 4.44b ist diese Auftragung für $\text{Surf5Mo}_3\text{Se}_3$ dargestellt. Die Korrosionsstabilität $t_{\text{ox},0}$ beträgt 7000 min.

Tabelle 4.4: Korrosionsstabilität der verschiedenen ionenausgetauschten $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke

Ligand X	Bezeichnung	Korrosionsstabilität / min
Dodecyltrimethylammoniumchlorid	Surf1	keine Angabe
Dodecylpyridiniumchlorid	Surf2	keine Angabe
1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorodecylpyridiniumchlorid	Surf3	8500
N', N' - dimethyl - N - (perfluorooctansulfonyl)-piperaziniumchlorid	Surf4	24350
1-(1-Adamantyl)pyridiniumbromid	Surf5	7000
1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorooctylpyridiniumchlorid	Surf6	25000
1-H, 1-H, 2-H, 2-H - Perfluorohexylpyridiniumchlorid	Surf7	8600
2-Aminoethanthiol Hydrochlorid	Thio	8950

Tabelle 4.11.2 fasst die Korrosionsstabilität der verschiedenen ionenstabilisierten Nanodrahtnetzwerke zusammen.

Die Größe des Liganden hat einen Einfluss auf die Korrosionsstabilität. Voluminöse Seitenketten wie zum Beispiel bei Surf5 verhindern ein dichtes Packen der Ketten. Hierdurch wird der oxidative Angriff der Ketten erleichtert und es erfolgt eine schnellere Korrosion des Nanodrahtnetzwerkes. Die Korrosionsstabilität für Surf5 beträgt 7000 min. Netzwerke mit Liganden aus langen, geraden Alkylketten hingegen zeigen höhere Korrosionsstabilität, was auf die bessere Packung der Ketten zurückzuführen ist, so dass die Nanodrähte im Zentrum gut vor einem oxidativen Angriff geschützt sind. Die Korrosionsstabilität von Surf4 und Surf6 liegt bei über 24000 min. Eine Ausnahme bildet hier Surf3, für den eine ungewöhnlich niedrige Korrosionsstabilität gefunden wird. Eine genaue Erklärung kann an dieser Stelle nicht gegeben werden.

Die Steigung der Geraden in den $\log \kappa$ gegen $\log(1/t_{\text{ox}} - 1/t_{\text{ox},0})$ Auftragungen ist ein Maß für die Konnektivität in dem Percolationsnetzwerk. Abbildung 4.45 zeigt eine Auftragung des Exponenten gegen die Korrosionsstabilität. Es werden zwei Gruppen von Netzwerken gefunden. Netzwerke mit einem Exponenten zwischen 0,7 und 1,5, was auf ein zweidimensionales Percolationsnetzwerk hindeutet, und Netzwerke mit einem Exponenten im Bereich von 1,7 bis 2,5, was auf dreidimensionale Percolationsnetzwerke hindeutet. Die Netzwerke mit einer dreidimensionalen Struktur zeigen eine höhere Korrosionsstabilität als die zweidimensionalen Netzwerke. Diese Beobachtung kann zum einen auf eine bessere Abschirmung der Nanodrähte aufgrund dichter Packung zurückgeführt wer-

den. Für zweidimensionale Netzwerke muss aber auch berücksichtigt werden, dass es weniger Ausweichkanäle in dem Netzwerk gibt, da die Konnektivität zwischen den einzelnen Nanodrähten geringer ist, so dass das Versagen von weniger Leitungsbahnen einen größeren Effekt auf die gesamte Leitfähigkeit des Netzwerkes hat. Desweiteren muss berücksichtigt werden, dass das auf die Elektroden abgeschiedene Netzwerk aus verschiedenen Schichten zweidimensionaler Netzwerke bestehen kann und kommt es zum Ausfall einer der unteren Schichten, so werden alle darüberliegenden Schichten von der Leitung ausgeschlossen, da die Leitung nur zweidimensional erfolgt.

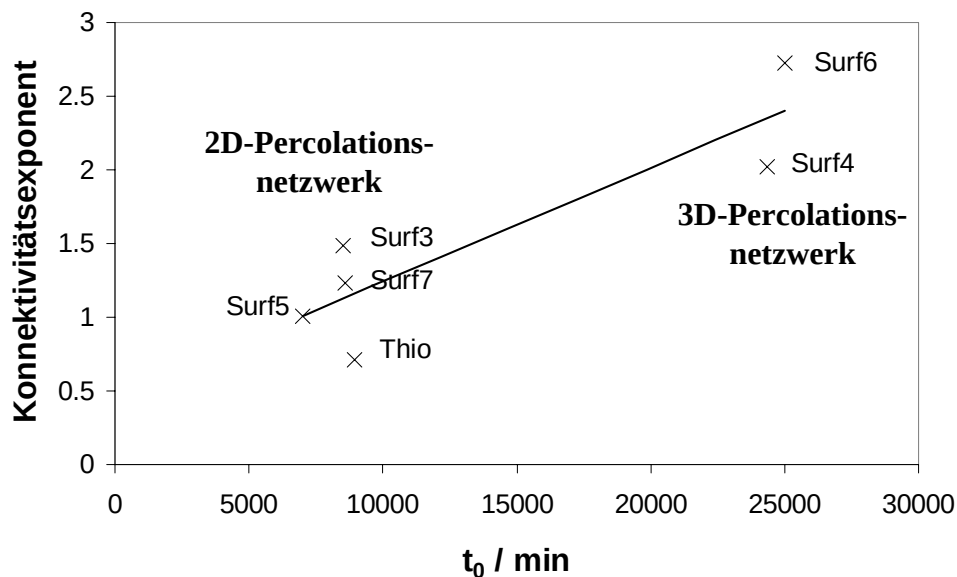


Abbildung 4.45: Auftragung des Konnektivitäts-Exponenten gegen die Korrosionsstabilität.

4.11.3 R-T Messungen an $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der ionenausgetauschten $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke wurden Vierpunktmessungen in einem Temperaturbereich zwischen 10 und 300 K durchgeführt.

Abbildung 4.46 zeigt eine halblogarithmische Auftragung des spezifischen Widerstandes gegen die Temperatur für alle vermessenen Nanodrahtnetzwerke. In der Legende sind lediglich die Ligandenbezeichnungen X gegeben, es handelt sich jedoch immer um das Nanodrahtnetzwerk $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$. Im Gegensatz zu LiMo_3Se_3 Nanodrahtfilmen, die in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 80 K metallisches Verhalten zeigen, steigt der spezifische Widerstand bei den ionenausgetauschten Netzwerken mit sinkender Temperatur an, was auf halbleitendes Verhalten hindeutet. In dem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und ca. 80 bis 100 K ist ein fast linearer Anstieg zu beobachten. Bei Temperaturen unterhalb 80 bis 100 K wird ein ähnliches Verhalten wie für LiMo_3Se_3 beobachtet, der Widerstand steigt mit fallender Temperatur stark an. Zum Beispiel hat Surf5 Mo_3Se_3 bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand ρ von $0,3 \, \Omega \cdot \text{m}$. Bei einer Temperatur von 100 K ist der spezifische Widerstand auf $1,5 \, \Omega \cdot \text{m}$ angestiegen und bei der Endtemperatur von 12 K liegt der spezifische Widerstand bei $2380 \, \Omega \cdot \text{m}$.

