
UNTERSUCHUNG DER
ELEKTRISCHEN UND DIELEKTRISCHEN
EIGENSCHAFTEN VON
KOHLENSTOFFNANOMEMBRANE
UND IHRE ANWENDUNG IN
KOHLENSTOFFNANOKONDENSATOREN

Inauguraldissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät

24. APRIL 2018
PAUL PENNER,
geboren in Dshambul, Kasachstan

Inhaltsverzeichnis

Motivation	4
Einführung	8
1. Grundlagen	8
1.1. Selbstorganisierende Monolagen	8
1.2. Kohlenstoffnanomembranen	11
1.3. Graphen	20
1.4. Nanokristallines Graphen	22
1.5. Molekül-Tunnelkontakte	25
2. Methoden	28
2.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie	28
2.2. Heliumionen Mikroskopie	30
2.3. Rastersondenmikroskopie	31
2.4. EGaIn-Tunnelkontakte	35
2.5. Impedanzspektroskopie	38
2.6. Transfer von CNMs, CVD-Graphen und NC-Graphen	42
Hauptteil	46
1. Gleichstrommessungen an aromatischen SAM- und CNM-Tunnelkontakten	46
1.1. Hintergrund	47
1.2. Versuchsbeschreibung	48
1.3. Resultate und Diskussion	50
1.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung	61
2. Impedanzmessungen an aromatischen SAM- und CNM-Tunnelkontakten	62
2.1. Hintergrund	63
2.2. Versuchsbeschreibung	65
2.3. Ergebnisse und Diskussion	68
2.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung	80
3. CP-AFM und EGaIn Untersuchungen an SAMs und CNMs mit Stickstoffterminierung	82
3.1. Hintergrund	83
3.2. Versuchsbeschreibung	85
3.3. Ergebnisse und Diskussion	87
3.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung	96
4. Bestimmung der Austrittsarbeit von unbehandelte und vernetzte SAMs auf Au(111)	98

4.1.	Hintergrund	99
4.2.	Versuchsbeschreibung	100
4.3.	Ergebnisse und Diskussion	103
4.4.	Zusammenfassung/Schlussfolgerung.....	111
5.	Anwendung von CNMs als Dielektrikum in Kohlenstoff-Nanokondensatoren	112
5.1.	Hintergrund	113
5.2.	Versuchsbeschreibung	114
5.3.	Ergebnisse und Diskussion	116
5.4.	Zusammenfassung/Schlussfolgerung.....	134
6.	Zusammenfassung.....	136
7.	Anhang.....	138
1.	XPS an QPT-SAM und –CNM.....	138
2.	Gleichrichtungsverhältnis aller Tunnelkontaktmessungen.....	139
3.	Kalibrationsmessungen an HOPG.....	140
4.	Kalibrationsmessungen an Alkanthiolen und großflächigen TPT–CNMs	141
5.	Optische Kalibrationsmessungen zur Bestimmung der Kontaktfläche	143
6.	Überblick aller Durchbruchsspannungen von TPT–SAM und –CNM.....	145
7.	Statistische Auswertung aller Übergangsspannungen von NBPT–SAM und –CNM auf Au/Glimmer und Au/Si	146
8.	Bestimmung des „Bearing Volumes“ von Au/Glimmer und Au/Si.....	148
9.	Kalibrationsmessungen an Au(111) mit KPFM	149
10.	Zusammenfassung aller Höhenprofile und Austrittsarbeit-Abbildungen von strukturierten SAMs	150
11.	AFM-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenrauheit von strukturiertem NC-Graphen.....	153
12.	AFM und XPS Untersuchungen an PMMA-Verunreinigungen bei TPT–CNMs.....	154
8.	Abkürzungen.....	156
	Literaturverzeichnis.....	158
9.	Abbildungsverzeichnis.....	178
	Eidesstattliche Erklärung.....	184

Motivation

Unser Alltag wird immer mehr durch Technologien bestimmt, die uns mit Schritt und Tritt begleiten und nicht mehr wegzudenken sind. Sensoren in Schuhen, Kameras in Brillen und Uhren, die mit dem Smartphone vernetzt sind. Wie schnell die Entwicklung weiter voranschreitet und was ihre Grenzen sind, hängt hauptsächlich von der Bereitstellung von mobilen Energiespeichern ab. Dabei ist es essentiell, dass sie in der Lage sind, sich den aufkommenden Anforderungen der modernen Technologien anzupassen. Zusätzlich zu den altbekannten Anforderungen wie schnelle Ladevorgänge, hohe Zyklenfestigkeit, lange Lebensdauer, geringe Selbstentladung und hohe Energiedichten kommen aufgrund neuer Anwendungsmöglichkeiten neue Ansprüche wie Flexibilität, Transparenz und Verträglichkeit mit organischen Materialien hinzu. Dies lässt sich am besten am Beispiel von Elektronik, die für die Integration in Kleidungsstücke vorgesehen ist, verdeutlichen. Kleidung bietet eine große Oberfläche für elektronische Bauteile und bietet daher viel Spielraum für Neuentwicklungen. Leuchtmittel, die aktiviert werden, wenn es dunkel wird, eine Anzeige, die es den Träger erlaubt das Design der Kleidung zu individualisieren, Sensoren, die z.B. die Bewegungsabläufe untersuchen und den Träger vor einer ungesunden Körperhaltung warnen oder Kühl- bzw. Heizsysteme, die den Körper bei Bedarf wärmen oder kühlen. Dafür muss die Elektronik nicht nur widerstandsfähig sein, sondern auch flexibel. Das gilt nicht nur für elektronischen Bauteile, sondern auch für Energiespeicher. Zum Speichern elektrischer Energie für elektronische Bauteile wird üblicherweise auf Kondensatoren, Superkondensatoren oder Akkumulatoren zurückgegriffen. Während bei Kondensatoren die Kapazitätsdichte durch Verringerung der Schichtdicke des Dielektrikums und durch Verwendung von Dielektrika mit möglichst hohen Dielektrizitätskonstanten optimiert wird, nutzt man bei Superkondensatoren Ladungstrennungsprozesse an der Oberfläche der Elektroden und Redoxreaktionen aus, um möglichst hohe Kapazitätsdichten zu erreichen. In galvanischen Zellen wird Energie in Form von chemischer Energie gespeichert. Aufgrund der aktuellen Entwicklungen in der Autobranche erfährt auch die Forschung rund um Speicher-Alternativen zu Lithium-Ionen-Akkus eine Renaissance. Forschung, die in den 80ern bereits eingestellt wurde, wird wieder hervorgeholt und weiterverfolgt (siehe Eisen-Luft-Akkus). Das Interesse der Gesellschaft und die Notwendigkeit sind da, die Kosten nicht mehr zu hoch und die technischen Hindernisse nicht mehr unüberwindbar. Denn eins ist klar: der Bedarf an Speicherelementen wird weiterhin immens ansteigen, wodurch sich auch das Bedürfnis an Ressourcen wie Lithium, Blei, Kobalt, Nickel, Mangan oder Tantal vermehrt. Die Herkunftsländer dieser Rohstoffe werden jedoch oft mit Kriegen, Armut und Korruption in Zusammenhang gebracht, der Abbau der Rohstoffe mit Umweltverschmutzung und Kinderarbeit. Bis zum Beginn der industriellen Revolution wurde ausschließlich auf erneuerbare Energiequellen zurückgegriffen. Dabei dienten nachwachsende Ressourcen in Form von Holz als Hauptlieferant von thermischer Energie. In unserer Gesellschaft

findet ein Umdenken statt, hin zu einer nachhaltigen Energieversorgung, die Schäden an der Natur und Verbrauch von flüchtiger Energie verhindert. Im Zuge dieses Umdenkens muss auch eine Lösung für moderne Energiespeicher gefunden werden, nämlich eine, die nachhaltig ist und gleichzeitig alle Anforderungen für die Integration in aktuelle und zukünftige Technologien aufweist. Die Aufgabe der Forschung ist es nun einen alternativen Energiespeicher zu schaffen, der aus erneuerbaren und ökologischen Komponenten besteht.

Das Ziel dieser Arbeit ist daher die Konstruktion und Herstellung eines Kondensators, dessen Elektroden und Dielektrikum vorwiegend aus Kohlenstoff bestehen (**Kapitel 5**). Als Elektrode soll Graphen dienen und als Dielektrikum wird amorpher Kohlenstoff in Form von gestapelten Carbon Nanomembranes (CNMs) verwendet. Die elektrischen Eigenschaften von Graphen sind bereits intensiv erforscht worden und weitestgehend bekannt. CNMs sind aufgrund einer Schichtdicke von einem Nanometer ein attraktives Material für Dünnschichtkondensatoren. Begründet durch ihre mechanische Stabilität lassen sie sich zu Multilagenn mit definierter Dicke stapeln. Man erhält somit Kontrolle über Dicke und auch Zusammensetzung des Dielektrikums. Bei CNMs ist die Frage bezüglich der elektrischen Eigenschaften jedoch noch offen. Sie wurde mit vielen unterschiedlichen Spektroskopiemethoden auf die chemischen und elektronischen Eigenschaften hin untersucht (XPS, UPS, NEXAFS etc.), außerdem konnte sie bereits auf ihre Anwendung als EUV-/Elektronenstrahlresist, Biochip-Template, Probensupport und Gas-/Wasserfilter hin erprobt werden. Ein ausführliches Kapitel in den Grundlagen widmet sich den bereits bekannten Eigenschaften der CNMs. Im Zusammenhang mit der Umwandlung von CNMs in nanokristallines Graphen wurde die horizontale Leitfähigkeit untersucht. CNMs sind horizontal isolierend und werden durch Pyrolyse leitfähig. Bisher gibt es aber weder systematische Studien zu den vertikalen elektrischen Eigenschaften (wie der Ladungstransportmechanismus und der Leckstrom), noch zu den dielektrischen Eigenschaften (Dielektrizitätskonstante und Durchschlagspannung). Diese Eigenschaften sind jedoch relevant für die Anwendung als Dielektrikum in einem Kondensator. Bevor die CNM daher als Dielektrikum in einem Kondensator Anwendung findet, müssen diese Fragen beantwortet werden. Diese Arbeit erforscht Schritt für Schritt die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von CNMs. Im ersten Abschnitt werden die vertikale Leitfähigkeit von aromatische SAMs und der Einfluss der Elektronenstrahlung auf den Tunnelstrom verifiziert (**Kapitel 1**). Die Kapazität und die Durchschlagspannung eines Kondensators gibt Aufschluss wie viel Energie gespeichert werden kann. Daher wird in **Kapitel 2** die Dielektrizitätskonstante bestimmt und der Einfluss von Elektronenstrahlung auf ebendiese untersucht. Zusätzlich wird die Durchschlagspannung für unbestrahlte und bestrahlte SAMs bestimmt. In den ersten beiden Kapiteln wurden für die Vermessung des Tunnelstroms und der Impedanz von SAMs bzw. CNMs makroskopische Tunnelkontakte verwendet. In **Kapitel 3** wird eine weitere Methode hinzugenommen, nämlich Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (CP-

AFM). Mit CP-AFM kann der Tunnelstrom orts aufgelöst gemessen werden. Zusätzlich werden Informationen über die Topographie und die Reibung zwischen Spitze und Dielektrikum geliefert. Um die Durchschlagspannung eines Dünnschichtkondensators zu steigern, wird oft auf Elektroden mit hohen Austrittsarbeiten zurückgegriffen. Durch die Verwendung von SAMs kann die effektive Austrittsarbeit einer Elektrode gesteigert oder reduziert werden. Um den Einfluss einer CNM auf die Austrittsarbeit der Elektrode zu bestimmen wurden grundlegende Messungen an aromatische SAMs und CNMs mit Hilfe von Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (KPFM) Messungen durchgeführt, die in **Kapitel 4** vorgestellt werden. Im letzten Abschnitt (**Kapitel 5**) werden ein Konzept für die Herstellung eines Kondensators aus Graphenelektroden und CNMs präsentiert und schichtdickenabhängige Impedanzmessungen für unterschiedliche Graphenelektroden und Präkursormoleküle vorgestellt. Somit schließt sich der Kreislauf. Alle Kapitel sind in sich geschlossen und lassen sich unabhängig von den anderen Kapiteln lesen.

Einführung

1. Grundlagen

1.1. Selbstorganisierende Monolagen

Die erste Bedeckung von Oberflächen durch eine einzelne Lage von organischen Molekülen wurde 1946 von William A. Zisman nachgewiesen.¹ Dabei trug er polare Moleküle, die er in einer Vielzahl von Lösungsmitteln löste, auf metallische und nicht-metallische Substrate auf. In seiner Arbeit konnte er nachweisen, dass es sich bei den Schichten nicht um Verunreinigungen durch Fette oder die damals schon bekannten Langmuir-Blodgett Filme handelte. 1970 nahm Jacob Sagiv die Arbeit über die damals unter dem Begriff „oleophobe Monoschichten“ bekannten Systeme auf und ersetzte die polaren Kopfgruppen durch Trichlorsilan, das durch Kontakt mit Wasser hydrolysiert, an die Oberfläche kovalent bindet und mit den Nachbarmolekülen polymerisiert.² Mit der Einführung von selbstorganisierenden Monolagen (engl.: self-assembled monolayers, SAMs) mit Thiol-Kopfgruppen durch Ralph G. Nuzzo und David L. Allara (1983) wurde gleichzeitig der sogenannte „Gold-Standard“ gesetzt.³ Die hohe Affinität der Thiol-Kopfgruppe zum Gold sorgte dafür, dass während des Organisationsprozesses schwachgebundene Adsorbate von der Oberfläche verdrängt wurden. Die inerte Eigenschaft des Goldes vereinfachte die Handhabung zusätzlich, da unkomplizierte Reinigungsprozesse verwendet und das Arbeiten in Schutzatmosphäre vermieden werden konnte. George Whitesides formulierte 1991 eine Definition für molekulare Selbstorganisation; dabei handelt es sich um die spontane Selbstorganisation von Molekülen in strukturierte, stabile, nichtkovalent gebundene Aggregate im Gleichgewicht.⁴

SAMs bestehen aus organischen Molekülen, die sich spontan auf Oberflächen organisieren und zweidimensionale Netzwerke mit der Dicke eines einzelnen Moleküls bilden. Das Präkursormolekül lässt sich in drei Gruppen einteilen (**Abbildung 1**) Kopfgruppe (engl. headgroup), Spacer/Rückgrat und Endgruppe (engl. terminal group). Die Kopfgruppe bestimmt die Interaktion zwischen Molekül und Oberfläche (kovalente Bindung, van der Waals Interaktion) und benötigt eine höhere Affinität zur Oberfläche als die restlichen Gruppen des Moleküls. Die am häufigsten benutzten und untersuchten SAMs haben Thiol Kopfgruppen (R-SH), die durch induzierte Abgabe des Wasserstoffes eine chemische Bindung mit der metallischen Oberfläche (Au, Ag, Cu) eingehen.⁵ Die Länge, molekulare Packung und elektronischen Eigenschaften (Konjugation oder Sättigung, HOMO-LUMO-Lücke) der Moleküle hängt von dem Rückgrat ab, während die Endgruppe die Oberflächeneigenschaften, wie Hydrophobie, -philie oder Funktionalisierbarkeit, beeinflusst.

Thiol-SAMs, die in der Nassphase auf Gold aufgetragen werden, ordnen sich in drei Hauptschritten an.⁶ (i) In den ersten 300 Sekunden erreichen die Moleküle das Substrat, diffundieren auf der Oberfläche und formen einen ungeordneten Film mit geringer Dichte. Dabei gehorchen sie der

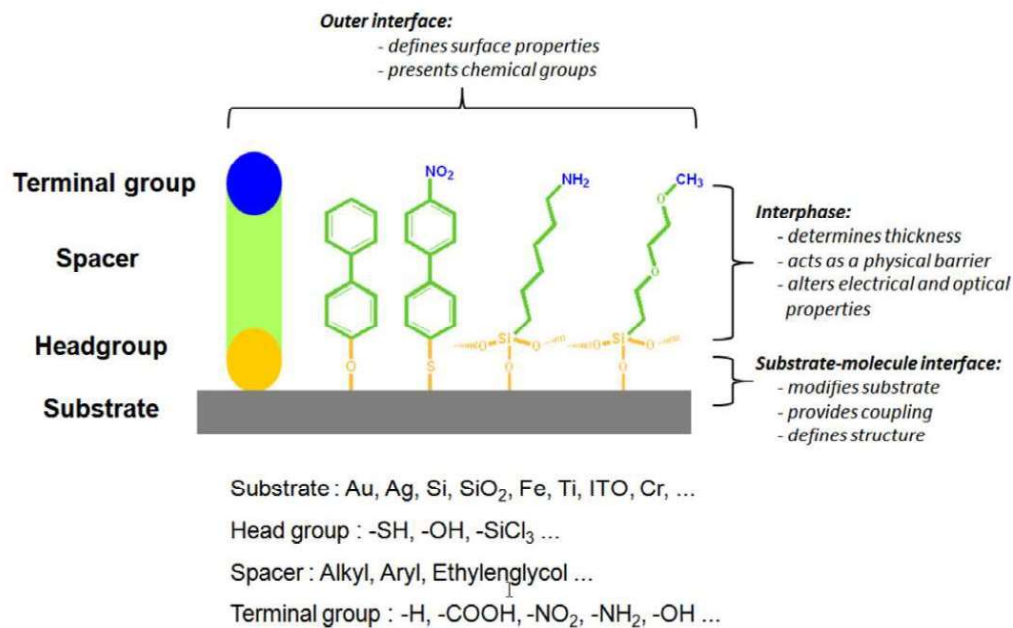


Abbildung 1: Schematische Darstellung eines Präkursor Moleküls für SAMs und einige Beispiele mit unterschiedlichen Rückgrate, Kopfgruppen und Endgruppen. (Abbildung stammt aus [7])

Langmuir-Isotherme. (ii) Nachdem die Oberfläche vollständig bedeckt ist, organisieren sich die Moleküle in einer „lying down“ Phase, zum Beispiel auf Au(111) mit einer $(8 \times 2\sqrt{3})$ Einheitszelle, an. (iii) In der letzten Phase stellen sich die Moleküle aufgrund der zwischen benachbarte molekulare Rückgrate wirkenden van der Waals Wechselwirkung, elektrostatische Interaktion, Wasserstoffbindung und „ π -stacking“ auf. Als Resultat bilden sich kristalline Phasen von aufrechtstehenden Molekülen, die eine typische Größenordnung von 100-10 000 nm² haben. Auf Au(111) formen Alkanthiole typischerweise eine hexagonale $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Struktur. Der Anordnungsprozess (ii) dauert 3-4 mal länger als die Bindungsphase (i), während die finale Reorganisationsphase 105-280 mal langsamer (bis zu mehreren Stunden) vonstattengeht.⁸ Alle drei Schritte können durch die Wahl des Lösungsmittels, Konzentration, Luftfeuchtigkeit, Moleküllänge, Temperatur und Substrat kontrolliert werden.⁶

Die Gruppe der SAMs lässt sich grob in zwei große Untergruppen einteilen; aromatische und aliphatische SAMs, wobei beide Gruppen eine Vielfalt an Formen aufweisen (siehe **Abbildung 2**). Aliphatische SAMs gehörten zu den ersten entdeckten Systemen und sind bereits weitestgehend untersucht worden. Sie zeichnen sich auf Grund einer HOMO-LUMO Lücke von 8-10 eV^{9,10} als ideale Isolatoren in elektronischen Anwendungen aus. Aromatische SAMs wurden das erste Mal von Rubinstein et al. eingeführt¹¹ und haben sich seitdem als ein Standard-System in

Molekularelektronik etabliert. Mit einer HOMO-LUMO Lücke von ca. 6,8 eV gehören sie immer noch zu den Isolatoren.¹² Aufgrund seines rigiden Rückgrats bildet es komplexe polymorphe Strukturen mit unterschiedlichen Moleküldichten aus, deren Ursache und Kontrolle immer noch erforscht wird.¹³

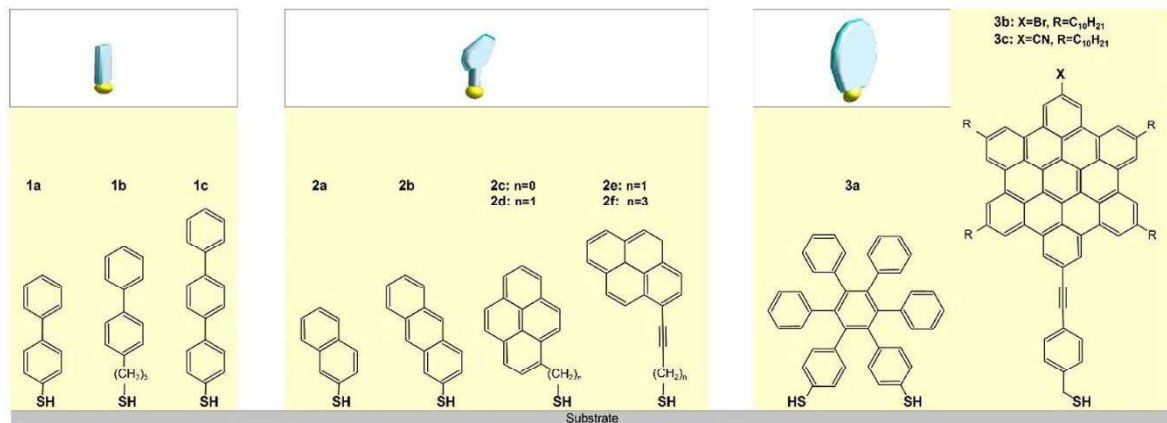


Abbildung 2: Übersicht über die Vielfalt an aromatischen Präkursor Molekülen für SAMs. (1a-c) Stäbchenförmige Moleküle, die eine gewisse Rotationsfreiheit der einzelnen Phenyl-Gruppen besitzen, (2a-f) kondensierte Moleküle, deren jeweiliges Rückgrat eine höhere Steifheit aufweisen und (3a-c) sperrige und voluminöse Moleküle, die nur Monolagen mit geringer Packungsdichte formen (Abbildung stammt aus [14]).

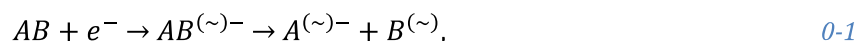
Aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit und der geringen Menge an notwendigem Material zur großflächigen Modifizierung von Oberflächen, haben sich SAMs als äußerst attraktiv herausgestellt und finden daher Anwendung in der Modifizierung von Oberflächeneigenschaften,^{15,16} Nanostrukturierung,¹⁷ als Haftvermittler von komplexen Strukturen^{15,18} und als Mittel für Oberflächenpassivierung, wie zum Beispiel bei Korrosionsschutz¹⁹ und Antifouling Beschichtungen.^{20,21}

1.2. Kohlenstoffnanomembranen

Die Entdeckung von SAMs in den Achtzigern fiel zusammen mit der Etablierung von oberflächensensitiver Analytik, wie der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS von engl.: X-ray photoelectron spectroscopy), der Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: Near Edge X-Ray Adsorption Fine Structure, NEXAFS), der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (engl.: angle-resolved photoemission spectroscopy, ARPES), Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS) und der Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRRAS). Eine Hauptfrage war, inwiefern die zu untersuchende Probe während der Messung durch die verwendete Strahlung modifiziert bzw. zerstört wird.²² Während die Kopfgruppen von Alkanthiolen beim Aussetzen von UV-Licht oxidierten,²³ sorgte die Bestrahlung durch Röntgenstrahlen und Elektronen, dass ebendiese zerfielen und degradierten.²⁴ Dieses Verhalten gegenüber Elektronenstrahlung macht sie attraktiv für Anwendungen als positiver Elektronenstrahlresist.²⁵ Anders verhält es sich bei aromatischen Molekülen. In mehreren Arbeiten konnte gezeigt werden, dass die Bestrahlung von aromatische SAMs mit niederenergetischer Elektronen (50-100 eV) zum Abspalten des Wasserstoffs und der Brechung von Kohlenstoffbindungen durch Sekundärelektronen und dem lateralen Vernetzen der Kohlenstoffradikale führt. Dabei müssen es nicht unbedingt Primärelektronen sein, denn ein ähnliches Verhalten wurde zusätzlich bei Heliumionen²⁶ und Extrem ultravioletter Strahlung²⁷ beobachtet. Es konnte in Bestrahlungsstudien an hochenergetischen Elektronen (0,5-20 keV) gezeigt werden, dass die Verwendung von höheren Energien nicht notwendigerweise zu einem höheren Maß an Vernetzung führt.²⁸ Die laterale Stabilisierung der Membran geht mit der Zersetzung und Defragmentierung der Schicht einher. Anfangs wurden vernetzte aromatische SAMs auf ihre Anwendung als positiver Elektronenstrahlresist untersucht und optimiert.^{17,24} Später konnte die Schicht mit Hilfe eines Polymethylmethacrylat (PMMA) gestützten Wassertransfers freistehend hergestellt werden.^{29,30} Seitdem hat sich der Forschungsfokus auf Anwendungen als Gas- und Wasserfilter,³¹ Biochip,^{18,32} TEM-Probenträger^{30,33} und Nanodielektrikum^{34,35} verschoben.

Vier Interaktionsmechanismen zwischen niederenergetischer Elektronen und aromatischer Moleküle müssen ein besseres Verständnis der Vernetzung berücksichtigt werden. Dipolare Dissoziation (DD), neutrale Dissoziation (ND), dissoziative Ionisation (DI) und dissoziative Elektronenbindung (engl. dissociative electron attachment, DEA).³⁶ Dieser Abschnitt beschränkt sich auf die Darstellung des dissoziativen Elektronenbindungsprozesses, dessen Wechselwirkungsquerschnitt von aromatische Kohlenwasserstoffe in Gasphase ($\sim 10^{-6}$ - 10^{-7} cm²) nahe beim gemessenen Wert für Biphenylthiol-SAMs (BPT-SAMs) liegt.³⁷ Die DEA ist ein resonanter Prozess, bei dem Elektronen mit Energien zwischen 0 und 5 eV vom Molekül eingefangen werden (in diesem Fall die C-H, S-Au und N-O Bindung), um ein negatives

Übergangszustand zu bilden, dass sich im angeregten Vibrations- und/oder elektrischen Zustand befindet. Im nächsten Schritt wird entweder das Elektron wiederum emittiert (Autoablösung) oder es kommt zur Dissoziation der chemischen Bindung. Übrig bleiben ein Anion und ein neutrales Fragment. Dieser Mechanismus wird in folgender Gleichung dargestellt



wobei (\sim) für einen angeregten Vibrations- und/oder elektrischen Zustand steht.

NEXAFS gibt Aufschluss über die elektronischen Eigenschaften und die Orientierung der Moleküle. Studien an BPT-SAMs liefern einen Neigungswinkel des Moleküls zur Oberflächennormalen von 15° bzw. 31° .^{37,38} Durch das Bestrahlen der BPT-SAMs mit Elektronen kommt es zu einer Änderung der NEXAFS-Charakteristik. Während die π^* -Resonanz abnimmt, kommt es zu einem Anstieg der σ^* -Resonanz. Turchanin et al. erklären dieses Verhalten als Folge des partiellen Verlustes der Aromatizität durch das Aufbrechen der Phenylringe während des Bestrahlens.³⁷ Die Veränderung geht mit der Verbreiterung der einzelnen Resonanzen, einer Winkelzunahme des Neigungswinkels auf 25° bzw. 41° und einer Zerstörung der molekularen Ordnung des kompletten Films einher.³⁷ Tai et al. konnten mittels NEXAFS an Terphenyldimethanthiol (TPDMT)-SAMs zeigen, dass durch die Verwendung von niedrigeren Elektronenenergien (10 eV) der Vernetzungsgrad beeinflussen werden kann.³⁹ Aufgrund der Unterdrückung elektronisch angeregter C-H* Zustände in Metallnähe, kommt es nur in unmittelbarer Grenzfläche zwischen SAM und Vakuum zum Vernetzen der Phenylringe. Gleichzeitig bleibt ein hohes Maß an Ordnung erhalten.

Um die Abspaltung des Wasserstoffs vom Phenylring nachzuweisen, wurde eine IRRAS-Studie an BPT-SAMs umgesetzt. Das Brechen der C-H Bindungen sollte einen Verlust der Valenzschwingung (3046 cm^{-1} und 3038 cm^{-1}) der aromatischen C-H Gruppen zur Folge haben. Diese Änderung konnte bereits 1999 von Geyer et al. nachgewiesen werden.⁴⁰ Zusätzlich zum Verlust der C-H Streckvibrationen, konnte die Verminderung der Ringschwingungen (ca. 1475 cm^{-1} und 1005 cm^{-1}) des Phenylrings beobachtet werden. Das aromatische Dipolmoment wird durch den Verlust der Wasserstoffe reduziert und die Vibration des Phenylrestes nimmt ab. Die Unordnung im Film sorgt zusätzlich für die Verbreiterung der Ringstreckmoden.

Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) wurde an BPT-SAMs und -CNMs durchgeführt, um die Valenzstruktur und die nach dem Vernetzen neu entstandenen Arten von Bindungen zu untersuchen.³⁷ Das HOMO-Level von BPT-SAMs wurde bei einer Energie von 3,9 eV relativ zur Fermi-Energie des Goldes identifiziert (**Abbildung 3 IV** vgl. schwarze Kurve mit der gestrichelten

theoretischen Kurve). Nach dem Bestrahlen der Probe mit 45 mC/cm^2 kommt es zu erheblichen Änderungen. Zum einen bei der Feinstruktur durch einen Energieverlust bei höheren Energien

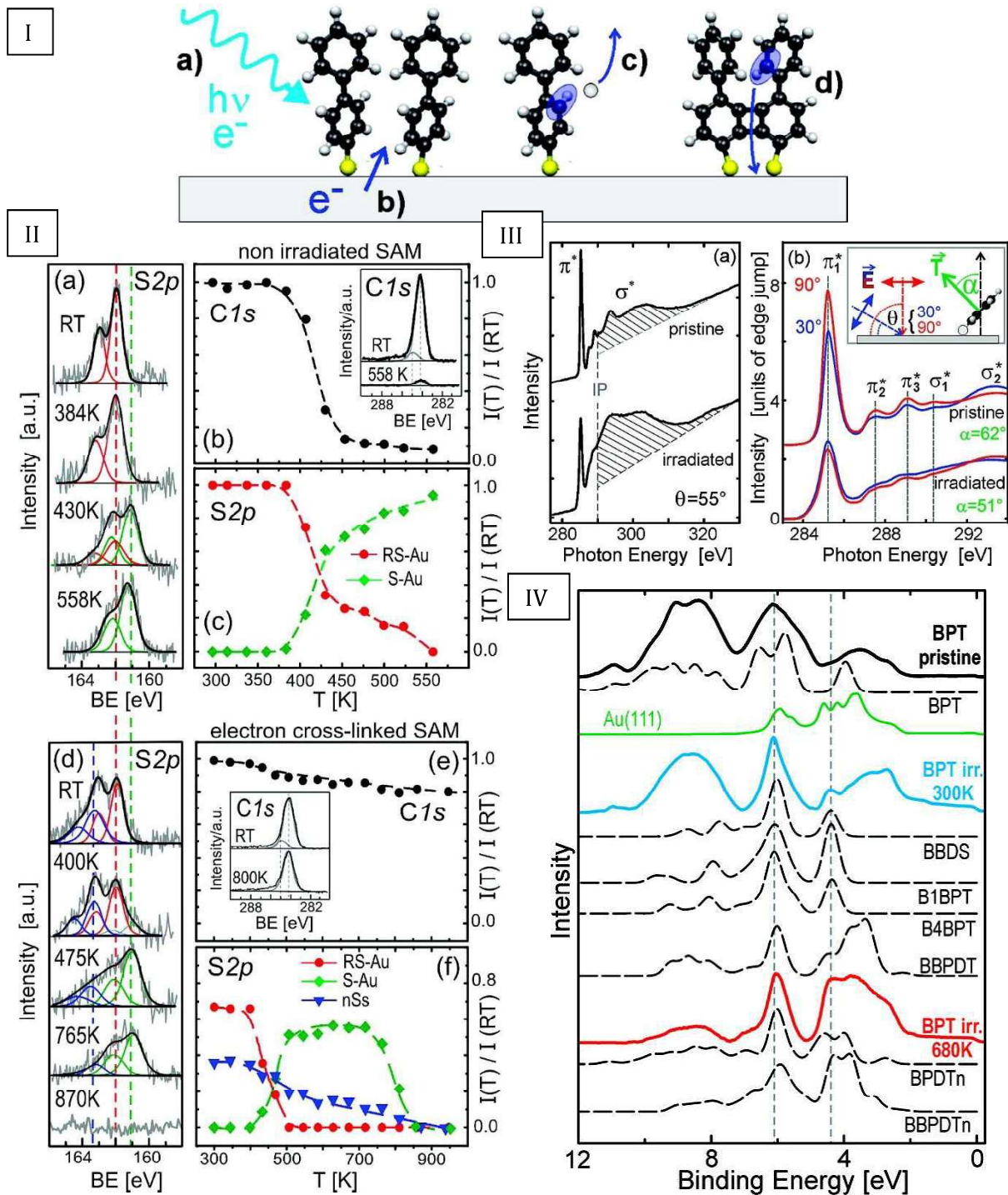


Abbildung 3: (I) Schematische Darstellung des Vernetzungsvorgangs. a) Die Bestrahlung mit Primärelektronen sorgt dafür, dass b) aus der Oberfläche stammende Sekundärelektronen von den Kohlenstoffatomen eingefangen werden und c) dabei ein Wasserstoffatom ablösen. d) Selbstaustilgung angeregter Zustände mittels Tunneln der Elektronen zum Substrat. (II) Temperaturabhängige XPS-Studie an BPT-SAM: (a) S2p Spektrum. (b) Abnahme des C1s und (c) S2p Signals. Temperaturabhängige XPS-Studie an BPT-CNM: (d) S2p Spektrum. (e) Abnahme des C1s und (f) S2p Signals. (III) (a) und (b) NEXAFS-Spektren von unbehandelte und vernetzte SAMs. (IV) UPS-Spektren von BPT-SAM, -CNM und Simulationen von Biphenyl-Paaren. (alle Abbildungen stammen aus [37])

(7-10 eV) und zum anderen im Auftauchen zusätzlicher Peaks bei 2,7 und 4,4 eV (siehe **Abbildung 3 IV**, blaue Kurve). UPS Simulationen von einzelnen BP-Paaren, die an unterschiedlichen Stellen vernetzt sind, liefern Rückschlüsse zu dem Zustandekommen des UPS-Spektrums für BPT–CNMs.

Das Spektrum eines vernetzten BPT–SAMS kann aus Spektren nichtvernetzter BPT- Moleküle und BPT-Paaren, die am Schwefel, am unteren, oberen oder beiden Phenylringen vernetzt sind beschrieben werden. Diese Beobachtung wurde durch parallele Arbeiten mit Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS) bestätigt, bei denen die größten Fragmente durch BPT-Paare erklärt werden können.⁴¹ Eingehende Studien an TPDMT–SAMS und –CNMs von Feng et al. mittels UPS und inversen UPS geben Aufschluss über die HOMO-LUMO-Lücke.¹² Für die unbehandelten Moleküle liegt die Energielücke bei $6,8 \pm 0,2$ eV. Der Abstand des LUMO-Levels zur Fermi-Energie des Goldes beträgt dabei 3,2 eV. Nach dem Vernetzen nimmt die Bandlücke um 0,9 eV ab. Der Grund dafür liegt weniger in der Änderung der besetzten Zustände, sondern in der Modifizierung der LUMO Level. Der Abstand des LUMO-Levels zur Fermi-Energie nimmt mit steigender Bestrahlungsdosis ab und fällt für 50 mC/cm^2 auf 2,55 eV. Zusätzliche temperaturabhängige Messungen weisen eine photovoltaische Aufladung und einen Anstieg des Grenzschichtwiderstands auf,⁴² ähnlich wie bereits bei elektrochemischen Impedanzmessungen beobachtet.⁴³ Somit hat die CNM trotz Abnahme der HOMO-LUMO-Lücke einen isolierenderen Charakter als ein unbehandelter SAM. Die Autoren erklären diese Unvereinbarkeit mit dem Verdrehen der Phenylringe während des Vernetzens, was zur Reduzierung der Ladungsträgerbeweglichkeit führt, und mit der Abnahme des durch Phononen herbeigeführten Ladungstransports.¹²

Untersuchungen mit XPS an BPT–SAMS (Dosis $D = 45 \text{ mC/cm}^2$ und Elektronenenergie $E = 50 \text{ eV}$ in UHV) zeigen das Auftreten von organischen Sulfiden (R-S-R) oder goldstabilisierten Dithiolen (R-S-S-R).⁴⁴ Das Vernetzen der aromatische Moleküle geht mit einer Abnahme der Schichtdicke und des Kohlenstoffanteils um ca. 10% einher. Bei 4-Nitro-Biphenylthiol (NBPT) und 4-Cyano-Biphenylthiol (CBPT) SAMS findet eine Umwandlung der jeweiligen Endgruppen in Aminogruppen unter der Bildung von Wasser statt.^{28,40,45} Dieses System wird Janus-Membran genannt, da die Amino- und die Schwefelgruppen der CNM durch Funktionalisierungen chemisch modifiziert werden können. Bei der Verwendung von halogenierten SAMS führt die Bestrahlung mit Elektronen zu der Abspaltung der Halogene. Abhängig von der Bindungsenergie zwischen Halogen und Phenylring kann die Effizienz der Vernetzung beeinflusst werden.^{46,47}

Das Vernetzen eines aromatischen SAM beeinflusst die mechanischen Eigenschaften und die thermische Stabilität. Anhand thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) konnte gezeigt werden, dass Biphenylthiol–SAMS nur Temperaturen bis 375 K widerstehen können, während

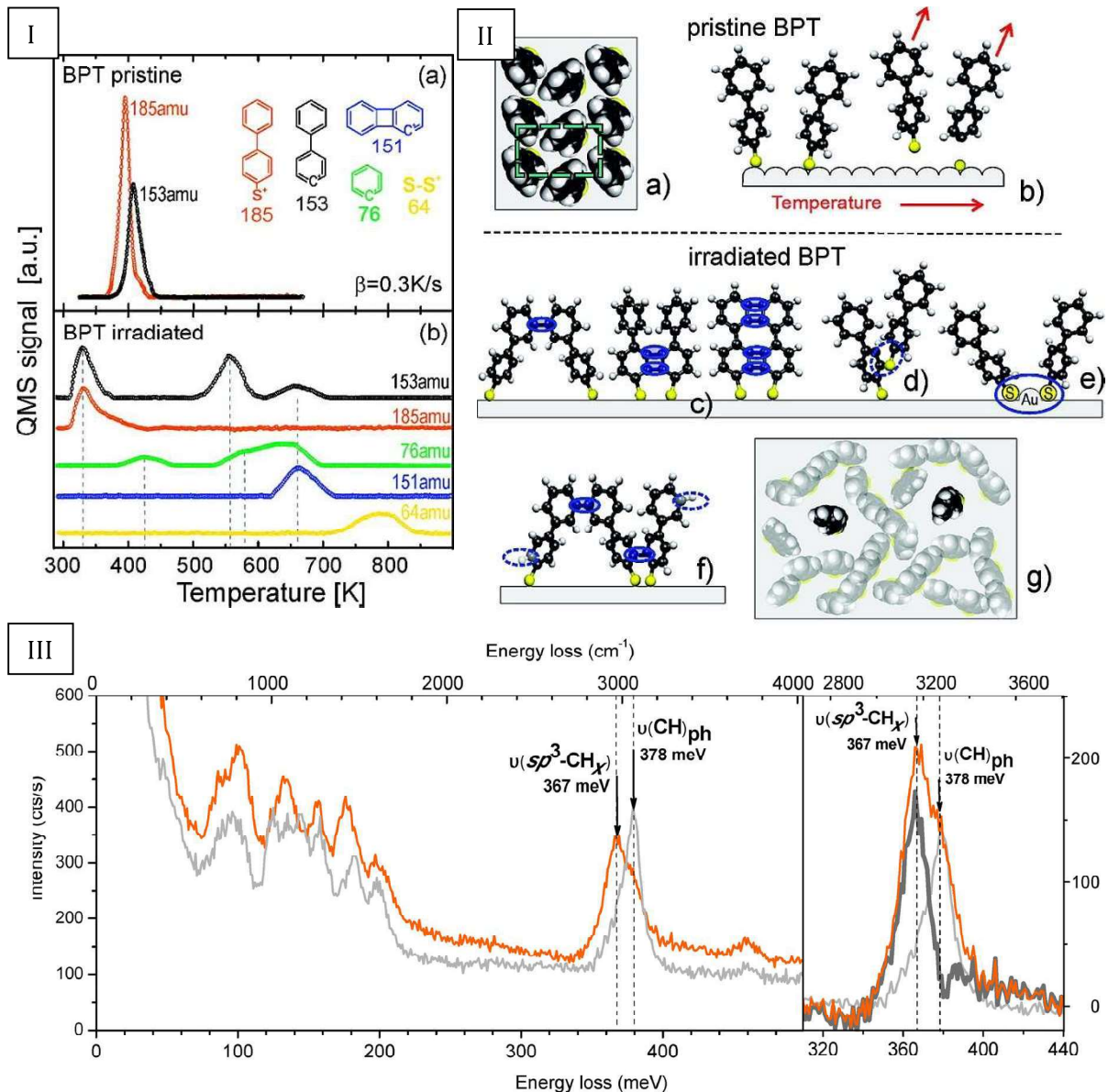


Abbildung 4: I TDS-Spektren eines (a) BPT-SAM und (b) einer BPT-CNM. II Schematische Darstellung der a) Anordnung von BPT-SAMs, b) dem Verhalten von SAMs bei steigender Heiztemperatur, c-f) den möglichen Vernetzungskonfigurationen und g) einer möglichen Molekülkonfiguration nach dem Vernetzen. (alle Abbildungen stammen aus [37]) III HREELS-Spektrum eines unbehandelten und bestrahlten TPT-SAM. Die verwendete Elektronenenergie entspricht 6 eV. (Abbildung stammt aus [48])

Biphenylthiol-SAMs Temperaturen bis zu 1000 K standhalten, wenn sie vorher mit einer Elektronendosis von 50 mC/cm^2 bestrahlt wurden.⁴⁴ Bei unbehandelte SAMs desorbieren einzelne Moleküle im UHV bei 396 K und einzelne aromatische Fragmente bei 405 K. Nach dem Bestrahlen desorbieren einzelne unvernetzte Moleküle aufgrund der reduzierten van-der-Waals-Wechselwirkung mit den vernetzten Nachbarmolekülen bereits bei 330 K. Nach weiterem Erhöhen der Temperatur ($\sim 425 \text{ K}$), desorbieren einzelne Phenyl-Einheiten, die von Molekülen stammen, bei denen nur der untere Phenylring mit den Nachbarn vernetzt ist. Bei Temperaturen zwischen 550 K und 700 K taucht ein breiter Desorptions-Peak aufgrund von weiteren Phenyl-Einheiten auf, begleitet von Biphenyl-Fragmenten bei 557 K und 660 K, die nur eine einzelne

Bindung zum Nachbarmolekül haben. Phenyl-Einheiten, die eine Doppelbindung zum Nachbarmolekül haben desorbieren erst bei 665 K. Bei 750 K konnte ein weiterer Desorptions-Peak gemessen werden, der einer Disulfidspezies zugeordnet wird. Die Features der Desorptionsspektren stimmen mit den beobachteten Änderungen bei temperaturabhängigen XPS-Messungen überein. Bei 900 K ist insgesamt 10% des Kohlenstoffsignals verloren gegangen. Eine Umwandlung von CNM in nanokristallines Graphen (NC-Graphen) hat stattgefunden.⁴⁹

Abbildung 4 III stellt die Arbeit von Amiaud et al. vor, die hochaufgelöste Elektronenenergieverlustspektroskopie (HREELS) an unbehandelten und vernetzten p-Terphenylthiol (TPT) SAMs durchgeführt haben.⁴⁸ Dort wurde speziell das Verhalten der $\nu(\text{CH})_{\text{ph}}$ -Streckmode bei Elektronenbestrahlung untersucht. Durch die Variation der Anregungsenergie (3-10 eV) konnte ein eindeutiges Resonanzverhalten bei 6 eV bestimmt werden. Beim Bestrahlen der Probe mit Elektronen dieser Energie nimmt die Intensität der $\nu(\text{CH})_{\text{ph}}$ -Mode (378 meV) um 50% ab und eine neue Schwingung bei tieferen Energien (367 meV) entsteht. Dieser Peak lässt sich der $\nu(\text{sp}^3\text{-CH}_x)$ -Mode zuschreiben, die bei Molekülen mit sp^3 -hybridisierten CH_x -Gruppen auftaucht.⁴⁸ Das ist ein weiterer Beleg für den Verlust an Aromatizität beim Vernetzen der Phenylringe. Negative Ionen-Resonanz wurde in dem Zusammenhang als Ursprung für den Verlust der Aromatizität identifiziert. Dabei wird ein emittiertes Sekundärelektron aus dem Substrat von einem Kohlenstoffatom im Phenylring eingefangen, ohne dass sich dabei ein Wasserstoffatom ablöst. Dieses negative Ion kann dann durch mehrere Prozesse zerfallen, die allesamt zur lateralen Polymerisierung der Phenylringe führen, ohne dass die Phenylringe dabei aufbrechen. Bestrahlung durch Elektronen mit 1 eV führt zu keiner Änderung im HREELS Spektrum. Weitere Studien, bei denen eine Elektronenenergie von 50 eV verwendet wurde, konnten frühere Beobachtungen, die mit IRRAS gemacht wurden, bestätigen. Der Einfluss der Elektronen auf die einzelnen Vibrationsmoden ist für Elektronen mit einer Energie von 50 eV deutlich größer, als für Elektronenenergien von 1 eV oder 6 eV.⁵⁰ Bereits bei Dosen $<10 \text{ mC/cm}^2$ ist die Intensität der $\nu(\text{CH})_{\text{ph}}$ -Mode auf einen Bruchteil gesunken, während sich die restlichen Schwingungsmoden verbreitern und zu einer nicht identifizierbaren Bande zusammenschmelzen. Zusätzliche Analysen mittels Elektronenstimulierte Desorptionsspektroskopie (ESD) konnten nachweisen, dass H_2 , CH, CH_2 , CH_3 und sogar C_6H_5 während der Bestrahlung desorbiert. Der Wasserstoffgehalt nimmt mit steigender Dosis ab und konvergiert gegen $28 \pm 13\%$ der Ausgangsmenge.⁵⁰ Diese Ergebnisse bieten einen ersten Einblick in die Wechselwirkung von aromatischen Molekülen mit Elektronenstrahlung, deren Energie in unmittelbarer Nähe der C-H-Bindungsenergie liegt.