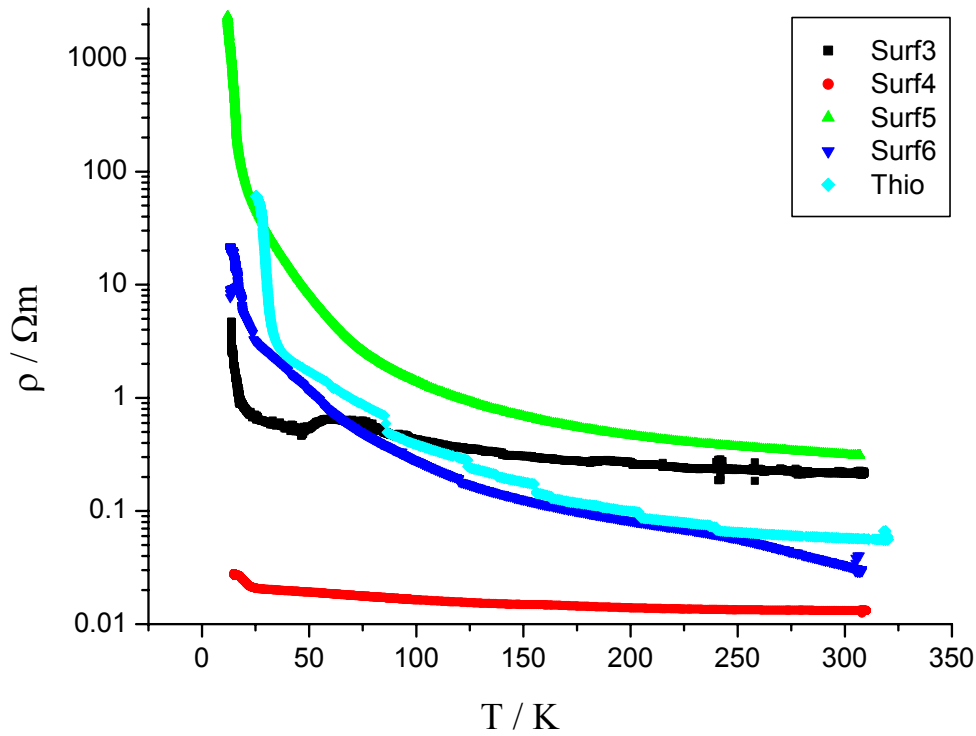


Abbildung 4.46: Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von ionenausgetauschten $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken. Halblogarithmische Auftragung des spezifischen Widerstands ρ gegen Temperatur für die verschiedenen verwendeten Liganden X.

Das Leitfähigkeitsverhalten der $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke wird durch zwei temperaturabhängige Phänomene bestimmt. Bei hohen Temperaturen (80 bis 300 K) sind die Mo_3Se_3 Ketten in dem Nanodrahtnetzwerk metallische Leiter. Da die Ketten jedoch nicht unendlich lang sind, muss ein Elektronentransport zwischen den Ketten erfolgen, so dass das Leitfähigkeitsverhalten der Netzwerke durch den Elektronentransport zwischen den einzelnen leitenden Ketten bestimmt wird, was in Abbildung 4.47 schematisch dargestellt ist. Zwischen den leitenden Mo_3Se_3 Ketten in dem $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Netzwerk, gibt es, aufgrund der Separation der einzelnen Mo_3Se_3 Ketten bedingt durch die Liganden eine Energiebarriere. Diese Barriere kann von den Elektronen durch einen Hüpf-(Hopping-)Mechanismus überwunden werden. Für den Übergang von einer zur anderen Kette benötigen die Elektronen eine Aktivierungsenergie E_a . Die Leitung in dem Netzwerk erfolgt durch aktivierte Percolation.

Die Aktivierungsenergie kann wie in Abschnitt 4.7.4 dargestellt aus der Auftragung $\log \kappa$ gegen $1/T$ ermittelt werden (siehe Abbildung 4.48 Bereich 1). Die Aktivierungsenergie E_a für Surf5 Mo_3Se_3 beträgt:

$$E_{a1} = 38 \text{ meV}$$

In Tabelle 4.5 sind die Aktivierungsenergien für alle vermessenen Liganden zusammengestellt. Die Aktivierungsenergien nehmen in der Reihenfolge Surf3 < Surf4 < Surf5 < Surf6 < Thio zu, was überraschend ist, da der Ligand Thio die kürzeste Kettenlänge aufweist. Surf5 zeigt mit 38 meV eine höhere Aktivierungsenergie als die Liganden mit den beiden längsten Seitenketten Surf3 und

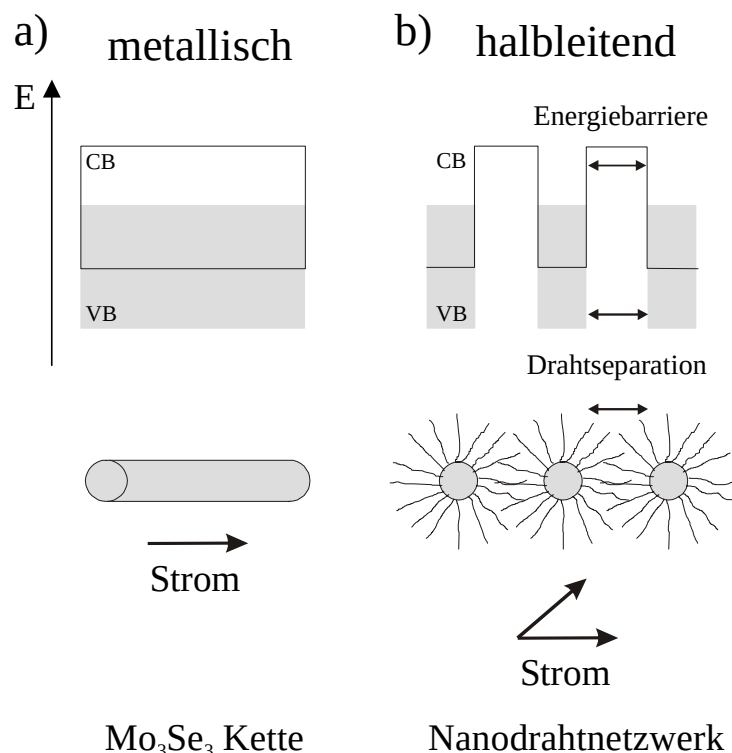


Abbildung 4.47: Modell zur Erklärung der Leitung in $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken im Temperaturbereich zwischen 80 und 300 K. a) LiMo_3Se_3 Nanodrähte bzw. Mo_3Se_3 Ketten - die Leitung erfolgt entlang des metallischen Drahtes/entlang der metallischen Kette. b) $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerk - die Leitung erfolgt entlang der metallischen Mo_3Se_3 Ketten wie in a), da diese Ketten jedoch nicht unendlich lang sind, erfolgt ebenfalls eine Leitung zwischen den Ketten. Die Leitung zwischen den Ketten wird durch den Abstand zwischen den einzelnen Ketten bestimmt und erfolgt über einen Hüpffmechanismus. Die Aktivierungsenergie E_a hängt von dem Abstand der Ketten in dem Netzwerk und deren Ordnung ab.

Surf4, was aber auf die Tatsache zurückgeführt werden kann, dass die Adamatyl-Seitengruppe sehr voluminös ist und es dadurch zu einer schlechten Packung der Strukturen kommt. Des Weiteren muss hier angemerkt werden, dass sich die Proben während des Einbaus in den Cryostaten für einige Minuten unter Luft befinden, so dass es zu einer beginnenden Oxidation der Strukturen kommen kann. Da bis jetzt die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerken in Abhängigkeit von der Luftexposition nicht hinreichend untersucht worden ist, kann an dieser Stelle keine genaue Einschätzung dieses Einflusses gegeben werden.

Bei Temperaturen unterhalb 80 bis 100 K steigt der spezifische Widerstand stark an. Ein ähnliches Verhalten wurde bereits für LiMo_3Se_3 beobachtet und ist auf eine Peierlsstörung in dem Material zurückzuführen. Die Peierlstemperatur T_P für LiMo_3Se_3 beträgt 81,1 K. Hieraus kann geschlossen werden, dass in dem Temperaturbereich unterhalb der Peierlstemperatur für LiMo_3Se_3 die Leitung in den ionenausgetauschten Nanodrahtnetzwerken nicht mehr nur durch den Ladungsträgertransport zwischen den einzelnen Mo_3Se_3 Ketten bestimmt wird, sondern auch durch die Ketten selbst. Bedingt durch die Peierlsstörung

kommt es zu einer Gitterstörung in dem Material, die in der Bildung einer Bandlücke resultiert, so dass die Mo_3Se_3 Ketten nicht mehr metallischen sondern halb-leitenden Charakter haben.

Die Peierlstemperatur T_P für $\text{Surf5Mo}_3\text{Se}_3$ beträgt 93 K. Dieser Wert ist höher als der bei LiMo_3Se_3 gefundene. Es muss hier jedoch angemerkt werden, dass die Umwandlungstemperatur nicht nur von den Mo_3Se_3 Ketten bestimmt wird, sondern dass man das gesamte System $\text{Surf5Mo}_3\text{Se}_3$ betrachten muss.