Eine Bestrahlungsreihe mit Heliumionen lieferte weitere Einsicht in den makroskopischen Vernetzungsvorgang. Mit einem Heliumionenstrahl wurden Bereiche mit unterschiedlichen Dosen vernetzt und auf ein SiO_2 -Substrat transferiert. Während die bereits vollständig vernetzten

Bereiche den Transfer überstehen, fallen die instabilen Bereiche auseinander und hinterlassen freie Stellen bzw. Defekte. **Abbildung 5 I a-h** zeigt eine Messreihe, bei der erkennbar ist, wie die vernetzten Bereiche mit zunehmender Strahlungs-dosis immer größer werden. Erst bilden sich einzelne punktförmige Bereiche, die dann zusammenwachsen und wurmartige Formen bilden. Bei höheren Dosen wachsen die vernetzten Bereiche in alle Richtungen zusammen bis sie eine komplett intakte CNM formen (siehe auch **Abbildung 5 II**).

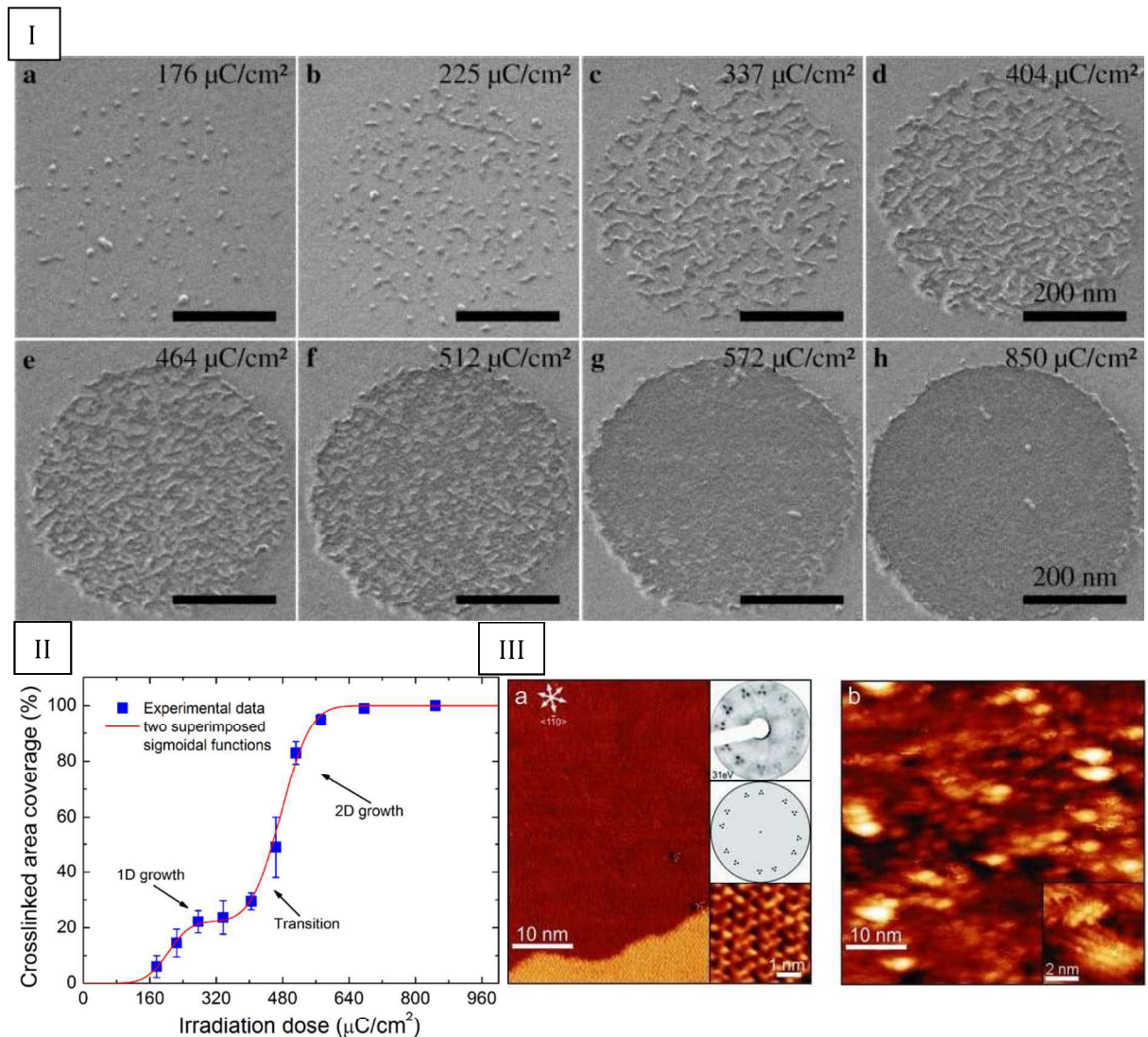


Abbildung 5: I a-h) HIM Aufnahmen von transferierten CNMs, die alle mit unterschiedlichen Ionendosen bestrahlt wurden. II Die Flächenbedeckung in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis weist drei Phasen der CNM Bildung auf. (Abbildungen stammt aus [51]) III STM Abbildung von a) BPT-SAM und b) -CNM auf Cu(111). (Abbildung stammt aus [52])

Die laterale Vernetzung geht mit der Stabilisierung der Membran und dem Anstieg des Elastizitätsmoduls einher. Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften von CNMs mittels eines Bulge (zu Deutsch Aufwölbung) Tests^{53,54} und mechanischer Resonatoren⁵⁵ liefern ein Elastizitätsmodul (E-Modul) von 6-12 GPa und eine Eigenspannung von 40-120 MPa, die sich während des Vernetzens aufbaut. Die Messung der maximalen Zugfestigkeit einer freistehenden

CNM, die solange von einem Stickstoffstrom aufgebläht wird, bis sie reißt, liefert Werte zwischen 440 MPa und 720 MPa. Dabei hängen die mechanischen Eigenschaften stark von dem Präkursormolekül ab. Zhang et al. konnten zeigen, dass das E-Modul durch die Verwendung von kondensierten und starren Molekülen bei ca. 20 GPa liegt, während flexible Ausgangsmoleküle ein E-Modul von nur ca. 10 GPa besitzen.⁵⁴

Rastersondenmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy, STM) ist das optimale Instrument um Wachstumsstudien an Oberflächen und kristalline Phasen von SAMs zu untersuchen. Daher gibt es bereits eine Vielzahl an Arbeiten, die sich mit der Selbstaggregation von aromatischen Molekülen und die Bildung von unterschiedlichen Phasen beschäftigen.^{13,56} Es stellt sich die Fragen wie ein vernetzter SAM bzw. wie Moleküle im STM aussehen, die eine kovalente Bindung zu den Nachbarmolekülen haben. Da das Vernetzen aromatischer Systeme zur Amorphisierung und zur Umordnung der einzelnen kristallinen Phasen führt, gibt es nur wenige Arbeiten mit dem STM, die sich dieser herausfordernden Frage stellen. Matei et al. zeigen STM-Arbeiten an vernetzte BPT-SAMs auf Cu(111) (**Abbildung 5 III b**).⁵² Nach dem Bestrahlen wird eine eindeutige topographische Veränderung erkennbar. Die langreichweitige Ordnung der Moleküle geht verloren und die RMS-Oberflächenrauigkeit steigt von 0,3 Å auf 1 Å an. Diese Beobachtung wird durch Low-Energy Electron Diffraction (LEED) Messungen bestätigt, die ein Verschwinden der typischen BPT-SAM LEED-Muster nach dem Bestrahlen verzeichnen. Trotzdem konnte zwischen den amorphen Phasen eine kurzreichweitige Ordnung mit einer Periodizität von 5,5 Å detektiert werden, die ähnlich groß ist wie bei unbehandelte BPT-SAMs. Mit steigender Heiztemperatur sinkt dann die Größe der amorphen Bereiche und nanokristalline Graphenphasen entstehen, die dann bei Temperaturen von 800°C zu größere Graphenbereiche zusammenwachsen.

Um den genauen Vernetzungsvorgang besser zu verstehen wurden Simulationen an BPT-SAMs durchgeführt. Erste grundlegende Arbeiten wurden von Cabrera-Sanfelix et al. durchgeführt, die sich dabei der Dichtefunktionaltheorie bedient haben.⁵⁷ Simulationen der Anordnungsgeometrie von BPT-SAMs auf Au(111) lieferten bereits mit Experimente übereinstimmende Ergebnisse (**Abbildung 6 IA**). Entfernt man die Wasserstoffatome an den Seiten der Phenylringe, so formen die Moleküle spontan kovalente Bindungen mit den Nachbarn, was zu der Bildung von graphenartigen Nanodomänen führt (**Abbildung 6 IB**). Auch das teilweise Brechen der Schwefel-Gold-Bindungen kann durch diese Simulation erklärt werden. Großflächige Molekulardynamik-Simulationen von Mrugalla und Schnack konnten dieses Verhalten reproduzieren.⁵⁸ Beim Minimieren der Energie des Kohlenstoffsystems durchläuft die CNM mehrere lokale Minima, bis es sich irgendwann in eine graphenartige Struktur verwandelt. Nach dem Unterbrechen der Energieminimierung, erhält man ungeordnete metastabile Zustände (**Abbildung 6 II A und B**), die stark von der Ausgangsstruktur des SAMs abhängen (**Abbildung 6 III A und B**). Dieses Verhalten

entspricht der amorphen Struktur, die mittels STM und Transmissionselektronenmikroskopie beobachtet wurde.^{49,52}

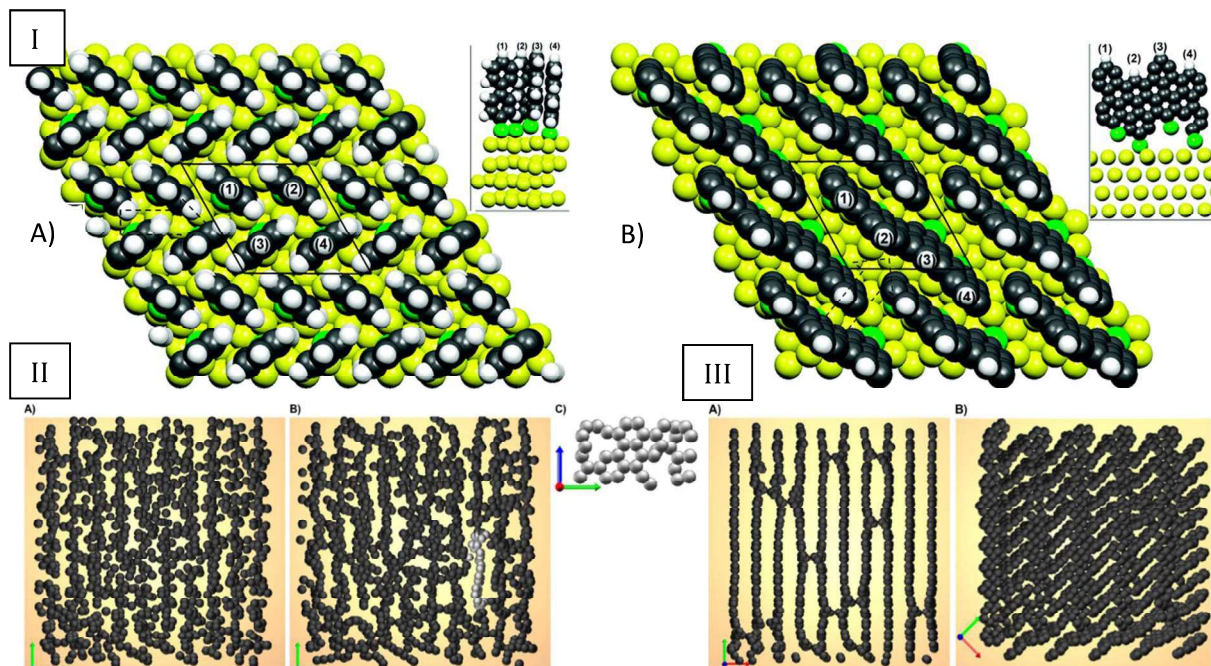


Abbildung 6: I DFT Simulationen an A) unbehandelten und B) vernetzten BPT-SAM. Die Vernetzung führt zur Bildung von Graphendomänen. (Abbildung stammt aus [57]) II A-C) Molekuldynamik-Simulationen, bei denen nicht das globale Minimum, sondern quasistabile lokale Minima die amorphe Struktur der CNM beschreiben III Die Ausgangskonfiguration der Moleküle bestimmt die finale Anordnung nach dem Vernetzen: A) dreieckiges Gitter oder B) Fischgrätenmuster. (Abbildung stammt aus [58])

1.3. Graphen

Graphen ist eine einatomige, dichtgepackte Kohlenstofflage (siehe **Abbildung 7 I a.** und **b.**), die eine hohe elektrische und thermische Leitfähigkeit (ca. 3000 W/mK) aufweist.⁵⁹ Dabei formt der Kohlenstoff eine hexagonale Struktur mit zwei Atomen pro Elementarzelle, die mit den Vektoren a_1 und a_2 aufgespannt werden, und zwei Untergittern A und B (siehe **Abbildung 7 II**). An den Ecken der ersten Brillouin-Zone (K-Punkte) treffen sich das Leitungs- und Valenzband. Die Ladungsträger gehorchen in dieser Umgebung einer linearen Dispersionsrelation (**Abbildung 7 III**), was sie zu Fermionen ohne Masse macht. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes kann der Dirac-Punkt durchgemessen und zwischen Elektronen- und Löcherleitung gewechselt

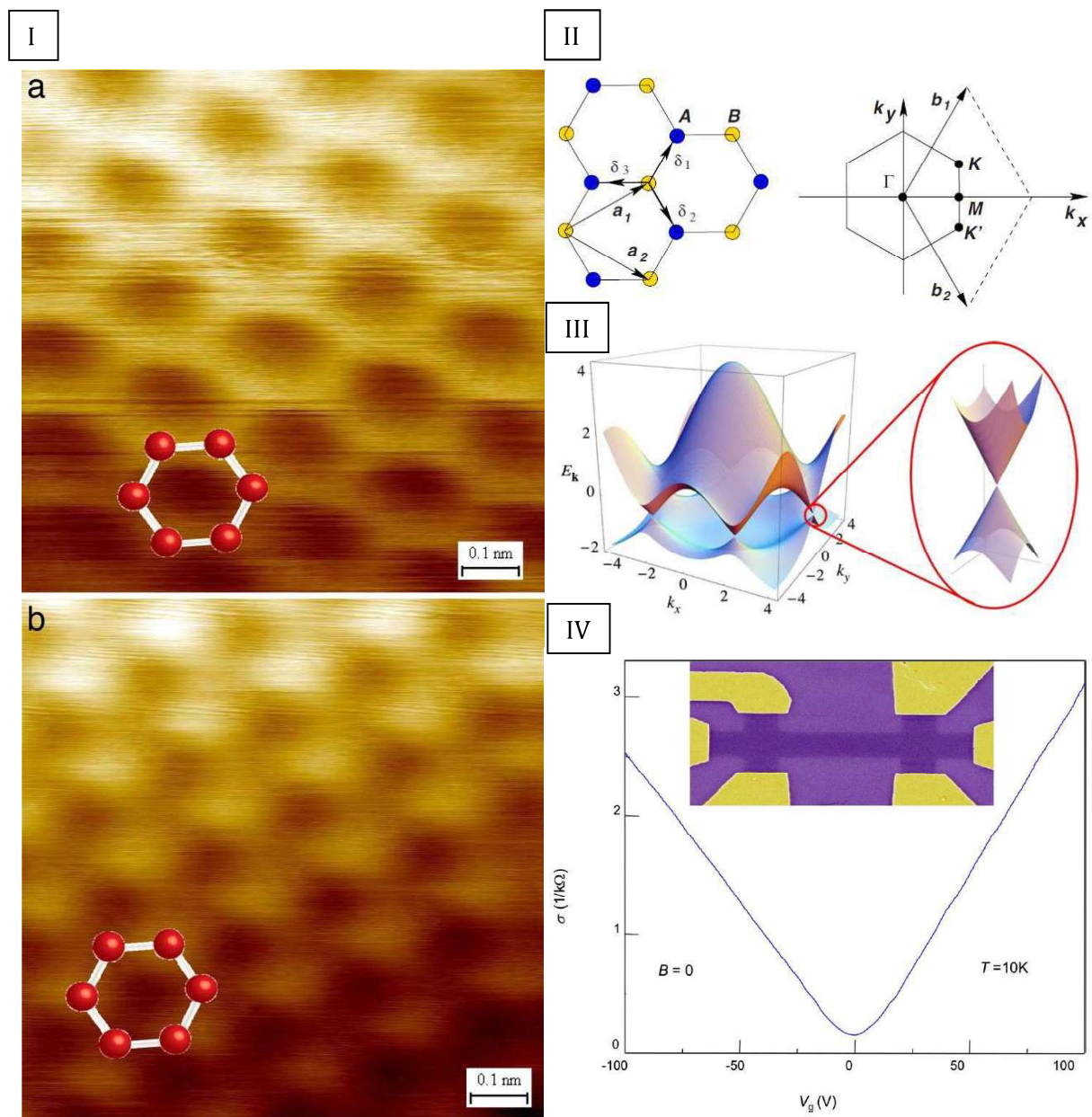


Abbildung 7: (I) a. STM Abbildung einer Graphenmonolage und b. einer Graphenmultilage, eindeutig zu erkennen an der „three-for-six“ Konfiguration, die man auch bei Graphit sieht. (Abbildung stammt aus [59]) (II) Kristallgitter, Brillouin Zone, III 3D Dispersionsrelation und IV ambipolares Verhalten von Graphen. (Abbildungen stammen aus [60])

werden (**Abbildung 7 IV**). Die Elektronenmobilität liegt bei $200\,000\text{ cm}^2/\text{Vs}$, was bis zu 10-mal größer ist im Vergleich zu herkömmlichen Halbleitern.⁶² Zudem weist Graphen ein E-Modul von 1 TPa auf, was es steifer macht als Diamant oder Baustahl.⁶³ Aufgrund seiner starken Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen gehört es zu den stabilsten Materialien der Welt. Graphen zeichnet sich mit einer Zugspannung von 130 GPa als deutlich widerstandsfähiger aus verglichen zu Kevlar (400 MPa) oder Stahl (360-690 MPa).⁶³ Und das trotz einem Gewicht von $0,77\text{ mg}/\text{m}^2$. Graphen ist komplett undurchlässig für Gase jeglicher Größe.⁶⁴ Zusätzlich absorbiert es nur 2,3% des sichtbaren Lichts, was es besonders interessant für optische Anwendungen macht.⁶⁵ Kohlenstoff ist das vierthäufigste Element im Universum und Grundstein des Lebens. Somit liegt eins der größten Potentiale von Graphen in nachhaltigen und umweltverträglichen Anwendungen. Eine mögliche Anwendung ist die Verwendung von porösen Graphenelektroden für Super- bzw. Ultrakondensatoren.^{66,67}

Ein Grund für die große Verbreitung von Graphen unter Wissenschaftlern ist die einfache Herstellungsmethode. Durch Delaminierung der einzelnen Graphenschichten vom Graphit können schnell und einfach qualitative hochwertige Graphendomänen von bis zu einzelnen μm^2 hergestellt werden,⁶⁸ die nur noch gereinigt und für das Experiment bearbeitet werden müssen. Diese Größenordnung reicht aber bei weitem nicht für großflächige Anwendungen aus. Daher wurden bereits einige alternative Herstellungsmethoden entwickelt, die alle ihre Vorteile und Nachteile haben. Dabei haben sich drei Methoden durchgesetzt: epitaktische Wachsen von Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung,⁶⁹⁻⁷¹ thermische Zersetzung von Siliziumcarbid (SiC)⁷²⁻⁷⁴ oder die chemische Reduktion von Graphenoxid.^{75,76} Während CVD-Graphen mit metallischen Verunreinigungen zu kämpfen hat,⁷⁷ verhindern Stufenkanten im SiC und Inhomogenitäten im Graphen, dass sich diese Methode etabliert hat. Reduziertes Graphenoxid lässt sich zwar in großen Mengen herstellen, büßt dafür aber Reinheit und Größe der Graphendomänen ein. Bisher ist es somit nicht gelungen die oben beschriebenen Eigenschaften von Graphen (Ballistische Leitfähigkeit, Elektronenmobilität, mechanische Stabilität etc.), die allesamt im Labor gemessen wurden, in alltagstauglichen Anwendungen zu reproduzieren. Jeder Versuch der Fertigung des Graphen in benötigter Reinheit und Strukturhomogenität macht Graphen entweder teuer oder nicht massentauglich.