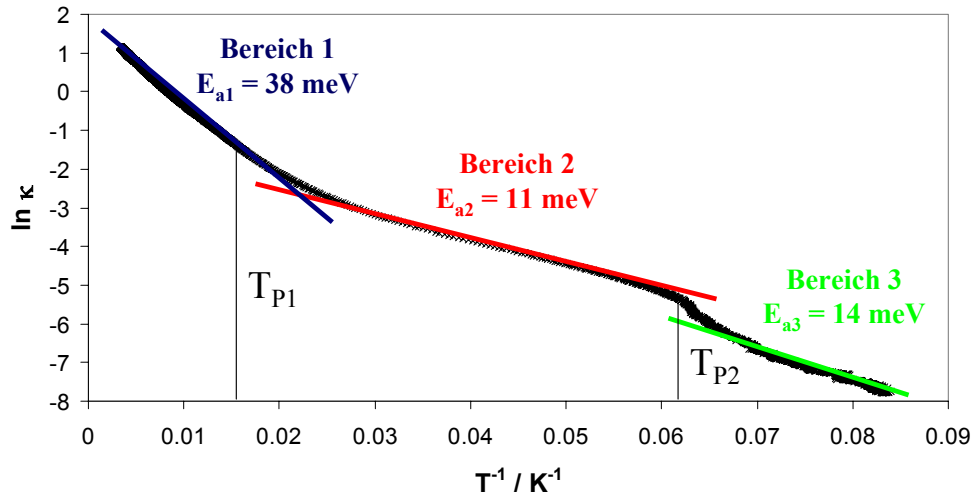


Abbildung 4.48: Auftragung von $\log \kappa$ gegen $1/T$ für $\text{Surf5Mo}_3\text{Se}_3$. Eingezeichnet sind die beiden Umwandlungstemperaturen T_{P1} und T_{P2} , die die Bereiche 1 bis 3 voneinander trennen. Über die Steigung der Geraden in den Bereichen 1, 2 und 3 wurden die Aktivierungsenergien E_{a1-3} bestimmt.

Aus der Auftragung $\log \kappa$ gegen $1/T$ kann die Aktivierungsenergie für diesen Temperaturbereich berechnet werden. Für $\text{Surf5Mo}_3\text{Se}_3$ ergibt sich eine Aktivierungsenergie in Bereich 2 in Abbildung 4.48 von

$$E_{a2} = 11 \text{ meV.}$$

Genau wie für LiMo_3Se_3 wird in der Auftragung in Abbildung 4.48 noch ein dritter linearer Bereich gefunden. Dieser Bereich zeigt eine höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zu Bereich 2. Die Aktivierungsenergie beträgt

$$E_{a3} = 14 \text{ meV.}$$

Wie schon bei LiMo_3Se_3 angesprochen kann dieser Bereich entweder auf eine weitere Phasenumwandlung oder auf eine Vergrößerung der Gitterstörung der ersten Phasenumwandlung zurückgeführt werden. Der beobachtete Effekt tritt bei einer Temperatur von 15,8 K bei $\text{Surf5Mo}_3\text{Se}_3$ auf. Im Vergleich dazu wird dieser Effekt bei LiMo_3Se_3 bei einer Temperatur von 18,5 K gefunden. Die gefundenen Aktivierungsenergien in den Bereichen 2 und 3 sind bedeutend kleiner als die in Bereich 1 gefundene, die auf den Ladungstransport zwischen den einzelnen Ketten zurückzuführen ist. Wie schon für LiMo_3Se_3 angemerkt, besteht die Möglichkeit, dass die Aktivierungsenergie im Bereich der Peierlsstörung nicht über die verwendete Gleichung für Halbleiter bestimmt werden kann. Eine genaue Erklärung kann an dieser Stelle jedoch nicht gegeben werden.

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der Umwandlungstemperaturen und Aktivierungsenergien für $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke

Ligand X	T_{P1} / K	T_{P2} / K	E_{a1} / meV	E_{a2} / meV	E_{a3} / meV
Surf3	74	17,3	18	13	17,6
Surf4	88	22,6	29	0,6	3
Surf5	93	15,8	38	11	14
Surf5	88	18,9	42	7,2	8,5
Thio	83	34	52	13	90

Die Umwandlungstemperaturen und Aktivierungsenergien für alle vermessenen $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Abbildung 4.49 zeigt die R-T Kurve für Surf6 Mo_3Se_3 . Eingezeichnet in das Diagramm sind auch I-U Kennlinien, aufgenommen bei verschiedenen Temperaturen, die mit der R-T Kurve korrespondieren.

Die I-U Kennlinie aufgenommen bei einer Temperatur von 13 K zeigt eine Bandlücke mit einer Breite von 215 mV und zeigt starke Asymmetrie. Die Bandlücke ist zu positiven Potentialen verschoben, was auf das Offset des Meßsystems zurückzuführen ist. Bei Temperaturen oberhalb der zweiten Umwandlungstemperatur, was in Abbildung 4.49 durch die I-U Kennlinien, aufgenommen bei 30 und 40 K, abgedeckt ist, ist ein Schließen der Bandlücke zu beobachten. Die eigentliche Breite des Bandlückenbereichs verändert sich dabei jedoch nicht, aber es wird eine von Null verschiedene Abhängigkeit des Stroms von der Spannung gefunden. Mit steigender Temperatur steigt auch die Steigung der I-U Kennlinie in diesem Bereich an.

Das Verhalten der I-U Kennlinie in dem Potentialbereich zwischen -0,05 und 0,3 V kann dadurch erklärt werden, dass die CDW in diesem Potentialbereich fixiert ist. Bei Potentialen außerhalb dieses Potentialbereichs kommt es zu einem Gleiten der CDW in dem Material, was zu einem geringeren Widerstand und damit zu einem zusätzlichen Strom I_{CDW} , wie in das Diagramm für $T = 30$ K eingezeichnet, führt. Dieses Verhalten ist in Abbildung 4.50 schematisch erörtert.

Bei Temperaturen oberhalb der ersten Phasenumwandlungstemperatur, in Abbildung 4.49 durch die I-U Kennlinie, aufgenommen bei 100 K, dargestellt, zeigen die I-U Kennlinien ohmsches Verhalten. Die Leitung wird lediglich durch die Barriere zwischen den einzelnen leitenden Mo_3Se_3 Ketten bestimmt.

Ionenausgetauschte $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke sind ähnlich wie LiMo_3Se_3 Nanodrähte Leiter. Im Gegensatz zu LiMo_3Se_3 Nanodrähten, die metallische Leiter in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 300 K darstellen, zeigen die $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke in diesem Temperaturbereich halbleitendes Verhalten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass zwar die leitenden Kanäle in der Struktur metallisch sind, da sie jedoch nicht unendlich lang sind, muss es zu einem Ladungsträgertransport zwischen diesen Mo_3Se_3 Ketten kommen. Dieser Ladungstransport ist aktiviert und die Aktivierungsenergie hängt von der Separation der Nanodrähte in den Netzwerken ab, was wiederum von den verwendeten Liganden abhängt. Zu tiefen Temperaturen hin zeigen die leitenden Ketten in den Netzwerken ähnlich wie bei LiMo_3Se_3 beobachtet eine Phasenumwandlung, die Peierlsstörung. Hierdurch kommt es zur Ausbildung

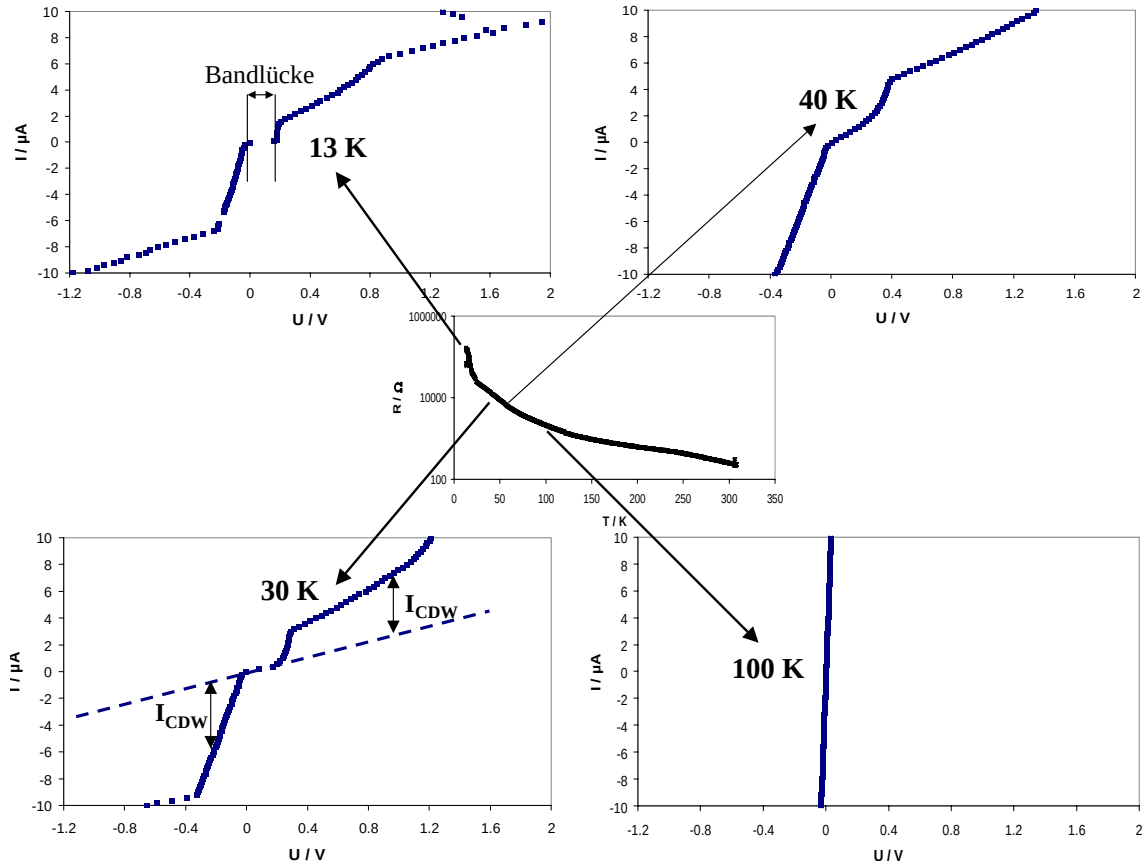


Abbildung 4.49: Temperaturabhängigkeit der I-U Kennlinien aufgenommen auf $\text{Surf6Mo}_3\text{Se}_3$. Im Zentrum der Abbildung ist die R-T Kennlinie für $\text{Surf6Mo}_3\text{Se}_3$ gegeben. Die I-U Kennlinie links oben wurde bei einer Temperatur von 13 K aufgenommen. Sie zeigt eine Bandlücke mit einer Breite von 215 meV. Links unten ist eine I-U Kennlinie, aufgenommen bei 30 K, das bedeutet in Temperaturbereich 2 dargestellt. Die Bandlücke beginnt sich zu schließen. In einem Potentialbereich zwischen -0,05 und 0,3 wird eine endliche Steigung der I-U Kennlinie beobachtet. Die CDW ist in diesem Bereich fixiert. Außerhalb dieses Potentialbereichs ist die CDW nicht mehr fixiert und beginnt durch den Kristall zu gleiten und ein zusätzlicher Strom I_{CDW} fließt. Zu höheren Temperaturen hin schließt sich die Bandlücke immer mehr und bei Temperaturen höher als die Peierlstemperatur T_{P1} zeigen die I-U Kennlinien ohmsches Verhalten, was in der I-U Kennlinie rechts unten, aufgenommen bei 100 K, dargestellt ist.

einer Bandlücke und die Leitung in den Netzwerken ist nicht mehr nur durch die Barriere zwischen den Drähten, sondern auch von den Drähten selbst abhängig. Genau wie für LiMo_3Se_3 werden zwei Umwandlungstemperaturen gefunden, die Umwandlungstemperaturen variieren mit den verwendeten Liganden, aber es kann kein Trend ermittelt werden. In diesem Temperaturbereich kann das Material nicht als einfacher Halbleiter betrachtet werden, was sich dadurch zeigt, dass die berechneten Aktivierungsenergien zu niedrig bestimmt werden. Die Strukturen sind CDW Leiter.

Eine der Hauptanwendungen der ionenausgetauschten Nanodrahtnetzwerke sollte die Stabilisierung der Mo_3Se_3 Ketten gegen Korrosionseinflüsse sein. Die ausgetauschten Strukturen unterliegen jedoch ebenfalls einer Korrosion und ähnlich wie für LiMo_3Se_3 Nanodrähte verlieren sie ihre Leitfähigkeit. Die Korrosionsstabilität wird allerdings von den verwendeten Liganden bestimmt und lange, perfluorierte Seitenketten an den Liganden geben die höchste Korrosionsstabilität, da es zu einer guten Abschirmung der leitenden Mo_3Se_3 Ketten kommt. Die Leitung in diesen Netzwerken verläuft über einen Percolationsmechanismus und neben der Korrosionsstabilität wird auch die Konnektivität in dem Netzwerk durch die verwendeten Liganden bestimmt. Einige Liganden liefern ein zweidimensionales, andere ein dreidimensionales Percolationsnetzwerk.

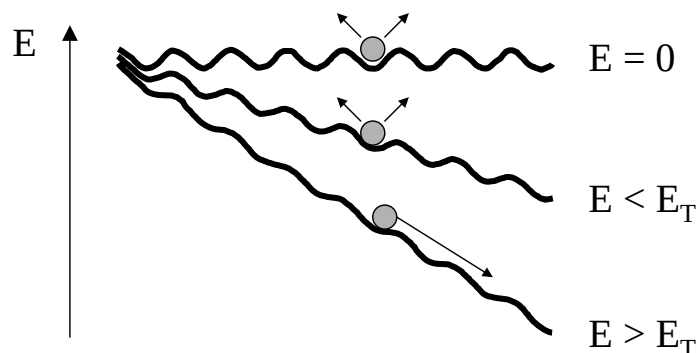


Abbildung 4.50: Schematische Darstellung des Einzelteilchen Modells für die CDW Leitung. Die CDW ist als Ball dargestellt, der mit einer Frequenz ω_0 in einem periodischen Potential osziliert. Wird ein elektrisches Feld angelegt, verkippt sich das periodische Potential. Wird ein elektrisches Feld größer als der Schwellenwert E_T angelegt, kann die CDW aus dem Potentialminimum herausgelangen und beginnt entlang der Potentialfläche zu gleiten. Die CDW ist nicht mehr fixiert und es fließt ein Strom.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Die elektrischen, elektrochemischen und mechanischen Eigenschaften von ein-dimensionalen, leitfähigen Strukturen wurden am Beispiel von LiMo_3Se_3 Nanodrähten untersucht. Für die Abscheidung dieser Nanodrähte aus Lösung wurde ein Wachstumsmodell entwickelt. Desweiteren wurde der Einfluss einer chemischen Modifikation der LiMo_3Se_3 Nanodrähte durch Ionenaustausch des Li-Kations gegen verschiedene positiv geladene organische Liganden X^+ in Bezug auf die Korrosionsstabilität und die elektrischen Eigenschaften betrachtet.

LiMo_3Se_3 bildet quasi-eindimensionale Kristalle. Ein einzelner Nanodraht in den Kristallen hat einen Durchmesser von 0,6 nm. Die Kristalle lösen sich in polaren Lösemitteln wie DMSO. Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen zeigen, dass die Kristalle in Lösung in Nanodrahtoligomere mit einer Länge zwischen 150 und 400 nm zerfallen. Über Leitfähigkeitsmessungen in Lösung konnte nachgewiesen werden, dass die Nanodrahtoligomere in wässrigen Lösungen als einzelne Nanodrähte vorliegen und vollkommen dissoziiert sind. In wässrigen Lösungen berechnet sich der Bjerrumabstand zu 0,358 nm, so dass das Vorhandensein von Ionenassoziaten ausgeschlossen werden kann. In DMSO Lösungen liegen die Oligomere als Bündel von wenigen einzelnen Nanodrähten mit einem Durchmesser von 1,5 nm vor. Leitfähigkeitsmessungen an DMSO Lösungen zeigen, dass nur 50% der Li-Kationen dissoziiert sind und der Bjerrumabstand berechnet sich zu 0,6 nm, so dass die Ausbildung von Ionenassoziaten in DMSO Lösungen wahrscheinlicher ist als in wässrigen Lösungen.