In den letzten Jahren sind viele neue 2D Materialien auf der Bildfläche aufgetaucht. Graphan,⁷⁸ hexagonales Bornitrid,^{79,80} Wolframdiselenid,⁸¹ Molybdändisulfid,⁸² Silicen,^{83,84} Stanen⁸⁵ oder eine ganze Reihe an zweidimensionalen Polymeren.⁸⁶ In Kombination mit Graphene bilden sie sogenannte van-der-Waals-Heterostrukturen, die eine breite Vielfalt an neuen Möglichkeiten eröffnen.⁸⁷ Erste Arbeiten haben sich bereits mit lateralen und horizontalen Graphene-CNM Heterostrukturen auseinandergesetzt.^{88,89} NBPT-CNMs auf Graphen eröffnen die Möglichkeit Graphen chemisch zu funktionalisieren ohne Defekte in das Graphen zu implantieren.

1.4. Nanokristallines Graphen

Untersuchungen der thermischen Stabilität von Kohlenstoffnanomembranen führten zu der Entdeckung der Umwandlung einer amorphen nichtleitenden CNM in nanokristallines Graphen. Seitdem Andre Geim und Konstantin Novoselov im Jahr 2010 den Nobelpreis für das zweidimensionale Material, Graphen, erhalten haben, interessiert sich neben einer immer größer werdenden Forschungsgemeinschaft auch die Medienlandschaft für dieses „Wundermaterial“. Ähnliche Kohlenstoffsysteme wie zum Beispiel nulldimensionale Fullereene oder eindimensionale Kohlenstoffröhrchen, ziehen seit jeher das Interesse von Forschern auf sich. Trotz der vielversprechenden Eigenschaften, die im Labor bestimmt worden sind, haben die Materialien größtenteils noch nicht Einzug in den Alltag gehalten. Bei Graphen soll das anders werden. In den letzten Jahren fand ein Wettlauf vieler Arbeitsgruppen auf der Suche nach immer günstigeren und großflächigeren Herstellungsmethoden von Graphen statt. Zum einen wurde das Delaminieren von Graphen aus hochorientiertem pyrolytischem Graphit mit Klebestreifen weiter optimiert.⁶⁸ Zum anderen kamen neue Techniken wie das epitaktische Wachsen von Graphen mittels chemischer Gasphasenabscheidung,^{69–71} die thermischer Zersetzung von Siliziumcarbid^{72–74} oder die chemische Reduktion von Graphenoxid^{75,76} dazu. Eine weitere vielversprechende Möglichkeit Graphen herzustellen ist, die Pyrolyse amorpher, zweidimensionaler Kohlenstofffilme.^{49,90,91} Biphenylthiole zum Beispiel, desorbieren zwar bereits bei Temperaturen von 350-450 K von der Oberfläche und sind somit für Pyrolyse nicht geeignet, bleiben aber, nachdem sie durch Elektronenbeschuss vernetzt werden, bei Temperaturen bis über 1200 K stabil. Das Tempern von CNMs bei Temperaturen >800 K, führt zur Umwandlung von amorphen Kohlenstoff in nanokristalline (NC) Graphenphasen (siehe **Abbildung 8 I** und **II**). Die G- und D-Bande bei 1605 cm^{-1} und 1365 cm^{-1} sind ein Indikator dafür, dass hier eine graphenartige nanokristalline Form vorliegt, die ähnlich auch bei reduziertem Graphenoxid⁹² oder Graphennanobändern⁹³ beobachtet wurde. Das Erhöhen der Pyrolysetemperatur, führt zum Wachstum der Nanometer großen Graphendomänen und zur Zunahme der Leitfähigkeit (**Abbildung 8 III**). Abhängig vom Substrat wachsen die nanokristallinen Phasen zusammen und bilden μm -große Graphenflächen. Dabei hängt es vor allem davon ab, ob das Substrat katalytische Eigenschaften hat (wie z.B. bei Kupfer) oder nicht.⁵² Es konnte gezeigt werden, dass CNMs freistehend und somit ohne Einfluss einer Oberfläche in NC-Graphen umgewandelt werden können.

Ladungstransport:

Beim Graphen sorgen masselose Dirac-Fermionen für einen ballistischen Ladungstransport. Auch pyrolysierte CNMs sind leitend. Die elektrischen Eigenschaften der geheizten CNM wurden auf ihren Ladungstransporteigenschaften hin untersucht.⁴⁹ Da bei der Pyrolyse nur ca. 60% des Kohlenstoffs in Graphen umgewandelt wird,⁴⁹ muss verifiziert werden inwiefern der restliche

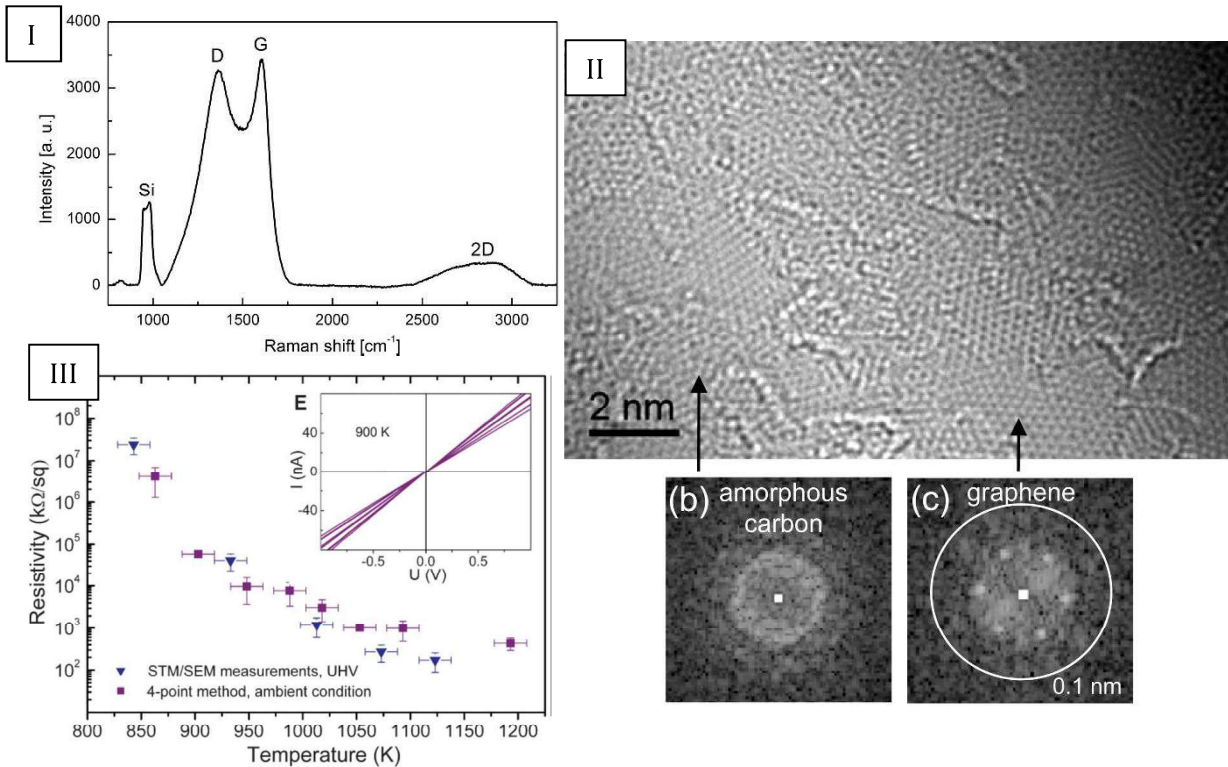


Abbildung 8: (I) Raman Spektrum von NC Graphen auf SiO₂. (II) a) Aberrations-korrigierte Hochauflösungs-Transmissionselektronenmikroskopie (HRTEM) Aufnahme von freistehendem NC-Graphen. Lokale Fouriertransformation verifizieren die Präsenzen zweier Phasen: b) amorpher Kohlenstoff und c) Graphen. (Abbildungen stammen aus [49]) (III) Der Flächenwiderstand einer Einzellage NC-Graphens in Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur. (Abbildung stammt aus [94])

amorphe Kohlenstoff Einfluss auf den Ladungstransport nimmt. Diese Fragestellung wurde mit temperatur- und schichtdickenabhängigen Messungen an Hall-Bar Strukturen untersucht. Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen weisen einen Anstieg der Leitfähigkeit bei steigender Umgebungstemperatur auf (**Abbildung 9 I**). Dies ist bei NC-Graphen, das bei Temperaturen zwischen 900 und 1050 K pyrolysiert wurde, besonders ausgeprägt. Die Leitfähigkeit σ gehorcht dem zweidimensionalen Mott-Gesetz:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_1}{T} \right)^{1/3} \right] \quad 0-2$$

wobei T_1 ein Parameter ist, der die Dichte der lokalisierten Zustände an der Fermikante und die Lokalisationslänge der Wellenfunktion zwischen benachbarten Graphendomänen berücksichtigt. Sind die Ladungsträger stark lokalisiert, so kann der Ladungstransport nur durch thermisch ausgelöstes Variable-Range Hopping (VRH) stattfinden. Bei höher geheizten Proben ist der Einfluss der Temperatur, bei der gemessen wird, geringer, so dass das 2D-Mott-Gesetz durch das Potenzgesetz $\sigma(T) \propto T^{0.5}$ ersetzt wird. Ein Übergang vom Isolator zum Halbleiter hat sich vollzogen, bei dem der Ladungstransport durch thermisch aktiviertes VRH zwischen

schwachlokalisierten Elektronenzuständen stattfindet. Das NC-Graphen besteht somit aus Grapheninseln, die durch amorphen Kohlenstoff voneinander getrennt sind. Die Graphenflächen weisen typischerweise einen Durchmesser von ca. 5 nm auf. Diese Größenordnung stimmt mit den HRTEM-Arbeiten überein. Das Stapeln der einzelnen NC-Graphenschichten zu Multischichten, führt zu einem Isolator-Halbleitend-Übergang (**Abbildung 9 II**). Der Ladungstransport der Elektronen in einer Multischicht aus NC-Graphen ist nicht mehr auf einen zweidimensionalen Transport limitiert. Dadurch, dass sich die Elektronen beim VRH zwischen den einzelnen Ebenen bewegen können, sinkt der effektive Abstand zwischen den Grapheninseln und die Leitfähigkeit steigt an.

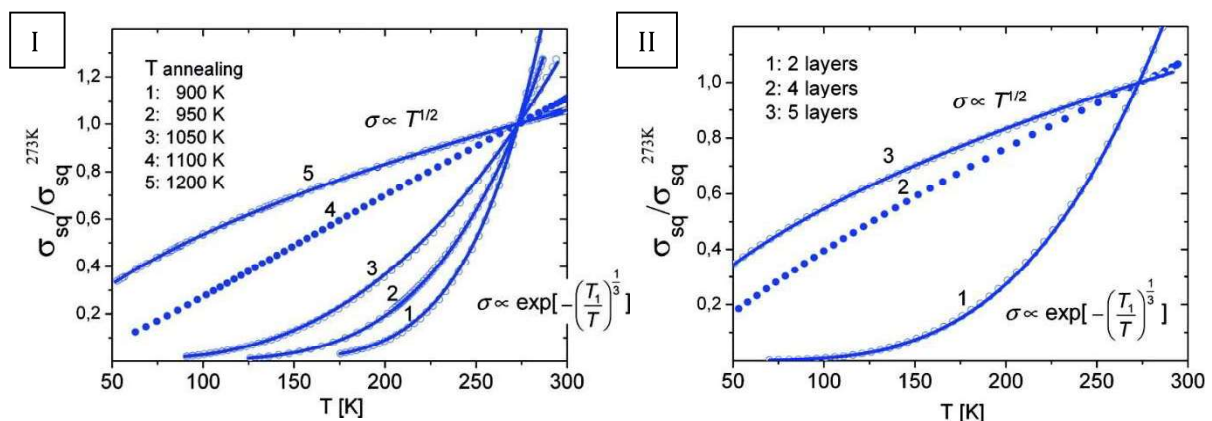


Abbildung 9: I Temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit von bei unterschiedlichen Temperaturen pyrolysiertem NC-Graphen. II Temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit von NC-Graphen, das aus unterschiedlich vielen CNM-Lagen hergestellt wurde. (Abbildungen stammen aus [49])

Die bisher dargestellten Ergebnisse basieren alle auf NC-Graphen, das im UHV pyrolysiert wurde. Rhinow et al. haben eine weitere Möglichkeit NC-Graphen herzustellen entwickelt.⁹¹ Dafür pyrolysierten sie CNMs in einem Rohrofen bei Atmosphärendruck (Ar/H₂ Umgebung). Das dabei entstandene NC-Graphen ist vergleichbar mit im UHV pyrolysiertem NC-Graphen. Um die elektrischen Eigenschaften weiter zu optimieren, wurden unterschiedliche Substrate verwendet. SiO₂-, SiN_x- und Quarzwafer eignen sich für sehr hohe Temperprozesse. Die Leitfähigkeit dieser Schichten ist jedoch deutlich geringer als die von auf Gold getemperten CNMs.⁹⁵ Um größere Graphenbereiche zu erlangen und somit eine höhere Leitfähigkeit zu erreichen, sind katalytische Substrate wie Kupfer vorteilhaft. STM-Arbeiten in Kombination mit Raman-Spektroskopie und HRTEM-Abbildungen an pyrolysierten CNMs auf Cu(111) und freistehend zeigen, dass bereits bei Temperaturen von 1050 K die nanokristalline Phase überwunden wird und mikrometergroße Bereiche entstehen, in denen sich kein amorpher Kohlenstoff befindet. Elektrischen Vermessungen weisen ein graphentypisches amipolares Feldeffekt-Verhalten, einen Quanten-Hall-Effekt und Shubnikov-de Haas-Oszillationen auf.⁵²

1.5. Molekül-Tunnelkontakte

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl an Reviews veröffentlicht, die sich der neuesten Entwicklungen in Molekularelektronik widmen.⁹⁶⁻¹⁰¹ In diesem Abschnitt werden theoretische Modelle vorgestellt, die für die Beschreibung der Tunnelvorgänge verwendet werden.

1D Tunneln durch eine Barriere:

Der Ladungstransport von Elektronen durch einen Molekül-Tunnelkontakt lässt sich am einfachsten mit dem Tunneln von Elektronen durch eine Barriere mit der Höhe ϕ und der Dicke d beschreiben. Im eindimensionalen Fall lässt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit

$$T = \frac{1}{\left[\left(k^2 + \frac{\kappa^2}{2k\kappa} \right)^2 \cdot \sinh(\kappa d) \right]} \quad 0-3$$

mit den Wellenvektoren k (außerhalb der Barriere) und κ (innerhalb der Barriere), aus der zeitunabhängigen Schrödingergleichung herleiten.⁹⁶ Für eine Barrierenhöhe von $\phi \gg E$ und $\kappa d \gg 1$, kann die Transmissionswahrscheinlichkeit durch

$$T = \frac{16k^2\kappa^2}{[(k^2 + \kappa^2)^2]} \cdot \exp(-2\kappa d) \quad 0-4$$

vereinfacht werden.⁹⁶ Da der Tunnelstrom proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit ist, weist er eine exponentielle Abhängigkeit zur Dicke der Barriere auf.

Simmons Modell:

Das Simmons Modell basiert auf eine rechteckige Barriere, die sich mit zunehmender Spannung V ($eV < \phi$) zu einer trapezförmigen Barriere verformt. Das typische nichtlineare Verhalten des Tunnelstroms lässt sich dann mit

$$J = \frac{e}{4\pi^2\hbar d^2} \cdot \left\{ \left(\phi - \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \alpha \left(\phi - \frac{eV}{2} \right)^2 d \right] - \left(\phi + \frac{eV}{2} \right) \exp \left[-\frac{2(2m)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \alpha \left(\phi + \frac{eV}{2} \right)^2 d \right] \right\} \quad 0-5$$

beschreiben.¹⁰² Der α Parameter dient dazu, die Form der Barriere zu variieren. In den beiden Grenzfällen formt sich der Tunnelstrom zu

$$J = \left(\frac{(2m\phi)^{1/2} e^2 \alpha}{\hbar d^2} \right) \cdot V \cdot \exp \left[- \frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha (\phi)^{1/2} d \right] \quad 0-6$$

für kleine Spannungen und

$$J = \left(\frac{e}{4\pi^2 \hbar d^2} \right) \cdot \left(\phi - \frac{eV}{2} \right) \cdot \exp \left[- \frac{2(2m)^{1/2}}{\hbar} \alpha \left(\phi - \frac{eV}{2} \right)^{1/2} d \right] \quad 0-7$$

für hohe Spannungen um. Diesen Zusammenhang macht sich die Übergangsspannungsspektroskopie (engl.: transition voltage spectroscopy, TVS) zunutze.^{103,104} Das Auftragen der gemessenen Stromdichte in der Fowler-Nordheim Darstellung ($\log(I/V^2) - 1/V$), liefert ein logarithmisches Verhalten für kleine und ein lineares Verhalten für hohe Spannungen. Der Übergang von einem Bereich in den nächsten wird als Übergangsspannung (engl.: transition voltage, TV) bezeichnet.

Aus den beiden Ausdrücken lässt sich die vereinfachte Simmons Gleichung

$$J = J_0 \cdot \exp(-\beta \cdot d) \quad 0-8$$

ableiten,¹⁰² die häufig für dickenvariierende Studien verwendet wird. Dabei ist J_0 der Strom, der fließen würde, wenn nur noch die beiden Barriere-Elektrode Grenzschichten existieren würden, und $\beta = 2 \left(\frac{2m\phi}{\hbar^2} \right)^{1/2}$ ein Maß für die Barrierenhöhe. Somit bestätigt das Simmons Modell den exponentiellen Zusammenhang zwischen Tunnelstrom und Barrierendicke, der auch im einfachen 1D Tunneln durch eine Barriere ermittelt wurde.

Landauer Formulierung:

Im Landauer Formalismus bewegen sich Elektronen während des kohärenten Tunnelvorgangs entlang einer energieabhängigen Transmissionsfunktion

$$T(E) = \frac{\Gamma_L \Gamma_R}{[E - E_0]^2 + [\Gamma_L + \Gamma_R]^2} \quad 0-9$$

wobei Γ_L und Γ_R den Einfluss der Verbreiterung des Energielevels aufgrund der Kopplung zu den Elektroden und E_0 die Energie des beteiligten Molekülorbitals beschreiben. Der Tunnelstrom I lässt sich durch die Transmissionsfunktion und die Fermi-Verteilungen der Elektroden beschreiben:

$$I = \frac{2e}{h} \int T(E) \cdot [f_L(E) - f_R(E)] dE \quad 0-10$$

Die Fermi-Verteilung lautet

$$f_{L/R} = \frac{1}{1 + \exp[(E - \mu_{L/R})/k_B T]} \quad 0-11$$

mit dem elektrochemischen Potential $\mu_{L/R}$ der jeweiligen Elektroden. Bisher gibt es noch keinen quantitativen Ausdruck für die längenabhängige Transmissionsfunktion, in der Regel wird dann der Zusammenhang

$$T(d) \propto \exp\left(-2 \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \cdot d\right) \quad 0-12$$

verwendet.^{105,106}

Differenzierbarkeit der einzelnen Tunnelmechanismen:

Der Ladungstransport in Tunnelkontakten lässt sich durch unterschiedliche Mechanismen beschreiben. Zum einen gibt es das direkte Tunneln mit $J \propto V \cdot \exp(-2d/\hbar \cdot \sqrt{2m\phi})$, das temperaturunabhängig ist und eine lineare Strom-Spannung-Kennlinie aufweist. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen den beiden Elektroden kommt es ab einer bestimmten Feldstärke zu einer Verformung der Austrittsarbeit ϕ_W , die ein Maß für die Energiebarriere ist. Elektronen können die Elektrode verlassen und durch die Barriere tunneln. Dieses Verhalten wird Fowler-Nordheim-Tunneln genannt, ist temperaturunabhängig und weist im Fowler-Nordheim-Diagramm einen linearen Verlauf auf. Die Tunnelbarriere kann durch das Heizen des Tunnelkontaktes minimiert werden. Dann kommt es zur thermionischen Entladung und die Elektronen gehorchen der Richardson Gleichung $J = AT^2 \exp((\phi - e\sqrt{eV/4\pi\epsilon d})/k_B T)$. Dieses Verhalten lässt sich in der Strom-Spannung-Charakteristik erkennen, da für thermionisches Tunneln $\ln J \propto V^{1/2}$ gilt. Eine weitere Tunnelart, die von der Temperatur abhängt, ist der resonante Hopping-Mechanismus. In diesem Fall tunneln Elektronen entlang von diskreten Zuständen in der Barriere von einer Elektrode zu anderen. Diese Art von Ladungstransport dominiert nur für Längen, in denen nichtresonantes Tunneln unterdrückt ist. Der Tunnelstrom $J \propto Vd \exp(-\phi/k_B T)$ wird für die Verifizierung des Transportmechanismus durch $\ln(J/T^2) \propto 1/T$ aufgetragen. Dieses Verhalten beginnt üblicherweise ab Barrierendicken von mehreren Nanometern.¹⁰⁷

2. Methoden

2.1. Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Eine der verbreitetsten und gängigsten Untersuchungsmethoden in der Oberflächenphysik ist die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl.: X-ray photoelectron spectroscopy, XPS). Die Grundlagen des photoelektrischen Effektes wurden 1887 von Heinrich R. Hertz entdeckt,¹⁰⁸ danach dauerte es 7 Jahrzehnte, bis Kai Siegbahn ein labortaugliches Instrument zur Analyse chemischer Zusammensetzungen entwickelte.^{109,110}

Beim XPS wird die zu untersuchende Probe im Ultrahochvakuum (UHV) mit weicher monochromatischer Röntgenstrahlung (Al-K α , $h\nu = 1486,6$ eV; Synchrotronstrahlung ≤ 20 keV) bestrahlt. Die Photonen dringen mehrere Mikrometer in die Probe ein und erzeugen Photoelektronen. Die Elektronen aus kernnahen Orbitalen liefern direkte Informationen über die chemischen Elemente der Probe, da die Bindungsenergie der Elektronen von verschiedenen Einflüssen abhängt. Dominierend wirkt die chemische Verschiebung, die, aufgrund von Elektronentransfer zwischen Nachbaratomen, zu einer Verschiebung der Spektrallinie führt und Aussagen über die Hybridisierung, die Oxidationsstufe und den Valenzzustand eines Elements zulässt. Wird die Probe elektrisch mit dem Potential des Detektors kontaktiert, so wird die Bindungsenergie E_B der Photoelektronen durch

$$E_B = h\nu - E_{KIN} - \phi_{SPEC} \quad 0-12$$

beschrieben. Dabei ist $h\nu$ die Energie der Röntgenphotonen, E_{KIN} die Energie der emittierten Photoelektronen und ϕ_{SPEC} die Austrittsarbeit des Spektrometers. Die Austrittsarbeit des Spektrometers wird bei der Einstellung des Instruments gemessen und über eine externe Spannungsquelle an den Analysator angelegt, damit er kompensiert wird und ein direkter Zusammenhang zwischen der Anregungsenergie, der gemessenen kinetischen Energie und der gesuchten Bindungsenergie entsteht. Nach der Emission der Bindungselektronen werden die Löcher durch Relaxation und Röntgenfluoreszenz oder mittels Augerelektronen gefüllt. Da die mittlere Reichweite von Photoelektronen maximal einige nm beträgt, ist XPS eine oberflächensensitive Methode.¹¹¹ Bei homogenen Schichten auf flachen Substraten lassen sich mit Hilfe der mittleren freien Weglänge λ der zu untersuchenden Schicht und des Zusammenhangs

$$-\ln \frac{I}{I_0} \cdot \lambda \cdot \cos \theta = d \quad 0-13$$

die Dicke d ermitteln. Dafür wird die Intensität eines Referenzsignals I (in diesem Fall das Au4f Signal) für die Probe und I_0 für eine reine Referenzprobe (in diesem Fall gereinigtes Gold) ohne Schicht gemessen und verglichen. Dabei ist wichtig, dass beide Proben unter dem gleichen

Austrittswinkel Winkel θ (bezüglich der Oberflächennormale) vermessen werden. Diese Methode basiert auf eine starke Vereinfachung und berücksichtigt keine Fremdatome oder Inhomogenitäten in der Schicht. Außerdem liegt die maximale zu ermittelnde Schichtdicke bei ca. 3λ .

Ein Röntgenphotoelektronenspektrometer besteht aus drei Teilen; der Röntgenquelle, dem Energieanalysator und dem Photoelektronendetektor. Als Röntgenquelle wird üblicherweise Magnesium oder Aluminium als Elektrodenmaterial verwendet. Dieses wird mit Elektronen definierter Energie (Al 1486,6 eV, Mg 1253,6 eV) bestrahlt. Dabei macht man sich zunutze, dass die charakteristische K_{α} -Linie besonders intensiv ist und Röntgenstrahlung mit einer Halbwertsbreite von höchstens 0,7 eV erzeugt. Ein zusätzlicher Monochromator filtert unerwünschte Bremsstrahlung und reduziert die Halbwertsbreite auf bis zu 0,3 eV. Die aus den ersten Nanometer der Oberfläche ausgelösten Photoelektronen werden in den Energieanalysator gelenkt, wo die kinetische Energie bestimmt wird. Die Aufgabe des Analysators ist es, nur Elektronen mit einer festen Energie durchzulassen, die dann vom Detektor gemessen werden. Dies wird in den meisten Fällen mithilfe eines Halbkugelanalysators, der aus zwei Halbkugeln besteht, zwischen denen eine Potentialdifferenz angelegt wird (Constant Analyser Transmission, CAE-Modus), erreicht. Nur Elektronen mit der richtigen Passenergie E_{PASS} gelangen durch die Halbkugel, Elektronen mit höherer bzw. niedrigerer Energie stoßen gegen die Wände und gelangen nicht zum Detektor. Vor dem Detektor wird eine variable Bremsspannung U_{BREMS} angelegt, die die eintreffenden Elektronen abbremst, so dass nur Photoelektronen mit der kinetischen Energie

$$E_{KIN} = E_{PASS} + e \cdot U_{BREMS} \quad 0-14$$

detektiert werden. Der Detektor misst die Anzahl der einkommenden Photoelektronen pro Zeiteinheit. Vorher wird das Signal mittels eines Kanalelektronenvervielfachers (von engl. channel electron multiplier) verstärkt. Dieser besteht aus einem Kanal, an dessen Wände die Primärelektronen weitere Sekundärelektronen ausschlagen, wodurch die Anzahl der Elektronen lawinenartig zunimmt. Eine Spannung entlang des Kanals sorgt dafür, dass die Elektronen weiterhin beschleunigt werden und nicht an Energie verlieren. Über einen Elektronendetektor kann das verstärkte Stromsignal ausgekoppelt und ausgelesen werden.

Alle Messungen in dieser Arbeit wurden mit einem Multiprobe XPS von Omicron, bei einem Druck von 10^{-9} - 10^{-10} mbar durchgeführt. Als Röntgenquelle wurde eine Aluminium-Elektrode verwendet, durch die monochromatische Strahlung mit einer Energie von 1486,6 eV (K_{α} -Strahlung) erzeugt wird. Die Photoelektronen wurden unter einem Winkel von 13° relativ zu Oberfläche detektiert. Der hemisphärische Analysator (Sphera) besitzt eine Energieauflösung von 0,1 eV.

2.2. Heliumionen Mikroskopie

Das Heliumionen Mikroskop ist eine bildgebende Methode, die sich an dem Aufbau und Funktionsprinzip eines Rasterelektronenmikroskops anlehnt.¹¹² Statt Elektronen zum Abrastern der Probe zu verwenden, werden Heliumatome benutzt, die an einer extrem feinen Spitze aus drei Atomen, dem sogenannten Trimer, ionisiert werden. Somit dient jedes Atom der Spitze als Quelle für einen Heliumionenstrahl. Die ganze Spitze befindet sich in einer Heliumatmosphäre,¹¹³ die auf Flüssigstickstofftemperaturen abgekühlt wird. Das ionisierte Heliumatom wird aufgrund der anliegenden Potentialdifferenz zwischen der Spitze und dem Extraktor in Richtung Probe beschleunigt. Auf dem Weg werden zwei der entstandenen Strahlen durch eine Blende blockiert, so dass nur noch einer durch das Linsensystem geführt wird. Dort wird der Strahl mittels ionenoptischen Linsen auf einen Durchmesser von 0,25 nm Halbwertsbreite fokussiert. Trifft der Strahl auf die Oberfläche, so kommt es zur Abspaltung von Sekundärelektronen, die mittels eines Everhard-Thornley-Detektors detektiert werden. Jedes Heliumion erzeugt im Mittel 2-8 Sekundärelektronen, die zur Signalstärke beitragen.¹¹⁴ Somit können höhere Signalstärken realisiert werden als in einem Rasterelektronenmikroskop, bei dem die Sekundärelektronenausbeute δ für Primärelektronen mit einer Energie ≥ 20 keV bei $\delta \leq 0,5$ Elektronen liegt.¹¹⁵ Eine zweite Möglichkeit, um die Oberfläche abzubilden, basiert auf dem Detektieren der rückgestreuten Heliumionen mit einem Mikrokanalplatten-Detektor (engl. micro channel plate, MCP). Dieser sogenannte „Rutherford backscattered ion imaging“-Modus liefert zum Beispiel Informationen über die Kristallorientierung.¹¹⁶ Ein weiterer Vorteil vom HIM ist die deutlich schmalere Fläche, aus denen Sekundärelektronen emittiert werden, da Heliumionen im Vergleich zu Elektronen tiefer in das Substrat eindringen und es dadurch zu weniger Streuprozessen an der Oberfläche kommt. Das sorgt für eine erhöhte Auflösung. Ein weiterer Vorteil ist die Nutzung einer Floodgun zur Kompensation von Oberflächenladungen. Somit kann selbst für isolierende Proben eine hohe Auflösung erreicht werden ohne Aufladungseffekte zu erhalten.

In dieser Arbeit wurde das Modell Orion Plus der Firma Carl Zeiss SMT verwendet. Eine übliche Beschleunigungsspannung von 29 - 37 keV und Ionenströme (blanker current) von 0,2 – 0,4 pA wurden für die Aufnahmen eingestellt. Die Größe der Lochblende betrug 10 μm .

2.3. Rastersondenmikroskopie

Rastertunnelmikroskopie:

Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy, STM) ist ein Verfahren, das mit Hilfe einer scharfen leitfähigen Spitze eine leitfähige Oberfläche abrastert und dabei den Tunnelstrom zwischen der Spitze und der Probe misst. Wird der Tunnelstrom durch das Variieren des Abstands zwischen der Probe und der Spitze konstant gehalten, so liefert das indirekt Informationen über die Oberflächentopographie. Eine weitere Möglichkeit ist es den Abstand der Spitze zur Oberfläche konstant zu halten und die Stromänderung zu messen. Der Tunnelstrom I_T setzt sich in erster Näherung aufgrund

$$I_T \sim U \exp(-\sqrt{\phi} \cdot d) \quad 0-15$$

aus der angelegten Spannung U , der Barrierenhöhe ϕ und der Barrierenbreite d zusammen.¹¹⁷ Obwohl ein Zusammenhang zwischen dem Abstand und dem Tunnelstrom existiert, sind quantitative Aussagen zum Höhenprofil nicht immer möglich, da nicht die Position der Atome, sondern die lokale Zustandsdichte gemessen wird. Somit können Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche abgegriffen werden. Mittels Rastertunnelspektroskopie, bei der die STM Spitze an eine feste Position fixiert und die Spannung durchgeföhren wird, kann daher die Zustandsdichte der Oberfläche gemessen werden.

Alle STM-Abbildungen wurden mit einem Omicron Multiscan Variable Temperature STM aufgenommen. Als Spitze wurde eine chemisch geätzte Wolframspitze verwendet, die vorher mit Argonplasma gesputtert wurde. Der Tunnelstrom lag bei 40 pA und die angelegte Spannung wurde bei -300 mV gehalten.

Rasterkraftmikroskopie:

Beim Rasterkraftmikroskop wird eine feine Spitze verwendet, die an einem Cantilever befestigt ist, um die Oberfläche abzurastern.¹¹⁸ Durch Auslenkung des Cantilevers, wird die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche gemessen. Somit ist diese Methode nicht auf leitfähige Oberflächen beschränkt. Die Kräfte lassen sich in zwei Bereiche einteilen. Zum einen wirkt die anziehende, langreichweitige van-der-Waals-Kräfte (Orientierungs-, Induktions- und Dispersionskräfte), zum anderen kommt es bei geringen Abständen zu kurzreichweitiger Abstoßung, die auf dem Pauli-Prinzip basiert. Das gesamte Potential lässt sich durch das Lennard-Jones Potential beschreiben. Die Wechselwirkung der Spitze mit der Oberfläche und die daraus resultierende Auslenkung des Cantilevers wird mittels eines Lasers, der auf die Rückseite des reflektierenden Cantilevers gerichtet ist, und einer Vierquadrantenphotodiode, die die Auslenkung des Laserstrahls detektiert, ausgelesen. Abhängig von der Beschaffenheit der

Oberfläche und der Fragestellung werden in dieser Arbeit zwei unterschiedliche Arbeitsmodi verwendet. Im statischen Kontaktmodus wird die Spitze bis zum direkten mechanischen Kontakt mit der Oberfläche angenähert. In diesem Modus wird entweder die Kraft konstant gehalten und das Verfahren der Probe mit den Piezokristallen gemessen, oder es wird der Abstand der Spitze zur Probe konstant gehalten und die Änderung der Kraft durch die Photodiode gemessen. Im Kontaktmodus erhält man aufgrund der Lateralkraft neben dem Höhenprofil noch zusätzliche Informationen bezüglich der lokalen Reibungskräfte zwischen Probenoberfläche und Spitzenapex. Das liefert beispielsweise bei Proben, die aus mehreren Materialien bestehen, zusätzliche Informationen über die Beschaffenheit und Inhomogenität. Im Nicht-Kontakt-Modus wird der Cantilever mit seiner Resonanzfrequenz angeregt und über die Probe gerastert. Dabei wird die Amplitude des Cantilevers konstant gehalten, die Frequenzänderung detektiert und als Feedbacksignal zur Topographiedetektion verwendet. Dabei hat die Spitze keinen Kontakt mit der Oberfläche, anders als im Tapping-Modus.

Durch die Verwendung von leitfähigen bzw. metallisierten AFM-Spitzen im Kontaktmodus, kann der Strom zwischen Spitze und Oberfläche gemessen werden um somit Informationen über die orts aufgelöste Leitfähigkeit zu erlangen. Eine externe Spannung wird dabei zwischen der Spitze und dem Substrat angelegt und der Strom während des Abrasterns gemessen. Dieser Modus wird Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (CP-AFM) genannt.

Die Untersuchungen im CP-AFM Modus wurden mit einem NTEGRA-AFMs der Firma NT-MDT durchgeführt. Dabei wurde die Probe geerdet und die Spannung am Cantilever variiert. Es wurden vorzugsweise Pt-Spitzen im Kontakt-Modus verwendet. Die restlichen AFM Abbildungen wurden von mir mithilfe des NTEGRA-AFMs entweder im Kontakt- oder im Tapping-Modus aufgenommen.

Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie:

In seiner Arbeit über die „Contact electricity of metals“ konnte Lord Kelvin durch eine systematische Untersuchung eine Potentialdifferenz zwischen unterschiedlichen Metallplatten detektieren.¹¹⁹ Diese Potentialdifferenz verringerte sich, wenn beide Platten über einen Leiter kontaktiert wurden. Der Grund für diese sogenannte Kontaktpotentialdifferenz (engl.: contact potential difference, CPD) ist eine unterschiedliche Austrittsarbeit der Metallplatten.

Mithilfe der Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (engl.: Kelvin probe force microscopy, KPFM) können orts aufgelöste Aussagen über die CPD zwischen Spitze und Substrat gemacht werden.^{120,121} Die Messungen werden im Nicht-Kontakt-Modus durchgeführt, somit befindet sich die Spitze im attraktiven Regime. Für KPFM wird eine leitfähige AFM-Spitze benötigt, an die

zusätzlich zu der mechanischen Resonanzfrequenz eine Wechselspannung V_{ac} auf der Frequenz der ersten harmonischen (6.2 x fundamentale Frequenz) angelegt wird.

Aufgrund unterschiedlicher Austrittsarbeiten kommt es zu einer Kontaktpotentialdifferenz

$$-eV_{CPD} = \phi_{tip} - \phi_{sample} \quad 0-16$$

zwischen Spitze und Substrat, wobei ϕ_{tip} die Austrittsarbeit der Spitze und ϕ_{sample} die Austrittsarbeit der Probe ist. Wenn sich die AFM-Spitze der Oberfläche annähert, wirkt eine elektrostatische Kraft F_{el} . Sind Probe und Spitze kontaktiert, fließt so lange ein Strom, bis beide Fermi-Energien auf einem Niveau liegen und das System im Gleichgewicht ist. Durch das Messen des Stroms, kann Aufschluss über die Austrittsarbeit gewonnen werden. Alternativ kann zwischen Spitze und Oberfläche eine variable Gleichspannung gelegt werden, die dem Kontaktpotential entgegenwirkt und dazu führt, dass die elektrostatische Kraft minimiert wird. Ist die Austrittsarbeit der Spitze bekannt (z.B. durch Kalibrationsmessungen mit UPS), kann die Austrittsarbeit der Probe bestimmt werden.

Wird eine Wechselspannung V_{ac} und eine variable Gleichspannung V_{DC} zwischen Spitze und Probe angelegt, so verhält sich das System wie ein schwingender Kondensator, auf dessen Elektroden die Kraft

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} [(V_{DC} \pm V_{CPD}) + V_{ac} \sin(\omega t)]^2 \quad 0-17$$

mit der Kapazität C und der Frequenz ω , wirkt. Diese Kraft kann in drei Einzelteile geteilt werden, wobei nur eine direkt von ω abhängt, nämlich

$$F_{\omega} = \frac{\partial C(z)}{\partial z} (V_{DC} \pm V_{CPD}) \cdot V_{ac} \sin(\omega t). \quad 0-18$$

Im AM-Modus (von engl.: amplitude mode) wird die elektrostatische Kraft F_{ω} anhand der Amplitude der Cantilever-Oszillation gemessen. V_{DC} wird variiert bis die Amplitude aufgehoben wird, sprich bis sie $-V_{CPD}$ entspricht. Die restlichen beiden Kräfte F_{DC} und $F_{2\omega}$ sorgen für eine statische Auslenkung oder werden für kapazitive Mikroskopie verwendet und können hier vernachlässigt werden.

Die Bestimmung der Austrittsarbeit wurde in Zusammenarbeit mit der Universität Basel durchgeführt. Dafür wurde ein Flex AFM der Marke Nanosurf mit einem Nanonis Controller von SPECS und einem externen Lock-In Verstärker von Zurich Instruments verwendet. Der gesamte

Aufbau befand sich in einer Glove-Box. Zum Abbilden wurde ein Pt/Ir Cantilever der Marke NanoSENSORS™ verwendet.

2.4. EGaIn-Tunnelkontakte

Im Laufe der letzten Jahrzehnte wurde eine Vielzahl an Techniken entwickelt, um die elektrischen Eigenschaften einzelner Moleküle, SAMs oder ähnlich dünner Schichten zu untersuchen. Die größte Schwierigkeit dabei ist die Herstellung einer Topoelektrode. Sie darf nicht zu hart sein, da sie sonst Defekte in dem Molekülfilm induziert. Metallatome dürfen außerdem nicht auf der Oberfläche diffundieren, da sie ansonsten, aufgrund von Defekten in der Molekülschicht, einen Kurzschluss mit der Bodenelektrode formen. Ein Material, das diese Anforderung erfüllt, ist Quecksilber (Hg). Bereits 1971 wurden Molekül-Tunnelkontakte bestehend aus Aluminium Bodenelektroden, Langmuir-Blodgett Filmen und Hg-Topoelektroden hergestellt und vermessen.¹²² Seitdem wurde diese Technik in immer mehr Arbeitsgruppen aufgenommen und weiterentwickelt. Neben den vielen Vorteilen, wie die einfache Handhabung und der hohen Ausbeute, gibt es jedoch auch eine Vielzahl an Nachteilen. Hg ist toxisch, amalgamiert mit metallischen Oberflächen, liefert eine hohe Anzahl an kurzgeschlossene Kontakte, wenn keine zusätzlich passivierende SAM-Schicht verwendet wird, und kann nur in einem Lösungsbad genutzt werden. Daher wurde die Hg-Topoelektrode immer mehr durch eutektische Gallium-Indium (EGaIn, 75% Ga, 24% In) Elektroden ersetzt. EGaIn Topoelektroden formen schonende Kontakte, die sich an die Form der Oberfläche anpasst. Dafür können handelsüblichen Spritzen oder speziell vorgefertigte Mikrokanäle verwendet werden. Es ist ungiftig, lässt sich bei Raumtemperatur und unter Umgebungsbedingungen handhaben, und ist kommerziell (Alfa Aesar) erhältlich. Eine passivierende Ga_2O_3 Schicht verhindert das Zerfließen des EGaIns in eine Tropfenform, dadurch können weiche Spitzen mit Spitzendurchmesser von einzelnen μm hergestellt werden. Gleichzeitig verhindert die Oxidschicht, dass das flüssige EGaIn in Defekte eindringt und Kurzschlüsse verursacht. Dadurch liegt die Ausbeute von funktionierende SAM-Tunnelkontakten bei $> 90\%$. Die Dicke der Oxidschicht beträgt ca. 0.7 nm. XPS und ToF-SIMS Studien zeigen, dass die Dicke der Ga_2O_3 Schicht zeitlich nicht zunimmt. Zusätzlich bilden sich hinter der Oxidschicht weitere Gallium- und Indiumoxide, die sich fädenartig (Breite ca. 3-4 μm) durch das EGaIn ziehen.¹²³ Die Ga_2O_3 Schicht ist ein Dielektrikum mit einer Dielektrizitätskonstante von 9,93-10,2¹²⁴ und einer Bandlücke von 4,85-4,99 eV.^{125,126} Aufgrund von Sauerstofffehlstellen, die leitfähige Filamente formen, hat es eine hohe Leitfähigkeit, die mindestens eine Größenordnung größer ist als die Leitfähigkeit eines Methanthiol-SAMs ($\text{CH}_3\text{-SH}$).¹²⁷ Reus et al. konnten zeigen, dass der zu untersuchende SAM und nicht die Elektroden für den Ladungstransport zuständig sind.¹²⁸ Die Rauigkeit der Elektrode liegt im μm Bereich, daher ist die optisch gemessene Kontaktfläche nicht die reale Kontaktfläche. Kalibrationsmessungen an ultraflachen hochgeordneten pyrolysierten Graphit (HOPG) haben gezeigt, dass nur 1/10.000 der optischen Kontaktfläche einen elektrischen Kontakt zu den Molekülen hat.¹²⁷ Daher kann die EGaIn-Methode keine quantitativen Aussagen über die Leitfähigkeit pro Molekül machen, sondern

nur über Änderungen aufgrund von unterschiedlichen funktionalen Gruppen oder unterschiedlichen Längen.