Bei der Abscheidung der Nanodrähte aus Lösung bilden sich verschiedene Strukturen von einzelnen Nanodrähten über Nanodrahtbündel bis hin zu Nanodrahtnetzwerken auf den Substratoberflächen aus. Die beobachteten Bündel haben Höhen von 10 nm bis hin zu 150 nm und Längen von bis zu 40 μm . SEM- und TEM-Querschnittsanalysen zeigen, dass die Bündel halbkreisförmig sind, mit einer ebenen Kontaktfläche zum Substrat. Die erhaltenen Nanodrahtnetzwerke haben eine sehr gleichmäßige Höhenverteilung zwischen 3 und 5 nm. Die Netzwerke befinden sich in einer Ebene, sind perfekt zweidimensional und erstrecken sich über die gesamte Substratoberfläche. Die Formation der Netzwerke und Bündel hängt stark von den verwendeten Substraten und Abscheidungsbedingungen (Verdampfen des Lösungsmittels und Konzentration der Ausgangslösung) ab, da die beobachteten Strukturen aus den in Lösung befindlichen Nanodrahtoligomeren gebildet werden. Das Wachstum kann durch AFM Messungen an Proben, bei denen der Wachstumsprozess abgebrochen worden ist, beobachtet werden. Der

Mechanismus der Polymerisation der Oligomere ist jedoch noch nicht vollständig geklärt.

Die elektrischen Eigenschaften von LiMo_3Se_3 Nanodrahtbündeln und -filmen wurden durch STS und Vierpunktmessungen untersucht. STS Messungen an LiMo_3Se_3 Nanodrähten in einem Temperaturbereich von 85 K bis 300 K zeigen in einem Potentialbereich von -0,5 V bis 0,5 V ohmsches Verhalten. Außerhalb dieses Potentialbereichs ist das Tunneln begünstigt und die Spektren verlaufen nicht mehr linear. Basierend auf den STS Messungen wurde gezeigt, dass LiMo_3Se_3 Nanodrähte in dem untersuchten Temperaturbereich metallisch sind. STS Messungen liefern nur Informationen zu den lokalen elektronischen Eigenschaften der Nanodrähte. Mittels Vierpunktmessungen wurde die Leitfähigkeit entlang der Nanodrähte untersucht. Bei Raumtemperatur zeigen LiMo_3Se_3 Nanodrähte ohmsches Verhalten in den I-U Kurven und haben einen spezifischen Widerstand von 1 bis $3 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{m}$. Unter Luftexposition korrodieren die Nanodrähte und der spezifische Widerstand steigt aufgrund des reduzierten aktiven Querschnitts der Nanodrähte. Die Geschwindigkeitskonstante der Oxidation ist $k_{\text{ox}} = 0,0011 \text{ h}^{-1}$ und die Halbwertszeit berechnet sich zu $t_{1/2} = 273 \text{ h}$.

Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen wurden an dünnen Schichten von LiMo_3Se_3 in einem Temperaturbereich von 10 bis 300 K durchgeführt. Bis zu einer Temperatur von 81 K sind die Nanodrahtschichten metallisch. Unterhalb dieser Temperatur zeigen die Nanodrähte halbleitendes Verhalten. Dieses Verhalten kann auf eine Phasenumwandlung, die sogenannte Peierlsstörung, zurückgeführt werden. Bei einer Temperatur von 18,5 K findet eine zweite Phasenumwandlung statt. LiMo_3Se_3 ist ein CDW Leiter.

Die Oxidation von LiMo_3Se_3 Nanodrähten wurde durch elektrochemische und XPS Messungen näher betrachtet. In organischen, wasser- und sauerstofffreien Elektrolytlösungen wird ein teilweise reversibler Redoxprozess mit einem Gleichgewichtspotential von 0,41 V gegen SHE beobachtet, der zu einer langsamen oxidativen Zerstörung der Verbindung führt. In wässrigen, sauerstoffhaltigen Elektrolyten kommt es zu einer irreversiblen oxidativen Zerstörung des Materials bei einem vergleichbaren Potential. Es wird keine Reduktion des Materials beobachtet. Während des Oxidationsprozesses werden die Mo_3Se_3 Ketten zu Se und MoO_3 oxidiert, wie XPS Messungen zeigen.

Mittels elektrochemischer Abscheidung von Ag und Cu ist es möglich LiMo_3Se_3 Nanodrähten zu metallisieren, ohne dass es zu einer Oxidation der Nanodrähte kommt. Auf Au Elektrodenarrays abgeschiedene LiMo_3Se_3 Nanodrähte konnten so fixiert und kontaktiert werden. Während der Metallisierung kommt es jedoch auch zu einem Aufwachsen von Metall-Clustern auf dem Nanodraht. Der Einfluss dieser Cluster auf die elektrischen und mechanischen Eigenschaften ist zur Zeit noch nicht geklärt.

Messungen zu den mechanischen Eigenschaften wurden durch AFM Manipulationen, mit bislang nicht berichteter Genauigkeit, an den Nanodrähten durchgeführt. Um Substrat-Nanodrahtwechselwirkungen auszuschalten wurden die Messungen an Nanodrähten durchgeführt, die über Furchen im verwendeten Substrat abgeschieden wurden. Um eine definierte Geometrie in dem Biegeex-

periment zu haben, wurden die Nanodrähte direkt an den Furchenkanten mit Pt-Linien fixiert. Die Manipulation des Nanodrahtes mit der AFM-Spitze findet im Zentrum der Struktur statt und es wurden sowohl die elastischen als auch die plastischen Eigenschaften bis hin zum Brechen der Nanodrähte untersucht.

LiMo_3Se_3 Nanodrähte zeigen ein sehr hohes E-Modul, das mit dem von Kohlenstoffnanoröhren vergleichbar ist. Für Nanodrahtbündel mit einem Durchmesser von 60 nm wird ein E-Modul von 1,22 TPa gefunden. Da es sich bei den vermessenen Nanodrähten um Bündel handelt, treten bei Biegemessungen neben Zug- und Druckspannungen auch Scherspannungen auf. Das für die Nanodrähte angegebene E-Modul ist das reduzierte E-Modul unter Vernachlässigung von Scherspannungen. Das reduzierte E-Modul zeigt die Abhängigkeit von den auftretenden Scherspannungen durch seine Radiusabhängigkeit. Das reduzierte E-Modul nimmt zu kleineren Nanodrahtdurchmessern exponentiell zu.

Die Biegestärke der Nanodrahtbündel zeigt ebenfalls eine Radiusabhängigkeit. Zu kleineren Durchmessern steigt die Biegestärke stark an, was auf die geringe Anzahl von Defekten in der Struktur zurückzuführen ist. Bei sehr kleinen Radien und für einzelne Nanodrähte sollte die Biegestärke den theoretisch maximal möglichen Wert von $E/10$ erreichen.

Ionenausgetauschte $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke sind ähnlich wie LiMo_3Se_3 Nanodrähte Leiter. Im Gegensatz zu LiMo_3Se_3 Nanodrähten, die metallische Leiter in einem Temperaturbereich zwischen 80 und 300 K darstellen, zeigen die $\text{X}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$ Nanodrahtnetzwerke in diesem Temperaturbereich halbleitendes Verhalten. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass zwar die leitenden Kanäle in der Struktur metallisch sind, aber nicht durch die gesamte Struktur verlaufen, so dass es zu einem Ladungsträgertransport zwischen den leitenden Mo_3Se_3 Ketten kommen muss. Der Ladungstransport verläuft über einen Hüpfmechanismus und die Aktivierungsenergie hängt von der Separation der Nanodrähte in den Netzwerken ab, was wiederum von den verwendeten Liganden abhängt. Es wurden Aktivierungsenergien zwischen 18 und 52 meV gefunden. Zu tiefen Temperaturen hin zeigen die leitenden Ketten in den Netzwerken ähnlich wie bei LiMo_3Se_3 beobachtet eine Phasenumwandlung, die Peierlsstörung. Es kommt zur Ausbildung einer Bandlücke und die Leitung in den Netzwerken ist nicht mehr nur durch die Barriere zwischen den Drähten, sondern auch von den Drähten selbst abhängig. Genau wie für LiMo_3Se_3 werden zwei Umwandlungstemperaturen gefunden, die Umwandlungstemperaturen variieren mit den verwendeten Liganden, aber es kann kein Trend ermittelt werden. Die Strukturen sind CDW Leiter.