Studien mit EGaln-Topelektroden konnten zeigen, dass das Tunneln durch SAMs unempfindlich gegenüber einer Vielzahl an funktionalen Endgruppen^{129–133} und Kopfgruppen¹³⁴ ist. Es konnte aber ein deutlicher Einfluss durch unterschiedliche Molekürückgrate^{123,135–137} oder Molekürkonfigurationen,^{138–141} Quanteninterferenz,^{140,142,143} unterschiedliche Anzahl an Atomen (Odd-Even-Effekt),¹⁴⁴ eingeschlossene Dipole,¹⁴⁵ mehrstufige Tunnelprozesse,^{146–148} Verschiebungen der Energielevel¹⁴⁹ oder elektrostatische Wechselwirkungen mit den Elektroden¹⁵⁰ verifiziert werden. In Arbeiten an halogenierten Molekülen konnte gezeigt werden, dass zusätzliche Halogene keinen Einfluss auf das Tunnelverhalten bei Gleichspannungsmessungen,¹⁵¹ jedoch eine massive Auswirkung auf die dielektrischen Eigenschaften¹⁵² und das gleichrichtende Verhalten haben.¹⁵³

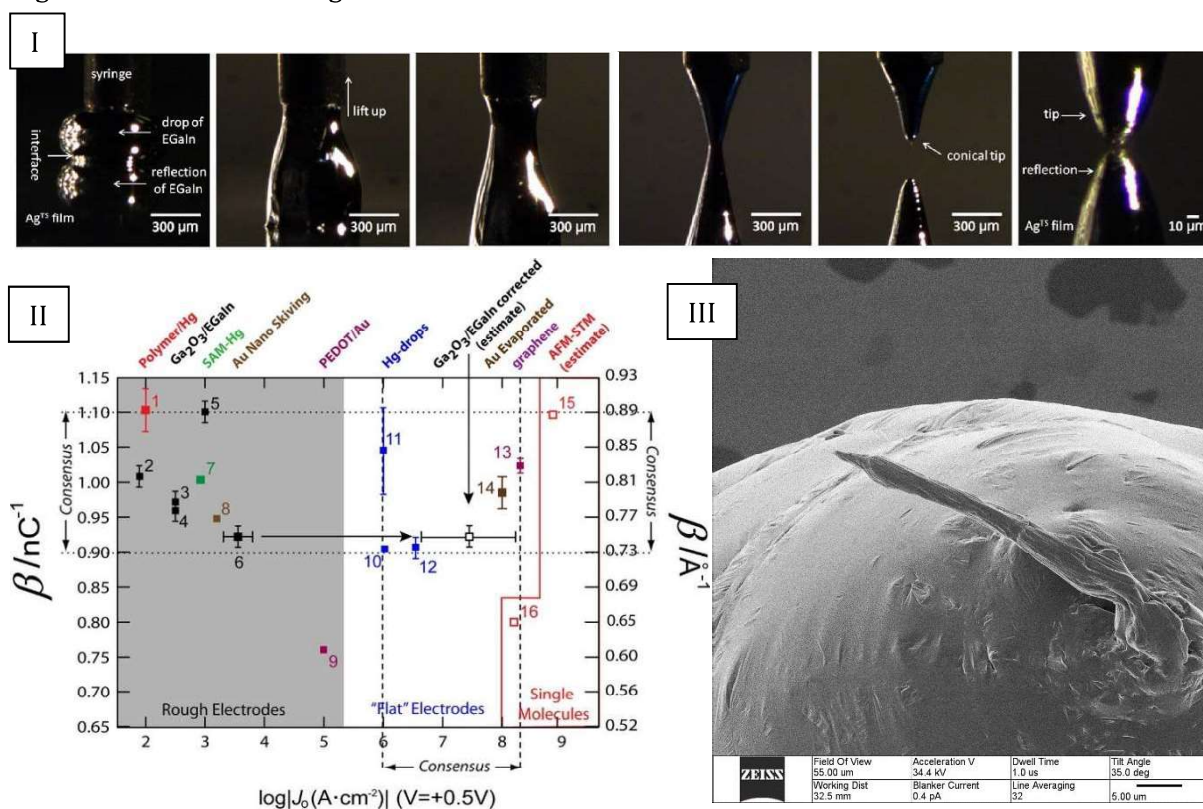


Abbildung 10: (I) Herstellung einer EGaln-Spitze vom a-e) Herstellen einer Spitze bis hin f) zum Formen eines Molekül-Tunnelkontakts. (Abbildung stammt aus [154]) (II) Übersicht der Tunnelabklingkonstante β und J_0 von Alkanthiolen für unterschiedliche Messmethoden. (Abbildung stammt aus [127]) (III) HIM-Aufnahme einer EGaln-Spitze*.

Für die Herstellung von EGaln-Tunnelkontakten wird EGaln in eine Spritze gefüllt und ein hängender Tropfen geformt. Dieser wird dann mit einer reinen Goldoberfläche in Kontakt

* Die HIM-Aufnahmen wurden von Dr. Henning Vieker angefertigt.

gebracht (**Abbildung 10 Ia**), danach wird die Spritze langsam zurückgefahren. Während des Zurückziehens bildet sich aus dem EGaIn die Form einer Sanduhr (**Abbildung 10 Ib-d**), die dann nach weiterem Zurückziehen in der Mitte bricht (**Abbildung 10 Ie**). Eine Oxidschicht sorgt dafür, dass die Spitze nicht spontan zurückfließt und wieder einen Tropfen formt. Die frischgeformte Spitze kann direkt für das Formen von Tunnelkontakte verwendet (**Abbildung 10 If**) oder zuvor noch durch ein Abflachungsprotokoll bearbeitet werden.¹²⁷ Zum Kontaktieren der SAMs wird die Probe zur Spitze bewegt, die mit Hilfe eines feinen Z-Manipulators der Probe solange angenähert wird, bis sie in Kontakt kommt, was an der Reflektion der Spitze in der Probenoberfläche kontrolliert wird. Durch das Erden der Probe und dem Kontaktieren der Spitze können Gleichspannungsmessungen oder Impedanzmessungen durchgeführt werden.

Alternativ kann EGaIn in μ -Kanäle gefüllt werden,¹⁵⁵ was die Möglichkeiten liefert, vordefinierte Kontaktflächen zu erstellen.¹⁵⁶ Kalibrationsmessungen zeigen, dass es keinen Unterschied zwischen Tunnelkontakten gibt, die mit EGaIn-Spitzen oder EGaIn- μ -Kanälen hergestellt worden sind.^{146,157} Außerdem konnte durch Kalibrationsmessungen an EGaIn-Tunnelkontakten und Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie gezeigt werden, dass beide Messmethoden gleiche qualitative Beobachtungen machen und Änderungen messen, jedoch abweichende absolute Widerständen bestimmen.¹⁵⁸ Diese Diskrepanz gibt es aber zwischen allen Methoden, mit denen Tunnelkontakte geformt werden. Für Alkanthiole lässt sich bei dickenvariierenden Messungen eine Abklingkonstante β bestimmen, die unabhängig von der Messmethode zwischen $0,73 \text{ \AA}^{-1}$ und $1,10 \text{ \AA}^{-1}$ liegt (siehe **Abbildung 10 II**). Beim Vergleichen der gemessenen Widerstände fällt eine Diskrepanz von sieben Größenordnungen auf. Einzelmolekül-Tunnelkontakte weisen einen hohen Tunnelstrom auf, während großflächige Tunnelkontakte, die oft leitfähige Zwischenschichten verwenden, geringe Stromdichten aufweisen. Diese werden dann in Tunnelkontakte mit rauer und flacher Elektrode eingeteilt. EGaIn-Tunnelkontakte gehören zu den rauen Elektroden (siehe **Abbildung 10 III**). Zusätzlich kommt hinzu, dass die Ga_2O_3 ein Isolator ist, im dem die Elektronen nur aufgrund von Kanälen aus Sauerstofffehlstellen fließen.^{159,160} Dadurch liegt die Diskrepanz selbst bei der Verwendung von abgeflachten EGaIn-Spitzen immer noch bei 3-4 Größenordnungen.

2.5. Impedanzspektroskopie

Impedanzspektroskopie wird zur Charakterisierung von elektronischen Bauelementen verwendet und eröffnet die Möglichkeit Einflüsse von Spulen, Kondensatoren oder Widerstände aus der Impedanzmessung zu ermitteln. Das liegt daran, dass diese Elemente unterschiedliches frequenzabhängiges Verhalten aufweisen. Das Anlegen einer Wechselspannung

$$U_{\sim} = U_A \sin(\omega t) \quad 0-19$$

mit der Amplitude U_A und der Kreisfrequenz ω an ein elektronisches Bauteil, führt an den jeweiligen Elementen zu einem unterschiedlichen Verhalten. Wird ein lineares System untersucht, so verhält sich der gemessene Strom wie folgt:

$$I_{\sim} = I_A \sin(\omega t - \phi) \quad 0-20$$

Dabei hängt die Amplitude I_A und die Phasenverschiebung ϕ vom elektrischen Schaltkreis ab. Die Impedanz Z ergibt sich somit aus

$$Z = \frac{U_{\sim}}{I_{\sim}} = \frac{U_A \sin(\omega t)}{I_A \sin(\omega t - \phi)} = \frac{U_A}{I_A} e^{i\phi} = |Z| e^{i\phi} = \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z) \quad 0-21$$

mit dem Realteil $\operatorname{Re}(Z)$, dem Imaginärteil $\operatorname{Im}(Z)$ und dem Scheinwiderstand $|Z|$. Der Scheinwiderstand und die Phasenverschiebung lassen sich durch

$$|Z| = \sqrt{\operatorname{Re}(Z)^2 + \operatorname{Im}(Z)^2} \quad \phi = \arctan\left(\frac{\operatorname{Im}(Z)}{\operatorname{Re}(Z)}\right) \quad 0-22$$

beschreiben.

Impedanzelemente:

Ein ohmscher Widerstand R hat keinen imaginären Anteil und weist somit keine Phasenverschiebung auf. Die Impedanz ist frequenzunabhängig und beträgt $Z(\omega) = R$.

Ein Kondensator mit einer Kapazität C hingegen weist eine Phasenverschiebung von -90° zwischen Wechselspannung und -strom auf, der Strom eilt somit der Spannung um $\pi/2$ voraus. Der Realteil ist null. Das führt dazu, dass die Impedanz einen negativ imaginären Wert annimmt, der mit zunehmender Frequenz kleiner wird:

$$Z(\omega) = -\frac{i}{\omega C} \quad 0-23$$

In der Spule eilt die Spannung dem Strom voraus, so dass es zu einer Phasenverschiebung von $+90^\circ$ kommt. Auch eine Spule hat reinen komplexen Charakter, die Impedanz einer Spule nimmt jedoch mit steigender Frequenz und Induktivität L zu:

$$Z(\omega) = i\omega L \quad 0-24$$

Für die Interpretation der Impedanzmessungen werden Bode oder Nyquist Darstellungen verwendet.¹⁶¹ In der Bode Darstellung werden der Scheinwiderstand und die Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der Frequenz in einer doppellogarithmischen Abbildung aufgetragen. Beim Nyquist Plot wird der negative Imaginärteil der Impedanz in Abhängigkeit des Realteils für jede angelegte Frequenz aufgetragen. Somit fasst diese Auftragung alle eingestellten und gemessenen Daten in einer Abbildung zusammen.

R_p - C_p und R_p -CPE Elemente:

Im Nyquist-Diagramm zeichnet sich ein Widerstand als Punkt auf der realen Achse und ein Kondensator als Linie entlang der Y-Achse aus. Ein realer Kondensator hat üblicherweise einen Leckstrom, der sich in einem Widerstand R_p parallel zur Kapazität C_p widerspiegelt. Das macht sich im Nyquist-Plot durch einen perfekten Halbkreis mit R_p als Durchmesser bemerkbar (**Abbildung 11 I a**). Die meisten technischen Prozesse können durch dieses Verhalten beschrieben werden.¹⁶¹ Das Maximum des Halbkreises erreicht die Impedanzkurve an seiner charakteristischen Kreisfrequenz $\omega_{R|C} = (R_p C_p)^{-1}$. An dieser Stelle ist die Phase 45° und der Strom teilt sich auf den Widerstand und den Kondensator auf. Diese Stelle markiert im Phasendiagramm das Maximum des Peaks und im Scheinwiderstandsdiagramm die Position mit der größten Steigung (**Abbildung 11 Ib** und **c**). Jedes zusätzliche R - C Parallelglied führt jeweils zu einem zusätzlichen Halbkreis.

Konstante Phasenelemente (engl.: constant phase element, CPE) sind keine realexistierenden Bauteile, werden aber immer dann für die Beschreibung des Impedanzverhaltens verwendet, wenn diese einen gestauchten Halbkreis darstellt.¹⁶¹ In diesem Fall wird der parallele Kondensator gegen CPE ausgetauscht, dessen Impedanz durch

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^\alpha Y_0} \quad 0-25$$

dargestellt wird, mit den frequenzunabhängigen Exponenten $\alpha = [0 \dots 1]$ und der Admittanz des CPD-Elements $Y_0 = [\Omega^{-1}s^\alpha]$. Im Nyquist Diagramm wird das CPE durch eine Gerade dargestellt, dessen Steigung mit abnehmenden Exponenten geringer wird (**Abbildung 11 II a**). Für einen idealen Kondensator ist $\alpha = 1$ und $Y_0 = C$, für das andere Extrem, $\alpha = 0$, verhält sich das CPE wie

ein ohmscher Widerstand. Bei porösen Elektroden liegt der Exponent bei 0,5, und steigt auf 1, wenn die Elektrode flacher wird.¹⁶²

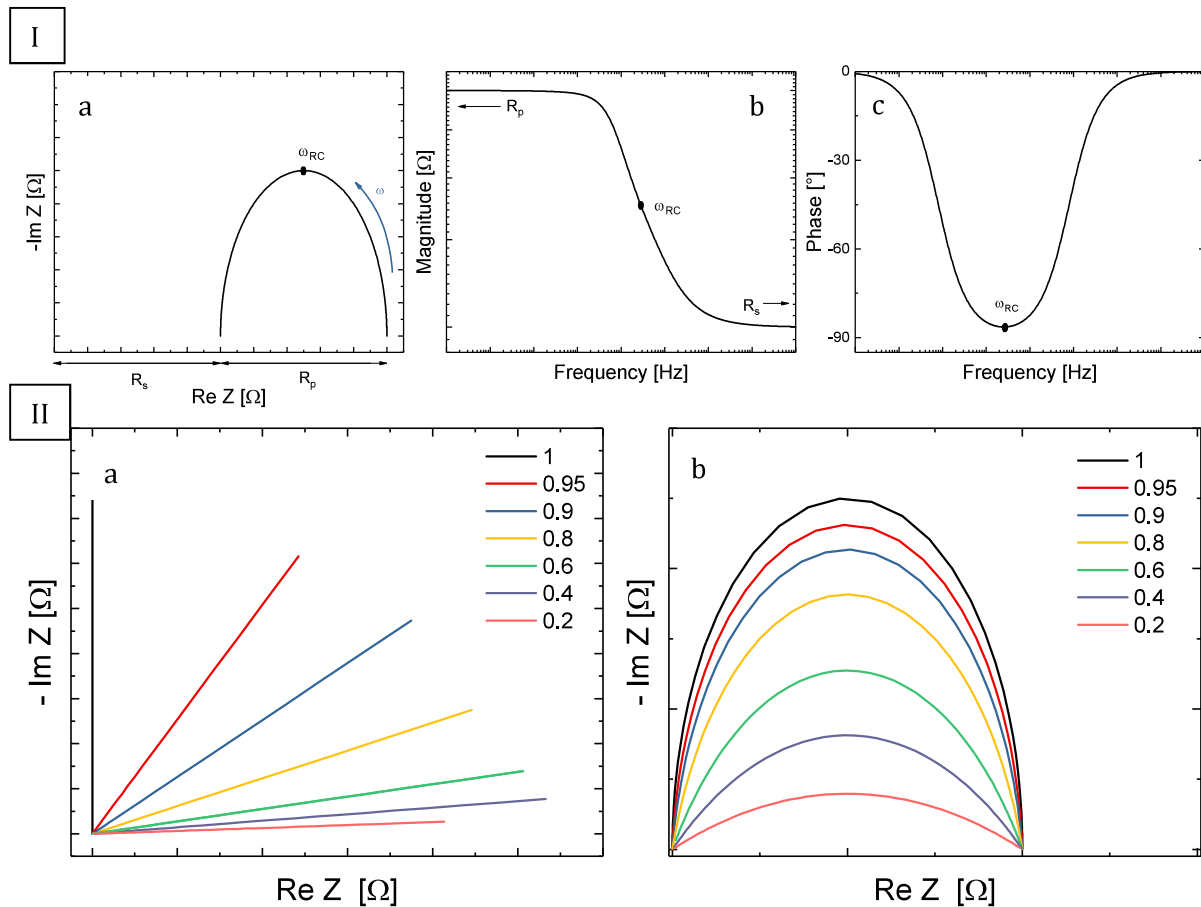


Abbildung 11: (I) a) Nyquist Diagramm, b) Bode Darstellung des logarithmisch aufgetragenen Scheinwiderstands und c) der Phase eines R-C Elements. (II) Nyquist Darstellung einer a) CPE und b) eines R-CPE Elements für unterschiedliche Exponenten α .

Das CPE wurde eingeführt, um die Bioimpedanz eines menschlichen Körpers zu beschreiben.¹⁶¹ Die Fett- und Muskelzellen lassen sich nicht durch ein vereinfachtes R-C Ersatzschaltbild beschreiben, sondern durch eine Vielzahl an unterschiedlichen Widerständen und Kondensatoren die in Reihe und parallel zueinander angeordnet sind. Das führt dazu, dass der Halbkreis gestaucht wird (**Abbildung 11 II a**). In der elektrochemischen Impedanzspektroskopie erzwingen raue und inhomogene Elektroden die Nutzung von R-CPE Elementen.¹⁶³ Inhomogenitäten führen zu unterschiedlichen Reaktionsbedingungen, was sich auf die Widerstände und die Kapazität im Ersatzschaltbild auswirkt. Man erhält somit eine Reihe unterschiedlicher charakteristischer Frequenzen, die gemittelt über die gesamte Oberfläche zu einem breiten gaußförmigen Relaxationsverhalten zusammengefasst wird.^{164,161,165} Dabei nimmt die Varianz der Gaußverteilung mit fallendem Exponenten α zu. Nichtideales Verhalten von R-C Elementen taucht immer dann auf, wenn raue Oberflächen, variierende Dielektrikumdicken oder -zusammensetzungen,¹⁶⁶ inhomogene Reaktionszeiten oder eine ungleichförmige Stromverteilung über die gesamte Elektrode Einfluss auf die Impedanzmessungen nehmen.¹⁶⁷ Da

es bisher keine einheitliche Meinung über die physikalischen Ursprünge des *CPE* gibt, existieren eine Reihe an theoretischen Berechnungen, die versuchen das *CPE* Verhalten mit *R-C* Elementen zu beschreiben. Eine Möglichkeit wäre das Hintereinanderschalten von vielen *R-C* Elementen.¹⁶⁷⁻¹⁶⁹ Je höher die Anzahl an Elementen, desto genauer wird ist die Übereinstimmung mit einem *R-CPE* Element.

Zusätzliche Einflüsse aufgrund von Kontaktwiderständen oder Kabelinduktivitäten lassen sich durch Hinzufügen von Widerständen oder Spulen in Reihe beschreiben. Die Aufgabe der Impedanzspektroskopie ist es nun Ersatzschaltbilder zu erstellen, die das Verhalten der frequenzabhängigen Impedanzmessung darstellen. Dabei sollte das Ersatzschaltbild aus möglichst wenigen Elementen bestehen.¹⁶¹

Anwendungen:

Elektrochemische Impedanzspektroskopie wird überwiegend für Untersuchungen an galvanischen Zellen, Brennstoffzellen, Superkondensatoren, photoelektrochemische Zellen, Elektrolysezellen oder in biologischen Systemen verwendet. Es gibt aber bereits erste Arbeiten, in denen Impedanzspektroskopie an Molekül-Tunnelkontakten angewendet wurde.^{152,170,171} Dabei wurde der Einfluss einer SAM-Passivierung von Elektroden untersucht oder der SAM als Dielektrikum zwischen zwei Metallelektroden. Im Letzteren wurde ein *R-C* Element mit zusätzlichem Widerstand in Reihe verwendet. Dabei wurden die Elektrodeneffekte für hohe Frequenzen vernachlässigt.

In dieser Arbeit wurde ein Agilent 4285 A (Precision LCR METER) verwendet, um die Impedanz der Molekül-Tunnelkontakte und der Kohlenstoffnanokondensatoren zu vermessen. Die Messmethode basiert auf einer Auto-Balance Bridge. Die Bedienoberfläche wurde von Emanuel Marschewski mit LabView programmiert.

2.6. Transfer von CNMs, CVD-Graphen und NC-Graphen

Transfer von CNMs:

Für die Ablösung der CNM vom Ausgangssubstrat werden folgende Arbeitsschritte benötigt (siehe **Abbildung 12**):

Im ersten Schritt wird eine Polymethylmethacrylate (PMMA) Doppelschicht auf die CNM aufgebracht (**I**), die als mechanischer Stabilisator dient und dabei nicht die chemischen oder strukturellen Eigenschaften der CNM verändert. Für die erste Beschichtung wurde kurzkettiges und leicht lösliches PMMA (E-Beam Resist PMMA 50 K, AR-P 639.04 ALLRESIST) verwendet. Durch die Verwendung dieser ersten Schicht konnte die Verunreinigung durch PMMA-Rückstände minimiert werden. Da diese Schicht für einen Wassertransfer nicht stabil genug ist, wurde eine zweite Schicht aus PMMA (E-Beam Resist PMMA 950 K, AR-P 679.04 ALLRESIST) aufgebracht. Zusammengenommen ergibt das eine Schichtdicke von 310 nm. Zwischen jedem Auftragen wurde das PMMA bei 90°C auf einer Heizplatte geheizt, damit das Lösungsmittel verdampft. Durch Eintauchen der Probe in eine Wasseroberfläche kann das PMMA/CNM/Au ohne zusätzliche Ätzschritte von dem Glimmer abgelöst werden. Das Gold wird im nächsten Schritt durch I₂/KI (I₂/KI/H₂O Verhältnis: 1 g/2 g/10 ml) aufgelöst (**II**). Um Verunreinigungen durch Jod zu vermeiden, wurde das PMMA/CNM Schichtsystem in ein KI/H₂O Bad transferiert. Nachdem das Schichtsystem weitere Wasserbäder durchlaufen ist, kann es mit dem Zielsubstrat aufgenommen werden (**III**). Im letzten Schritt wird die Probe geheizt, um das Wasser zu entfernen und einen optimalen Kontakt zum Substrate zu gewährleisten, das PMMA mit Aceton aufgelöst, die Probe mit Ethanol gereinigt und mit Stickstoff trockengeblasen.

Transfer von CVD-Graphen:

Für den Transfer von CVD-Graphen wird ein ähnliches Protokoll angewendet. Statt I₂/KI wird Ammoniumperoxodisulfat ((NH₄)₂S₂O₈) zum Auflösen der Kupferfolie verwendet. Im ersten Schritt wird das CVD-Graphen mit einer PMMA-Schutzschicht versehen. Die Rückseite der Kupferfolien wird dann mit Sauerstoffplasma von Graphen gereinigt, dass sich während der chemischen Gasphasenabscheidung dort gebildet hat. Nachdem das Graphen in mehrere Bäder mit frischem Ammoniumperoxodisulfat vom Kupfer befreit wurde, durchläuft es weitere Wasserbäder bis es dann mit einem Zielsubstrat von der Wasseroberfläche aufgenommen wird. Um strukturiertes CVD-Graphen wieder vom Siliziumoxid (SiO₂) oder Siliziumnitrid abzulösen, wurde wiederum eine PMMA Doppelschicht aufgetragen und die Probe durch eintauchen in Fluorwasserstoff (HF) solange unterätzt, bis sich das PMMA/Graphen ablöst. Dieses Protokoll wurde von Annika Willunat ausgearbeitet und durch Nils-Eike Weber optimiert und weiterentwickelt.¹⁷²

Transfer von NC-Graphen:

NC-Graphen, das auf SiO_2 hergestellt und strukturiert wurde, kann durch einen PMMA-stabilisierenden Transfer auf ein beliebiges Substrat übertragen werden. Dafür wird eine PMMA Doppelschicht aufgebracht, die bei 90°C für 5 min getrocknet wird. Danach wird der Rand der Probe in HF eingetaucht, was für ein Unterätzen des SiO_2 und Ablösen des PMMA/NC-Graphen Systems sorgt. Nachdem die Doppelschicht in mehreren Wasserbädern von HF Verunreinigungen befreit wurde, kann es mit dem gewünschten Zielsubstrat aus dem Wasserbad aufgenommen werden. Nachdem die Probe ausgiebig bei 50°C geheizt wird, kann das PMMA mit Aceton aufgelöst werden.

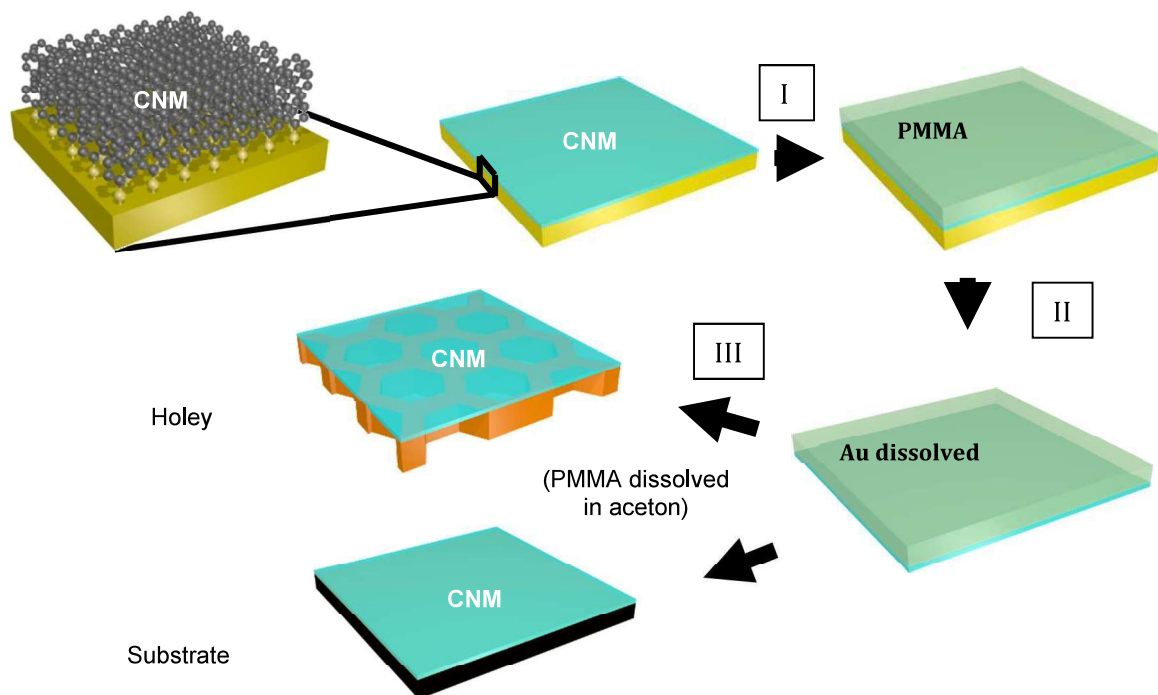


Abbildung 12: Schematische Darstellung der einzelnen Transferschritte einer CNM. (I) Im ersten Schritt wird PMMA zum Stabilisieren der dünnen Nanomembran aufgebracht. (II) Dann wird das Gold aufgelöst und das Schichtsystem mit dem Zielsubstrat aus dem Wasser geholt. (III) Im letzten Schritt muss nur noch das PMMA im Aceton aufgelöst werden.

Wasserloser Transfer:

Um einen Transfer von CNMs, CVD-Graphen oder NC-Graphen auf eine wasserempfindliche Probe zu realisieren, wurde ein Zwischenschritt entwickelt (basierend auf ¹⁷³), der verhindert, dass die Zielsubstrate in Kontakt mit Wasser kommen. Dafür muss die zu transferierende Probe auf eine Klarsichtfolie mit einer Öffnung, die größer als das Zielsubstrat ist, freistehend transferiert werden. Das PMMA ist stabil genug, so dass keine Risse entstehen sollten. Die Folie wird dann über eine Heizplatte gelegt, damit das Wasser schneller verdunstet. Erst wenn die Probe komplett vom Wasser befreit ist kann der letzte Transferschritt durchgeführt werden. Dafür wird das Zielsubstrat auf eine Heizplatte mit einer Temperatur von 50°C gelegt. Dann wird ein Tropfen

Ethanol auf die Probe gegeben, der als Haftvermittler zwischen der Transfermedium und dem Zielsubstrat dient. Im letzten Schritt wird dann die Folie mit dem freistehenden Schichtsystem auf das Zielsubstrat gelegt. Während das Ethanol langsam verdampft, schmiegt sich das Schichtsystem an die Oberfläche an. Im letzten Schritt muss das PMMA in Aceton aufgelöst werden.

Hauptteil

1. Gleichstrommessungen an aromatischen SAM- und CNM-Tunnelkontakten

Dieses Kapitel umfasst eine systematische Studie der elektrischen Eigenschaften von unbehandelten und vernetzten selbstorganisierenden Monolagen (engl.: self-assembled monolayers, SAMs) mit aromatischem Rückgrat. Für diesen Zweck sind SAMs auf eine Goldelektrode aufgebracht und mit niederenergetischer Elektronen (50 eV) bestrahlt worden. Die Top-Elektrode bestand aus einer flüssigen eutektischen Gallium-Indium (EGaIn)-Spitze, mit der Tunnelkontakte von wenigen $100 \mu\text{m}^2$ realisieren werden konnten. Als Präkursormoleküle wurden Moleküle der Oligo(phenyl)thiol Reihe, nämlich Phenyl- (PT), Biphenyl- (BPT), p-Terphenyl- (TPT) und p-Quaterphenylthiol (QPT), verwendet. Die Bestrahlung mit Elektronen und die damit verbundene Umwandlung der SAMs in eine Kohlenstoffnanomembran (engl.: carbon nanomembrane, CNM), sorgte für einen Anstieg des Kontaktwiderstandes R_0 um zwei Größenordnungen, eine Abnahme der Abklingkonstante β (engl.: tunneling decay constant) und eine symmetrische I - V Charakteristik. Diese Änderung kann mit der Brechung chemischer Bindungen zwischen den Schwefel- und Goldatomen und die sich dadurch bildende Grenzschicht erklärt werden. Mithilfe der Übergangsspannung-Spektroskopie (engl.: transition voltage spectroscopy, TVS) wurde die Verschiebung des niedrigsten, unbesetzten Molekülzustands (engl.: lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) relativ zur Fermi-Energie der Elektrode untersucht. Während die Übergangsspannung (engl.: transition voltage, TV) für SAMs mit zunehmender Phenylzahl leicht abnimmt, sinkt die TV deutlich für alle Oligo(phenyl)thiol-CNMs ab.

1.1. Hintergrund

Hochgeordnete SAMs sind wichtige Bausteine für großflächige Molekularelektronik und liefern eine vielversprechende Möglichkeit stabile, reproduzierbare und dadurch verlässliche elektronische Bauteile zu kreieren.^{174–176} Für die direkte Untersuchung kleinflächiger Tunnelkontakte, bestehend aus einzelnen Molekülen, gibt es unterschiedliche Ansätze: Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy, STM),¹⁷⁷ Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (engl.: conductive probe atomic force microscopy, CP-AFM),¹⁷⁸ Nanoporen,¹⁷⁹ Nanobohrungen¹⁸⁰ und Cross-Wire Tunnelkontakte.¹⁸¹ Um großflächige Tunnelkontakte zu formen, wird eine Barrierschicht benötigt, die dafür sorgt, dass keine metallischen Atome der Top-Elektrode die dünne Molekülschicht durchdringen und Leckstellen (engl.: pinholes) verursachen. Dabei wird auf leitfähige Polymere wie Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Polystyrene Sulfonate (PEDOTT:PSS)¹⁷⁵ oder Graphen¹⁸² zurückgegriffen. Bei Verwendung von flüssigen Elektroden, wie Quecksilber^{183,184} oder eutektisches Gallium-Indium,¹⁸⁵ verhindern ein zusätzlicher SAMs oder eine passivierende Oxidschicht, dass es zu Kurzschlüssen kommt. Dabei hat sich die Verwendung von flüssigen EGaIn-Spitzen im Vergleich zu den bereits etablierten Quecksilber-Tunnelkontakten als vorteilhaft herausgestellt, da es zum einen weniger giftig für Menschen ist und zum anderen die Molekülschichten weniger angreift, was zur Folge hat, dass dadurch eine große Menge an Messdaten von funktionierenden Molekularkontakte realisiert werden kann. Obwohl eine starke Varianz zwischen den absoluten Widerständen der einzelnen Techniken existiert (bis zu 7 Größenordnungen) stimmt die Abklingkonstante β für alle Systeme weitestgehend überein.¹²⁷ Um den Einfluss der Kopfgruppe und des Substrates auf den resultierenden Tunnelwiderstand zu verstehen, wurden intensive Untersuchungen mit unterschiedlichen Kopfgruppen und Metallen bzw. Halbleitern durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die chemische Natur der Bindung einen größeren Einfluss auf den resultierenden Tunnelstrom hat, als die Konformation der einzelnen Moleküle.¹⁸⁶

Während aliphatische SAMs bereits intensiv untersucht worden sind, sind bei aromatischen Molekülen noch viele Fragen offen, wie zum Beispiel der Ursprung der Quanteninterferenz^{142,143} und Ladungstransferdynamiken.^{187,188} Unterschiedliche Elektrodenmaterialien wurden untersucht, mit der Erkenntnis, dass für aromatische Moleküle mit starker Kopplung zur Elektrode die Molekülelektrodenwechselwirkung eine dominantere Rolle spielt als die Struktur des Moleküls.¹⁸⁶ In dieser Arbeit wird der Widerstand unterschiedlicher CNMs gemessen, die aufgrund ihrer Stabilität und isolierenden Eigenschaften vielversprechende Einsatzmöglichkeit als Dielektrikum in der Molekularelektronik bietet.

CNMs gehören zu den quasi-zweidimensionalen (2D) Materialien¹⁸⁹. Sie entstehen durch das Bestrahlen von geordnete aromatische SAMs mit niederenergetischer Elektronen³⁸, He-Ionen⁵¹ oder Ultra-Violett Licht.²⁷ Die laterale Vernetzung der Moleküle führt zu einer erhöhten thermischen,⁴⁴ chemischen¹⁷ und mechanischen^{53,55} Stabilität, wodurch die CNM von ihrem ursprünglichen Substrat auf ein beliebiges festes⁹⁴ oder poröses³⁰ Substrat transferiert oder zu einer beliebigen Dicke gestapelt werden kann.¹⁹⁰ Angelova et al. konnten zeigen, dass durch die Wahl des Präkursormoleküls die Dicke (0,5 und 3 nm), Porosität¹⁴ und mechanischen Eigenschaften⁵⁴ der CNM manipuliert werden kann. CNMs sind amorph und nicht leitfähig. Die Pyrolyse einer CNM bei Temperaturen $T > 750$ K, führt zu einer Umwandlung des amorphen Kohlenstoffs in nanokristallines Graphen.^{49,191} Diese Umwandlung konnte auf Gold, Kupfer, Siliziumoxid und sogar freistehend nachgewiesen werden.⁹⁵ Eine Kombination aus CVD-Graphen und aminoterminierter CNM als 2D Dielektrikum in einer vertikalen „All-Carbon“- Heterostruktur konnte bereits ihre Anwendbarkeit im Zusammenhang mit Graphenbasierter Elektronik/Sensorik demonstrieren.⁸⁸ Während molekulare Tunnelkontakte aus SAMs normalerweise aus einer Reihe von Einzelmolekülkontakten bestehen, liegt bei der CNM ein zweidimensionales System aus lateral kovalent gebundener Moleküle vor. Relevante Studien haben gezeigt, dass das Vernetzen der Moleküle mit einer Änderung der elektronischen Struktur einhergeht. Mittels Ultravioletphotoelektronenspektroskopie (UPS) und inverse UPS an Terphenyldimethanthiol (TPDMT)-SAMs konnte eine Abnahme der Differenz zwischen dem höchsten besetzten (HOMO) und niedrigsten unbesetzten molekularen Orbital (LUMO) gemessen werden.^{12,42} Gleichzeitig hat verschiebt sich das LUMO-Level zu niedrigeren Energien.

Diese Arbeit bildet eine Grundlage für weitere Arbeiten in denen die dielektrischen Eigenschaften der CNM untersucht werden und die Anwendung von CNMs in einem All-Carbon Nanokondensator (ACNC) konzeptionell durchgeführt wird.

1.2. Versuchsbeschreibung

Probenherstellung:

Die verwendeten Moleküle (PT und BPT) wurden bei Sigma-Aldrich erworben oder speziell synthetisiert (TPT und QPT). Als Substrat wurde 100 nm thermische aufgedampftes polykristallines Gold auf 9 nm Titan und 300 nm Siliziumoxid (Georg Albert PVD, Germany) verwendet. Das Substrat wurde vorher in einem UV/Ozonreiniger (UVOH 150 LAB FHR) für 5 min gereinigt, mit Ethanol (absolut $\geq 99.8\%$, AnalaR NORMAPUR®) abgespült und unter einem trockenen Stickstofffluss getrocknet. Danach wurde das Substrat in trockenes und entgastes N,N-Dimethylformamid (DMF, biotech. Grade, $\geq 99.9\%$ SIGMA ALDRICH) mit ~ 10 mM PT oder BPT für 72 h in einem abgedichteten Glaskolben bei Raumtemperatur eingelegt. Nach der SAM-Bildung wurde das Substrat sorgfältig mit DMF ($\geq 99.8\%$, AnalaR NORMAPUR®) und Ethanol

abgewaschen und wieder unter einem trockenen Stickstofffluss getrocknet. Für die Herstellung von TPT- und QPT-SAMs kam die gleiche Prozedur zur Anwendung, wobei die SAM-Bildung für beide Moleküle bei einer Temperatur von 70°C durchgeführt wurde und lediglich 24 h dauerte (XPS-Spektren von QPT-SAM und -CNM in **Anhang 1**). Das Vernetzen der SAMs wurde in einer Hochvakuum-Anlage (5×10^{-8} mbar) mit einer Elektronen Floodgun realisiert. Dabei wurde eine Elektronenenergie $E = 100$ eV und eine Elektronendosis $D = 50$ mC/cm² verwendet. Das Tempern der CNMs wurde in einem selbstgebauten Elektronenstrahlheizer (Basisdruck: 5×10^{-10} mbar) verrichtet, bei dem der Probenhalter in ~ 3 mm Abstand zum Heizfilament platziert wurde.

Ladungstransportmessungen an Molekül-Tunnelkontakte:

Der zweipolige Aufbau bestand aus einem X-Y Positioniergestell, auf dem das geerdete Goldsubstrat fixiert wurde, sowie einer Einmalspritze (1ml NORM-JECT®) mit einer abgeflachten Kanüle (0,40x25 mm, Sterican®), die an einem Z-Achsen Micromanipulator befestigt war. Die gesamte Positioniereinheit wurde in einen Faradaykäfig aus Aluminium platziert, um die Proben vor elektromagnetischer Strahlung abzuschirmen. Zusätzlich bot der Aufbau die Möglichkeit, das Volumen mit unterschiedlichen Gasen zu füllen. Das eutektische Ga-In (EGaIn, 75,5 wt % Ga and 24.5 wt % In) wurde mit der Spritze aufgenommen, deren Einmalkanüle durch eine Schraube befestigt war, die gleichzeitig als Kontaktierung an das Messgerät diente. Für die Herstellung der EGaIn Spitze musste ein kleiner EGaIn Tropfen in Kontakt mit einem reinen Goldsubstrat gebracht werden, wo der beim Zurückziehen der Spritze haften blieb und die Form einer Sanduhr annahm. Beim weiteren Zurückfahren der Spritze, trennte sich die obere Spitze des EGaIns vom Tropfen auf dem Gold, wodurch eine feine flüssige Spitze ($\varnothing \sim 10$ µm) entstand, die durch eine passivierende Oxidschicht in Form gehalten wurde (detaillierte Beschreibung mit Abbildungen in **Methoden 2.4**). Der Spitzenherstellungsvorgang geschah bei Normalumgebungsbedingungen. Nach der Spitzenherstellung sorgte eine 15-minütige Wartezeit dafür, dass sich eine passivierende Oxidschicht (Ga₂O₃) ausbilden konnte. Um eine konstant niedrige Luftfeuchtigkeit (ca. 12%) zu gewährleisten, wurde für die Messungen das Aluminiumgehäuse mit Stickstoff gefüllt. Der Molekülkontakt wurde realisiert, indem die weiche Ga₂O₃/EGaIn Spitze langsam mit dem SAM oder der CNM auf dem Goldsubstrat in Kontakt gebracht wurde. Die Bildung des Molekülkontaktes wurde mit einer Mikroskopkamera aufgenommen, die auch für die Bestimmung der Kontaktfläche verwendet wurde. Nach Beendigung der Messungen konnten optisch keine Rückstände auf dem untersuchten Substrat beobachtet werden, die nur dann zurückbleiben, wenn EGaIn in Kontakt mit dem Goldsubstrat kommt. Jede Probe wurde mit fünf unterschiedlichen Spitzen untersucht, wobei mit jeder Spitze bis zu fünf Kontakte geformt wurden. Für die spannungsabhängigen Strommessungen wurde eine Keithley 236 Messeinheit verwendet.

1.3. Resultate und Diskussion

Abbildung 13 illustriert drei Molekülkontakte bestehend aus BPT-Molekülen. Um den Unterschied zwischen der Molekül-Substrat-Kopplung hervorzuheben, werden die BPT-SAM-Tunnelkontakte als Au-BPT-SAM//Ga₂O₃/EGaIn und die BPT-CNM-Tunnelkontakte als Au|BPT-SAM//Ga₂O₃/EGaIn bezeichnet, wobei das „|“ für die reduzierte Bindung zwischen den Schwefel- und Goldatomen nach Bestrahlung und das „//“ für die van der Waals Wechselwirkung zwischen den Endgruppen und dem Ga₂O₃ steht. Es wurden auch Untersuchungen an BPT-CNM Tunnelkontakten durchgeführt, die bei 320°C im UHV geheizt wurde. Dies führt zwar nicht zu einer strukturellen Änderung der Kohlenstoffschicht, jedoch zum Abspalten der übrigen Kohlenstoff-Schwefel Bindungen.³⁷ Im Folgenden wird dieses System als Au//geheizte BPT-CNM//Ga₂O₃/EGaIn Kontakt gekennzeichnet.