Eine der Hauptanwendungen der ionenausgetauschten Nanodrahtnetzwerke sollte die Stabilisierung der Mo_3Se_3 Ketten gegen Korrosionseinflüsse sein. Die ausgetauschten Strukturen unterliegen jedoch ebenfalls der Korrosion und ähnlich wie für LiMo_3Se_3 Nanodrähte verlieren sie ihre Leitfähigkeit. Die Korrosionsstabilität wird allerdings von den verwendeten Liganden bestimmt und lange, perfluorierte Seitenketten an den Liganden geben die höchste Korrosionsstabilität, da es zu einer guten Abschirmung der leitenden Mo_3Se_3 Ketten kommt. Die Leitung in den Netzwerken verläuft über einen Percolationsmechanismus und neben der Korrosionsstabilität wird auch die Konnektivität in dem Netzwerk durch die verwendeten Liganden bestimmt. Einige Liganden liefern ein zweidimensionales, andere ein dreidimensionales Percolationsnetzwerk.

Kapitel 6

Anhang

6.1 Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

A	Fläche
A	Schwingungsamplitude
AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
c	Konzentration
CB	Leitungsband (Conduction Band)
CDW	Charge Density Wave
c_{lat}	laterale Kraftkonstante des Cantilevers
C_{tor}	Torsions-Kraftkonstante des Cantilevers
c_{ver}	vertikale Kraftkonstante des Cantilevers
D	Dielektrizitätszahl
D_0	Dielektrizitätszahl für Vakuum
DMSO	Dimethylsulfoxid
e	Elementarladung
E	Energie
E	Elektrische Feldstärke
E	E-Modul, Young's Modul
E_a	Aktivierungsenergie
E_B	Bandlückenenergie
E_f	Fermi-Energie
f	Frequenz
$f(E)$	Fermi-Dirac Funktion
F	Kraft
F_{lat}	laterale Kraft
F_{scher}	Scherkraft
G	Torsionsmodul, Schermodul
HOPG	Highly Ordered Pyrolytic Graphite
i	Stromdichte
I	Stromstärke
I	Trägheitsmoment
I_T	Tunnelstrom
k	Boltzmann Konstante
k_c	Federkonstante
$k_{\text{kombiniert}}$	kombinierte Federkonstante
$k_{\text{Nanodraht}}$	Nanodrahtfederkonstante

l	Tiplänge
L	Cantileverlänge
m	Steigung
m_e	effektive Elektronenmasse
M	Biegemoment
M	Molgewicht
$M_{\mu\nu}$	Tunnelmatrixelement
PC	Propylencarbonat
q	Ladungsdichte
Q	Ladung
Q	Qualitätsfaktor
Q	CDW Wellenvektor
r	Molekülabstand
r	Nanodrahtradius
r_{gl}	Gleichgewichtsabstand
r_{kr}	Bjerrum Abstand
R	Widerstand
REM	Rasterelektronenmikroskop
SCE	Standardkalomelelektrode (Standard Calomel Electrode)
SHE	Standardwasserstoffelektrode (Standard Hydrogen Electrode)
SPM	Rastersondenmikroskopie (Scanning Probe Microscopy)
STM	Rastertunnelmikroskopie (Scanning Tunneling Microscopy)
STEM	Rastertransmissionselektronenmikroskop
STS	Rastertunnelspektroskopie (Scanning Tunneling Spectroscopy)
S_{ver}	vertikale Empfindlichkeit
t	Cantileverdicke
t_{ox}	Oxidationszeit
$t_{ox,0}$	Percolationspunkt, Korrosionsstabilität
T	absolute Temperatur in K
$T(E)$	Tunneltransmissionskoeffizient
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
U	Spannung
U	Potentialbarriere
U_{lat}	laterales Deflexionssignal
U_{ver}	vertikales Deflexionssignal
UPM	Umdrehungen pro Minute
v	Geschwindigkeit
VB	Valenzband (Valence Band)
V_{Bias}	Tunnelspannung
V_{pot}	Lennard-Jones-Potential
VTS	Spannungs-Tunnel-Spektroskopie
w	Cantileverbreite
W_t	Tunnelwahrscheinlichkeit
XPS	Röntgenelektronenspektroskopie (X-Ray Photon Spectroscopy)
z	Ladungszahl
α, β	Lennard-Jones-Konstanten
δ	Verbiegung, Deformation
$\Delta(T)$	Bandlücke
ε	Dielektrizitätskonstante

η	Viskosität
Θ	Bedeckungsgrad
θ	Winkel (Lichtstreuung)
κ	Leitfähigkeit
$\sigma_{\max}$	maximales Biegemoment
ρ	spezifischer Widerstand
ρ_0	Elektronendichte in ungestörtem Zustand
ρ_1	CDW Amplitude
$\rho(E)$	Zustandsdichte
ϕ	mittlere Tunnelbarriere
$\Phi_{S,T}$	Austrittsarbeit für STM-Spitze (T) und -Probe (S)
φ	CDW Phase
Ψ	Wellenfunktion
ω_0	Resonanzfrequenz

6.2 Gleichungsverzeichnis

(2.1)	$\Psi = \Psi(x, y, z, t)$	9
(2.2)	$W(x, y, z, t) dxdydz = \Psi(x, y, z, t) ^2 dxdydz$	9
(2.3)	$\Psi(z) = \Psi(0) \cdot e^{-\kappa z}$	9
(2.4)	$\kappa = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (U - E)}}{\hbar} = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot \Phi}}{\hbar}$	9
(2.5)	$T(E) = g \cdot \exp(-2 \cdot \kappa \cdot d)$	9
(2.6)	$U = \frac{\Phi_T + \Phi_S + e \cdot V}{2}$	10
(2.7)	$g = \frac{16 \cdot k_t \cdot k_s \cdot \kappa}{(k_t^2 + \kappa^2)(k_s^2 + \kappa^2)}$	10
(2.8)	$k_i = \frac{\sqrt{2 \cdot m \cdot (E - \Phi_i)}}{\hbar}$	10
(2.9)	$\ln W_t = \ln C_T - \frac{2 \cdot d}{\hbar} \sqrt{2 \cdot m_e \cdot \phi}$	10
(2.10)	$I_T \propto V_{Bias} \cdot \exp(-2 \cdot \kappa \cdot d)$	11
(2.11)	$J_z = \frac{2 \cdot e}{\hbar} \int T(E) \cdot \rho(E) \cdot (f(E) - f(E + eV)) \frac{\partial E}{\partial k} dE$	11
(2.12)	$I = \frac{2 \cdot \pi \cdot e}{\hbar} \sum \mu, \nu f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eV)] M_{\mu\nu} ^2 \delta(E_\mu - E_\nu)$	11
(2.13)	$I = \frac{2 \cdot \pi}{\hbar} e^2 V \sum \mu, \nu M_{\mu\nu} ^2 \delta(E_\nu - E_f) \delta(E_\mu - E_f)$	11
(2.14)	$I \propto \sum \nu \psi_\nu(\vec{r}_0) ^2 \delta(E_\nu - E_f)$	11
(2.15)	$I = 32 \cdot \pi^3 \cdot \hbar^{-1} \cdot e^2 \cdot V \cdot \varphi^2 \cdot D_t(E_f) \cdot R^2 \cdot k^{-4} \cdot e^{2\kappa R} \times \sum \nu \psi_\nu(\vec{r}_0) ^2 \delta(E_\nu - E_f)$	12
(2.16)	$V_{pot}(r) = \frac{\alpha}{r^{12}} - \frac{\beta}{r^6}$	13
(2.17)	$F = -\frac{dV(r)}{dr}$	14
(2.18)	$F = k_c \cdot \Delta z$	14
(2.19)	$F_{scher}(x_M) = -c_{lat}(x_t - x_M)$	14
(2.20)	$A = \frac{A_0(\omega_0/\omega)}{\sqrt{1 + Q^2(\omega/\omega_0 - \omega_0/\omega)^2}}$	14
(2.21)	$U_{ver} \sim \vartheta \Rightarrow U_{ver} = c_{ver} \cdot \vartheta$	16
(2.22)	$U_{lat} \sim \beta \Rightarrow U_{lat} = c_{lat} \cdot \beta$	16
(2.23)	$S_{ver} = \frac{U_{ver}}{z}$	16
(2.24)	$c_{lat} = c_{ver}$	17
(2.25)	$c_{ver} = \frac{2 \cdot L}{3 \cdot S_{ver}}$	17
(2.26)	$\beta = \frac{U_{lat}}{2 \cdot c_{lat}} = \frac{3 \cdot U_{lat} \cdot S_{ver}}{4 \cdot L}$	17
(2.27)	$F_{lat} = \frac{C_{tor} \cdot \beta}{L \cdot l}$	17
(2.28)	$C_{tor} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{3}$	17
(2.29)	$F_{lat} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot L^2 \cdot l} \cdot S_{ver} \cdot U_{lat}$	17
(2.30)	$\frac{d^2 \nu}{x^2} = -\frac{M}{E \cdot I}$	19
(2.31)	$\delta = \frac{F \cdot a^3 \cdot b^3}{3 \cdot L^3}$	19
(2.32)	$\delta = \frac{F \cdot L^3}{192 \cdot E \cdot I}$	19

(2.33)	$E = \frac{F \cdot L^3}{192 \cdot \delta \cdot I}$	19
(2.34)	$I = \frac{\pi \cdot r^4}{4}$	19
(2.35)	$k_{Nanodraht} = \frac{k_{kombiniert} \cdot c_{lat}}{c_{lat} - k_{kombiniert}}$	19
(2.36)	$E = \frac{k_{Nanodraht} \cdot L^3}{192 \cdot I}$	20
(2.37)	$\sigma_{max} = \frac{M \cdot c}{I}$	20
(2.38)	$\sigma_{max} = \frac{F \cdot L}{2 \cdot \pi \cdot r^3}$	20
(2.39)	$\rho(r) = \rho_0 + \rho_1 \cos(Q \cdot r + \varphi)$	21
(2.40)	$\lambda = \frac{\lambda}{k_F}$	21
(2.41)	$r_{kr} = \frac{ z_+ z_- e^2}{8 \pi D_0 D k T}$	23
(2.42)	$E = \frac{e^2}{4 \pi D_0 D k T r}$	23
(2.43)	$E_{kv} = 2 k T$	23
(2.44)	$F = \eta A \frac{dv}{dx}$	23
(3.1)	$\text{In} + 3\text{Mo} + 3\text{Se} \xrightarrow{1050^\circ\text{C}} \text{InMo}_3\text{Se}_3$	25
(3.2)	$\text{InMo}_3\text{Se}_3 + \text{LiI} \xrightarrow{550^\circ\text{C}} \text{LiMo}_3\text{Se}_3 + \text{InI}$	25
(3.3)	$\text{Li}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^- + \text{Ligand}^+\text{Cl}^- \rightarrow \text{Ligand}^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^- + \text{Li}^+\text{Cl}^-$	27
(4.1)	$d = \frac{\sqrt{3}a}{2}$	43
(4.2)	$r_{kr} = \frac{ z_+ z_- e^2}{8 \pi D_0 D k T} = 3,58 \cdot 10^{-10} m$	57
(4.3)	$\log R = 0,0011 \text{h}^{-1} \cdot t_{\text{ox}} + 3,9536$	63
(4.4)	$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{-\frac{E_B}{2kT}}$	66
(4.5)	$c_{lat} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot L^2 \cdot l} \cdot S_{ver} \cdot m_{lat}$	81
(4.6)	$k_{kombiniert} = \frac{G \cdot w \cdot t^3}{4 \cdot L^2 \cdot l} \cdot S_{ver} \cdot m_{lat}$	86
(4.7)	$\delta = \delta_B + \delta_S = \frac{F \cdot a^3 \cdot b^3}{3 \cdot L^3 \cdot E \cdot I} + \frac{f_s \cdot F \cdot L}{4 \cdot G \cdot A}$	88

Literaturverzeichnis

- [1] *Intel Lithography Roadmap*, Intel Technology Journal **6**, (2002).
- [2] C. M. Lieber and X. L. Wu, *Scanning Tunneling Microscopy Studies of Low-Dimensional Materials: Probing the Effects of Chemical Substitutions at the Atomic Level*, Acc. Chem. Res. **24**, 4 (1991).
- [3] C. M. Lieber, J. Hu, and T. W. Odom, *Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes*, Acc. Chem. Res. **32**, 435 (1999).
- [4] C. M. Lieber, J. Liu, and P. E. Sheehan, *Understanding and Manipulating Inorganic Materials Using Scanning Probe Microscopes*, Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **35**, 686 (1996).
- [5] C. M. Lieber and H. Dai, *Scanning Tunneling Microscopy Studies of Low-Dimensional Materials: Charge density wave pinning and Melting in two dimensions*, Annu. Rev. Phys. Chem. **44**, 237 (1993).
- [6] J. Voit, *One-Dimensional Fermi Liquids*, Rep. Prog. Phys. **57**, 977 (1994).
- [7] J. T. Devreese, R. P. Evrard, and V. E. van Doren, *Highly Conducting One-Dimensional Solids* (Plenum, New York, 1979).
- [8] C. M. Lieber, *One-Dimensional Nanostructures: Chemistry, Physics and Applications*, Solid State Commun. **107**, 607 (1998).
- [9] C. Dekker, *Carbon nanotubes as molecular quantum wires*, Physics Today **52**, 22 (1999).
- [10] J. G. A. Dubois and H. van Kempen, *Scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of nanometer-sized metal clusters*, Physica B **218**, 262 (1996).
- [11] G. Binnig, H. Rohrer, and C. Gerber, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [12] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).
- [13] P. Allongue, *Private Korrespondenz*, ECS (2001).
- [14] L. Venkataraman and C. M. Lieber, *Molybdenum Selenide Molecular Wires as One-Dimensional Conductors*, Phys. Rev. Lett. **83**, 5334 (1999).
- [15] T. W. Odom and C. M. Lieber, *Structure and electronic properties of carbon nanotubes*, J. Phys. Chem. B **104**, 2794 (2000).

- [16] E. C. Walter, B. J. Murray, F. Favier, and R. M. Penner, *Beaded Bimetallic Nanowires: Wiring Nanoparticles of Metal 1 Using Nanowires of Metal 2*, *Adv. Mater.* **15**, 396 (2003).
- [17] H. X. He, S. Boussaad, B. Xu, S. Boussaad, and N. J. Tao, *Electrochemical Fabrication of Nanowires and Nanogaps*, *J. Electroanal. Chem.* **522**, 167 (2002).
- [18] H. X. He and N. J. Tao, *Electrochemical fabrication of metal nanowires in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* (American Scientific Publishers, California, USA, 2003).
- [19] F. Li, H. M. Cheng, S. Bai, G. Su, and M. S. Dresselhaus, *Tensile strength of single-walled carbon nanotubes directly measured from their macroscopic ropes*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3161 (2000).
- [20] C. Shu, C. Z. Li, X. He, A. Bogozzi, J. S. Bunch, and N. J. Tao, *Fractional Conductance Quantization of Metallic Nanowires under Electrochemical Potential Control*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5194 (2000).
- [21] M. Potel, R. Chevrel, M. Sergent, J. C. Armici, M. Decroux, and Ø. Fischer, *New Pseudo-One-Dimensional Metals: $M_2Mo_6Se_6$ ($M = Na, In, K, Tl$), $M_2Mo_6S_6$ ($M = K, Rb, Cs$), $M_2Mo_6Te_6$ ($M = In, Tl$)*, *J. Solid State Chem.* **35**, 286 (1980).
- [22] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, C. H. Chen, P. J. Carroll, M. Walsh, and L. Rupp, *First Example of Monodispersed $(Mo_3Se_3)_\infty^1$ Clusters*, *J. Solid State Chem.* **58**, 290 (1985).
- [23] J. M. Tarascon, F. J. DiSalvo, and J. V. Waszczak, *Physical Properties of Several $M_2Mo_6X_6$ compounds ($M = \text{Group IA Metal}$; $X = Se, Te$)*, *Solid State Commun.* **52**, 227 (1984).
- [24] G. Grüner, *The dynamics of charge-density waves*, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 1129 (1988).
- [25] A. P. Levitt, *Whisker Technology* (Wiley-Interscience, New York, 1970).
- [26] Y. Champion, C. Langlois, S. G. Mailly, P. Langlois, J. L. Bonnentien, and M. J. Hytch, *Near-perfect elastoplasticity in pure nanocrystalline copper*, *Science* **300**, 310 (2003).
- [27] L. Lu, M. L. Sui, and K. Lu, *Superplastic extensibility of nanocrystalline copper at room temperature*, *Science* **287**, 1463 (2000).
- [28] Z. Budrovic, H. V. Swygenhoven, P. M. Derlet, S. V. Petegem, and B. Schmitt, *Plastic deformation with reversible peak broadening in nanocrystalline nickel*, *Science* **304**, 273 (2004).
- [29] L. Lu, Y. Shen, X. Chen, L. Quian, and K. Lu, *Ultrahigh Strength and High Electrical Conductivity in Copper*, *Science* **304**, 422 (2004).
- [30] M. D. Uchic, D. M. Dimiduk, J. N. Florando, and W. D. Nix, *Sample dimensions influence strength and crystal plasticity*, *Science* **305**, 986 (2004).

- [31] M.-F. Yu, O. Lourie, M. J. Dyer, K. Moloni, T. F. Kelly, and R. S. Ruoff, *Strength and Breaking of Multiwalled Carbon Nanotubes Under Tensile Load*, *Science* **287**, 637 (2000).
- [32] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer, *Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes*, *Science* **283**, 1513 (1999).
- [33] R. P. Gao, Z. L. Wang, Z. G. Bai, W. A. D. Heer, L. M. Dai, and M. Gao, *Nanomechanics of individual carbon nanotubes from pyrolytically grown arrays*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 622 (2000).
- [34] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, *Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Naotubes*, *Science* **277**, 1971 (1997).
- [35] J.-P. Salvetat, A. D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsá, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, and L. Forró, *Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 944 (1999).
- [36] J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stöckli, K. Méténier, S. Bonnamy, F. Béguin, N. A. Burnham, and L. Forró, *Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes*, *Adv. Mater.* **11**, 161 (1999).
- [37] A. Kis, S. Kasas, B. Babić, A. J. Kulik, W. Benoît, G. A. D. Briggs, C. Schönenberger, S. Catsicas, and L. Forró, *Nanomechanics of Microtubules*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 248101 (2002).
- [38] A. Kis, D. Milhailovic, J. M. Bonard, G. A. D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, S. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, and L. Forro, *Shear and Young's moduli of MoS2 nanotube ropes*, *Adv. Mater.* **11**, 944 (2003).
- [39] S. Cuenot, S. D. Champagne, and B. Nysten, *Elastic modulus of polypyrrole nanotubes*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1690 (2000).
- [40] D. A. Walters, L. M. Ericson, M. J. Casavant, J. Liu, D. T. Colbert, K. A. Smith, and R. E. Smalley, *Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes*, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3803 (1999).
- [41] T. W. Tombler, C. Zhou, L. Alexseyev, J. Kong, H. Dai, L. Liu, C. S. Jayanthi, M. Tang, and S.-Y. Wu, *Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation*, *Nature* **405**, 769 (2000).
- [42] E. D. Minot, Y. Yaish, V. Sazonova, J.-Y. Park, M. Brink, and P. McEuen, *Tuning Carbon Nanotube Band Gaps with Strain*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156401 (2003).
- [43] M. R. Falvo, G. J. Clary, R. M. Taylor, V. Chi, J. F. P. Brooks, S. Washburn, and R. Superfine, *Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain*, *Nature* **389**, 582 (1997).
- [44] P. Tangyunyong, R. C. Thomas, J. E. Houston, T. A. Michalske, R. M. Crooks, and A. J. Howard, *Nanometer-Scale Mechanics of Gold-Films*, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 3319 (1993).

- [45] N. Agrait, G. Rubio, and S. Vieira, *Plastic-Deformation of Nanometer-Scale Gold Connective Necks*, Phys. Rev. Lett. **74**, 3995 (1995).
- [46] B. Messer, J. H. Song, M. Huang, Y. Wu, F. Kim, and P. Yang, *Surfactant-Induced Mesoscopic Assemblies of Inorganic Molecular Chains*, Adv. Mater. **12**, 1526 (2000).
- [47] Q. Niu, M. C. Chang, and C. K. Shih, *Double-Tip Scanning Tunneling Microscope For Surface-Analysis*, Phys. Rev. B **51**, 5502 (1995).
- [48] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [49] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of the scanning tunneling microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [50] J. Bardeen, *Tunneling From a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [51] A. Heidelberg, *SPM-Untersuchungen an 0D- und 1D-metallischen Strukturen*, Diplomarbeit (2001).
- [52] H. Siegenthaler, R. Wiesendanger, and H.-J. Güntherodt, *Scanning Tunneling Microscopy II* (Springer Verlag, Heidelberg, 1993).
- [53] Y. Martin, C. C. Williams, and H. K. Wickramasinghe, *Atomic force microscope-force mapping and proffiling on a sub 100-Å scale*, J. Appl. Phys. **61**, 4723 (1987).
- [54] Q. Z. et al., *Fractured polymer/silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy*, Surf. Sci. Lett. **290**, L688 (1993).
- [55] U. D. Schwarz, P. Köster, and R. Wiesendanger, *Quantitative analysis of lateral force microscopy experiments*, Rev. Sci. Instrum. **67**, 2560 (1996).
- [56] R. G. B. W. C. Young, *Roark's Formulas for Stress and Strain* (McGraw-Hill Education, Portland, 2002).
- [57] R. E. Hummel, *Electronic Properties of Materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1992).
- [58] R. E. Peierls, *Zur Theorie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit von Metallen*, Annalen der Physik **3**, 121 (1930).
- [59] N. Bejerrum, *A New Form for the Electrolytic Dissociation Theory*, Proceedings of the Seventh International Congress of Applied Chemistry **X**, 55 (1909).
- [60] N. Bjerrum, , K. Danske Vidensk. Selsk. **7** (1926).
- [61] J. W. D. Halliday, R. Resnick, *Physik* (Wiley-VCH, Weinheim, 2003).
- [62] R. P. B. J. Berne, *Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics* (Dover Publications, Portland, 2000).

- [63] J. M. Tarascon, G. W. Hull, and F. J. DiSalvo, *A Facile Synthesis of Pseudo One-Dimensional Ternary Molybdenum Chalcogenides $M_2Mo_6X_6$ ($X = Se, Te$; $M = Li, Na..Cs$)*, Mat. Res. Bull. **19**, 915 (1984).
- [64] W. Hönlle, H. G. von Schnering, A. Lopka, and K. Yvon, , J. Less-Common Met. **71**, 135 (1984).
- [65] J. H. Golden, F. J. DiSalvo, and M. J. Fréchet, *Ordered Conducting Films of the Inorganic Polymer $(LiMo_3Se_3)_n$ Cast from Solution*, Chem. Mater. **7**, 232 (1995).
- [66] R. Chevrel, M. Sergent, and J. Prigent, *New Ternary Sulfurated Phases of Molybdenum*, J. Solid State Chem. **3**, 515 (1971).
- [67] P. Moriarty, M. D. R. Taylor, and M. Brust, *Nanostructured Cellular Networks*, Phys. Rev. Lett. **89**, 248303 (2002).
- [68] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, *Young's modulus of single-walled nanotubes*, Phys. Rev. B **58**, 14013 (1998).
- [69] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson, *Exceptionally hig Young's modulus observed for individual carbon nanotubes*, Nature **381**, 678 (1996).
- [70] N. H. Macmillan, , Mater. Sci. **7**, 239 (1972).

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Promotion mit dem Thema

**„Chemie und Physik in einer Dimension - das $X^+(\text{Mo}_3\text{Se}_3)^-$
Nanodrahtsystem“**

am Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf unter der Leitung von Prof. Dr. J. W. Schultze eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt und in der vorgelegten oder ähnlicher Form noch bei keiner Institution eingereicht habe.

Es existieren keine vorherigen Promotionsversuche.