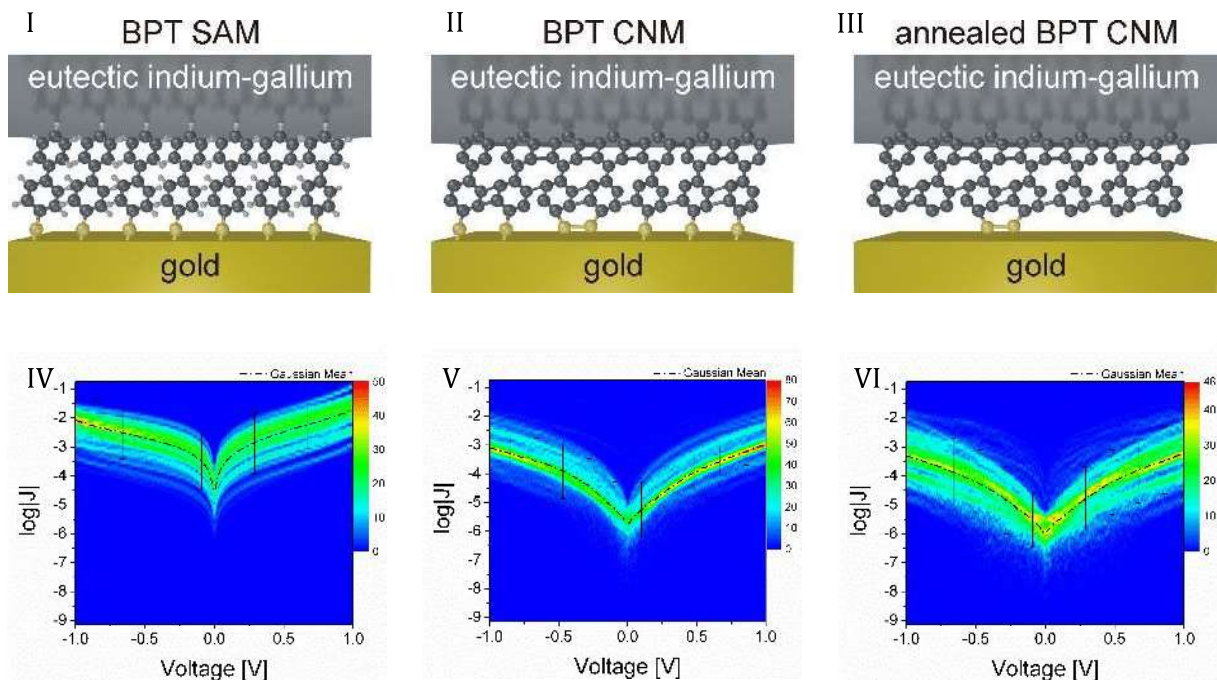


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Molekülkontakte mit Gold-/EGaIn-Elektroden und (I) BPT-SAM, (II) BPT-CNM und (III) geheizten BPT-CNM. 3D-Auftragung der I-V Histogramme im log|J|-V Plot für (IV) BPT-SAM, (V) BPT-CNM und (VI) geheizte BPT-CNM. (Abbildungen stammen aus [34])

Untersuchung der I-V Kennlinien:

In **Abbildung 13** werden repräsentative 2D Histogramme von $\log|J|$ in Abhängigkeit von der angelegten Spannung V basierend auf den Messungen an BPT-SAM, BPT-CNM und geheizte BPT-CNM abgebildet. Die gemessenen Daten streuen über ca. 2 Größenordnungen, daher wurde auf alle Messdaten die Gaußfunktion angewendet und der Mittelwert und die Standardabweichung aus den Fitparametern ermittelt.¹⁹² Da der Molekülfilm und die Oberfläche der Elektroden nicht ideal sind und Defekte unterschiedlicher Art aufweisen, wird die Verteilung des Tunnelstromhistogramms mit der log-Normalverteilung beschrieben. Bereiche, die sich mangels

ausgeprägter SAM-Schichten oder durch Verunreinigungen als dünner auszeichnen, liefern einen höheren Tunnelstrom. Bereiche, auf denen sich beispielsweise physisorbierte Moleküle oder andere Verunreinigungen befinden, oder Bereiche, die nicht in Kontakt mit der EGAIn-Spitze sind, sorgen für einen niedrigeren Tunnelstrom. Da der Tunnelstrom aber nicht linear, sondern exponentiell vom Elektrodenabstand abhängt, gehorcht er der log-Normalverteilung bzw. in der logarithmischen Auftragung der Stromdichte, der Normalverteilung.

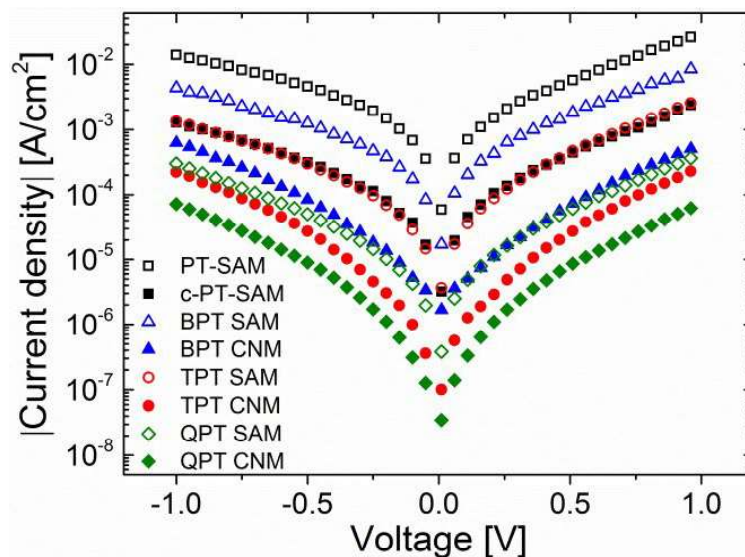


Abbildung 14: Zusammenfassung aller gemittelten I - V Kurven für SAMs und CNMs. (Abbildung stammt aus [34])

Abbildung 14 zeigt die Auftragung des Gaußschen Mittelwertes der Stromdichte J gegen die Spannung V von SAMs und CNMs der gesamten Oligo(phenyl)thiol-Serie. Die gemessene Stromdichte nimmt mit steigender Moleküllänge ab. Nach dem Bestrahlen sinkt der Tunnelstrom bei 1 V für alle vier CNM-Systeme um mehr als eine Größenordnung, verglichen mit den unbestrahlten SAMs. Ein genauer Blick in die J - V Charakteristik der jeweiligen Messungen von BPT-SAM und BPT-CNM (**Abbildung 15 I** und **II**) verrät zwei zusätzliche Änderungen: zum einen wird die leicht asymmetrische Form für SAMs nach dem Vernetzen symmetrisch um 0 V und zum anderen beginnt bei CNMs der Punkt, an dem die Kurve nichtlinear wird, bei geringeren Spannungen als bei SAMs. Bei dichtgepackten BPT-SAMs befindet sich die Ladungsdichte unmittelbar an der Grenzschicht zum Substrat und nimmt schnell in Richtung des Goldes und des ersten Phenylring ab.^{193,194} Um dieses Verhalten zu beschreiben, wurde ein Bindungsdipol eingeführt. Die Potentialenergiestufe, die entlang der Au/SAM Grenzschicht führt und für die Ausrichtung des elektrostatischen Potentials des SAMs relativ zu der Fermi-Energie verantwortlich ist, wird bei der Bindung des Moleküls zum Gold aufgebaut. Diese Bindung stört die interne elektronische Struktur des Moleküls. Nach dem Elektronenbeschuss sorgt die laterale Vernetzung der Kohlenstoffatome zu einer Modifizierung der internen elektronischen Struktur. Es wurde bereits gezeigt, dass das Vernetzen von BPT-SAMs zu der Reduzierung der E_F -HOMO-

Differenz führt.³⁷ Und wie bereits vorher beschrieben (**Grundlagen 1.2.**), konnte an vernetzten TPDMT-SAMs eine Abnahme der HOMO-LUMO-Lücke nach dem Bestrahlen mit Elektronen gemessen werden. Mit Hilfe von Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (NEXAFS) und hochauflösende Elektronenenergieverlust-spektroskopie (engl.: high-resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) konnte ein Verlust der Aromatizität identifiziert werden.⁴⁸ Eine mögliche Erklärung könnte die Bildung von isolierten Graphitarten sein, die elektrisch voneinander durch ungeordneten aromatischen und aliphatischen Kohlenstoff getrennt sind. Die interne molekulare Struktur der CNM, sofern vorhanden, ist jedoch immer noch nicht bekannt. Sie wird am besten durch einen ungeordneten metastabilen Zustand beschrieben, der durch Elektronenbestrahlung geformt wird und von den Relaxationprozessen in der Schicht abhängt.⁵⁸

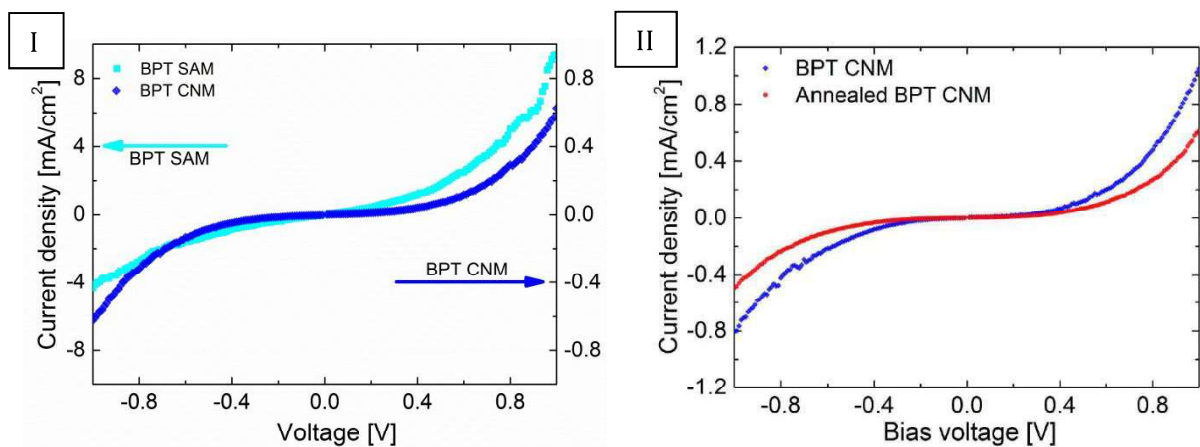

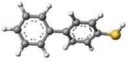




Abbildung 15: (I) I-V Charakteristik von BPT-SAM (türkis) und BPT-CNM (blau). Die leichte Asymmetrie der SAM Charakteristik hat ihren Ursprung in der asymmetrischen Bindungskonfiguration zu den Elektroden. Nach der Bestrahlung nimmt der Tunnelstrom ab und die I-V Charakteristik wird symmetrisch. (II) I-V Charakteristik von BPT-CNM (blau) und geheizte BPT-CNM (rot). (Abbildungen stammen aus [34])

Das Bestrahlen führt zusätzlich zu der Modifizierung der elektronischen Struktur der CNM/Au Grenzfläche. Zum einen werden ca. 35% der Au-S Bindungen gebrochen, was zur Bildung von physisorbierten Organoschwefelverbindungen führt,³⁷ und zum anderen kommt es zu einer bemerkenswerten Morphologieänderung des unterliegenden Substrates, was durch STM-Arbeiten an Nitrobiphenylthiol (NBPT)-SAMs auf Cu(111) beobachtet wurde.⁵⁶ Außerdem muss die Änderung der internen elektronischen Struktur der CNM bei der resultierenden Au|CNM Grenzfläche berücksichtigt werden. Wie in **Abbildung 15 I** zu sehen, findet eine Umwandlung von einer asymmetrischen zu einer symmetrischen Kennlinie statt. Um dieses Verhalten zu beschreiben, wurde ein Gleichrichtungsfaktor (engl. rectification ratio) $rr \equiv |J(1 \text{ V})|/|J(-1 \text{ V})|$ verwendet.¹²⁸ Aus der Tabelle 1: kann entnommen werden, dass rr für BPT-, TPT- und QPT-SAMs bei ca. 2 und für -CNMs bei ca. 1 liegt (siehe auch **Anhang 2**). Eine Asymmetrie in der I-V-Charakteristik hat ihren Ursprung in eine asymmetrischen Wechselwirkung zwischen Moleküle und Elektrode¹⁹⁵ oder in einem Dipolmoment im Molekülrückgrat.¹⁹⁶ OPT-SAMs sind auf der Thiol-Seite kovalent mit dem Goldsubstrat gebunden. An der Endgruppe wechselwirken sie über

van-der-Waals-Kräfte mit der EGaIn-Topoelektrode. Die Änderung bei CNMs kann durch gleichartige Barrieren in der Au|CNM und CNM//Ga₂O₃/EGaIn Grenzschicht erklärt werden. In Bezug auf die Änderung des Tunnelwiderstands bei CNM-Kontakten, kann die Abnahme des Tunnelstroms um mehr als eine Größenordnung sowohl durch die entstandene Barriere an der Au|CNM Grenzschicht, als auch den partiellen Verlust der Aromatizität und der Verschiebung in der Molekülorbitalausrichtung zum Fermi-Level erklärt werden.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Ergebnisse von EGaIn-Tunnelkontakten aus aromatischen SAMs und CNMs.

Molekül	SAM/CNM	Dicke [Å]	rr	$V_{trans(+)}$ [V]	$V_{trans(-)}$ [V]	Tunnelwiderstand [Ω · cm ²]
	PT-SAM	6,0±1,0	2,0±0,5	0,59±0,08	-0,86±0,02	151±1
	cPT-SAM	3,4±1,0	1,9±0,8	0,50±0,12	-0,70±0,15	2896±53
	BPT-SAM	10,0±1,0	2,4±0,9	0,58±0,07	-0,81±0,15	575±4
	BPT-CNM	9,0±1,0	1,2±0,4	0,24±0,09	-0,23±0,11	17568±800
	TPT-SAM	13,2±1,0	2,1±0,8	0,51±0,10	-0,77±0,13	3373±34
	TPT-CNM	12,0±1,0	1,1±0,4	0,21±0,04	-0,17±0,03	110048±2656
	QPT-SAM	16,3±1,0	1,4±0,6	0,52±0,12	-0,60±0,30	23936±156
	QPT-CNM	14,8±1,0	1,0±0,8	0,22±0,08	-0,19±0,08	368855±7121

Bestimmung des Kontaktwiderstands und der Abklingkonstante β^R :

Aus dem exponentiellen Anstieg des Tunnelstroms mit der Schichtdicke d , können aufgrund des Zusammenhangs

$$R \propto R_0 \exp(\beta^R \cdot d) \quad 1-1$$

die Abklingkonstante β^R (zu unterscheiden von $\beta_{SAM/CNM}(V)$) und der Kontaktwiderstand (bzw. Grenzschichtwiderstand) R_0 durch die Steigung und den Schnittpunkt mit der Y-Achse bestimmt werden (**Abbildung 16:**). Aufgrund des Übergangs vom linearen zum nichtlinearen Verhalten bei geringen Spannungen, weist β^R ein spannungsabhängiges Verhalten auf. Im Spannungsbereich zwischen -0,1 V und 0,1 V beträgt β^R 0,51±0,05 Å⁻¹ für SAMs und 0,45±0,05 Å⁻¹ für CNMs. Auf die Spannungsabhängigkeit der Abklingkonstante wird im nächsten Abschnitt näher eingegangen. Als Kontaktwiderstand R_0 ergibt das $\log(R_{0,SAM}/\Omega \cdot \text{cm}^2) = 0,75 \pm 0,26$ und $\log(R_{0,CNM}/\Omega \cdot \text{cm}^2) = 2,75 \pm 0,20$. Der Kontaktwiderstand setzt sich aufgrund von

$$R_0 = R_d \cdot R_u \cdot R_s^S \quad 1-2$$

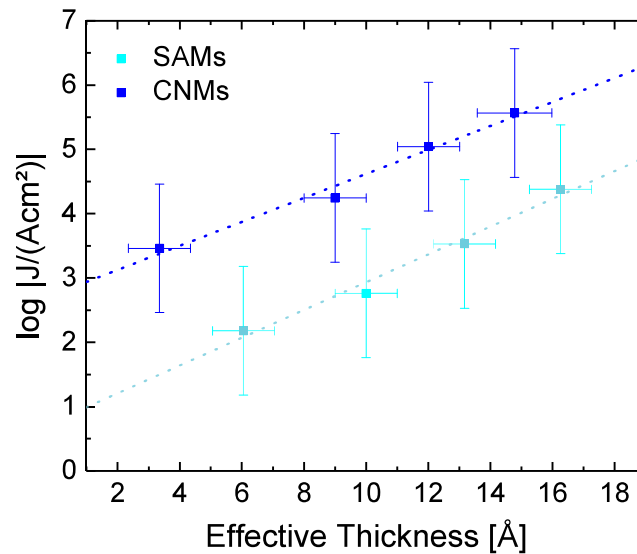


Abbildung 16: Auftragung der Tunnelstromdichte J in Abhängigkeit von der effektiven Dicke d im halblogarithmischen Darstellung.

aus den Grenzschichtwiderständen R_d (Au-SAM bzw. Au|CNM) und R_u (SAM//Ga₂O₃/EGaIn bzw. CNM//Ga₂O₃/EGaIn) und der Oberflächenleitfähigkeit R_0^S des EGaIns und des Goldes zusammen.¹²⁷ Steigt der Kontaktwiderstand, dann hängt das von der Widerstandsänderung an den Grenzschichten ab. Da die Au-SAM//Ga₂O₃/EGaIn und die Au|CNM//Ga₂O₃/EGaIn Kontakte identische van-der-Waals-Wechselwirkungen zur Topoelektrode und gleichen spezifischen Widerstand $R_{Ga_2O_3}$ der Ga₂O₃-Schicht haben, kann die Änderung des Tunnelwiderstands nur der Au|CNM Grenzschicht und der Modifizierung der CNM zugeschrieben werden. Erstere wurde durch Messungen an Au//geheizte BPT-CNM//Ga₂O₃/EGaIn Kontakten verifiziert, bei denen eine weitere Abnahme der Leitfähigkeit gemessen wurde (**Abbildung 15 II**), nachdem auch die letzten chemischen Bindungen zur Bodenelektrode zerstört wurden. Das wiederum kann mit einer weiteren Zunahme der Tunnelbarriere an der Substrat-CNM Grenzschicht erklärt werden. Letztere beruht auf einer Veränderung der internen elektronischen Struktur der CNMs. Dies könnte zu einer Abnahme des Tunnelstroms führen. Fracasso et al. konnten zeigen, dass die Leitfähigkeit von linear konjugierten Molekülen durch das Aufbrechen der Konjugation (broken-conjugation) oder das Hinzufügen einer orthogonalen Konjugation (cross-conjugation) reduzieren werden kann.¹⁴² Für ein aromatisches Molekül in einer CNM würde das heißen, dass die Tunneleffizienz von Elektronen durch die neuen Bindungen zu den Nachbarmolekülen gehindert wird. Yildirim et al. schlagen in ihrer Arbeit zwei weitere Erklärungen für den Anstieg des Kontaktwiderstands vor.¹⁹⁷ Zum einen könnte der Anstieg der Austrittsarbeit für den höheren elektrischen Widerstand sorgen und zum anderen könnten Adsorbaten aus der Luft, die sich auf der CNM ablagern und die Dicke (ca. 0,8 nm) steigern, für die Änderung verantwortlich sein. Auf den ersten Punkt wird in **Kapitel 4** und auf den zweiten Punkt in **Kapitel 3** eingegangen.

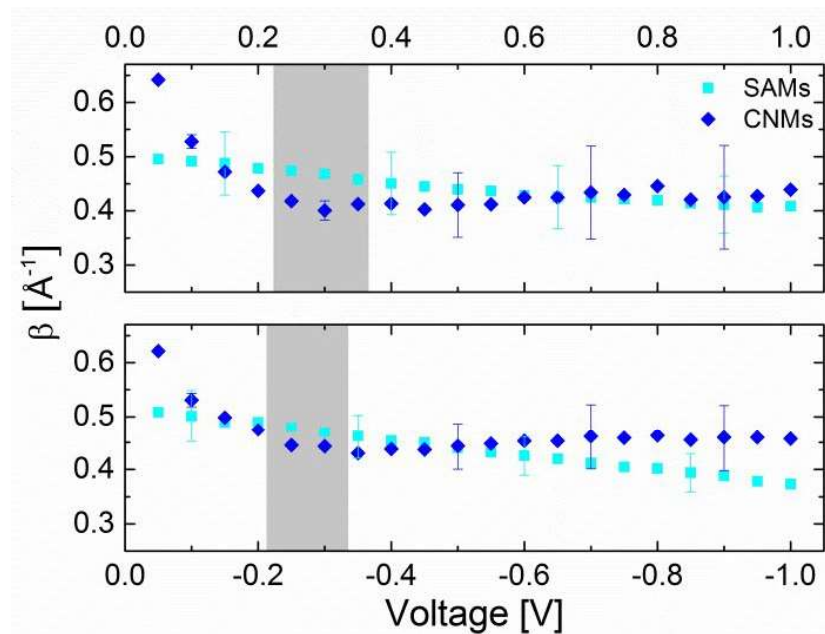


Abbildung 17: Auftragung der Abklingkonstante in Abhängigkeit der angelegten positiven (oben) und negativen (unten) Spannung. (Abbildung stammt aus [34])

Bestimmung der spannungsabhängigen Abklingkonstante $\beta_V(V)$:

Laut der vereinfachten Simmons-Gleichung¹⁰² nimmt die Tunnelstromdichte exponentiell mit der Barrierendicke d ab:

$$J \propto J_0 \cdot \exp(-\beta_V d). \quad 1-3$$

Wird die Stromdichte in Abhängigkeit von der effektiven Dicke der Molekülschicht in einem halblogarithmischen Plot aufgetragen, so kann aus der Steigung die Abklingkonstante β bestimmt werden. Macht man das für jede Spannung, die angelegt wurde, so erhält man ein spannungsabhängiges β_V . Nach dem Bestrahlen nimmt die Dicke der Schicht um ca. 10% ab. Diese Änderung wurde mithilfe von XPS bestimmt und in der Tabelle 1: zusammengefasst. Die effektive Dicke d wurde basierend auf der Abnahme des Goldsignals I_{Au} nach dem Aufbringen der Moleküle mit

$$d = \lambda \cdot \log \frac{I_{Au}}{I_{SAM/CNM}} \quad 1-4$$

abgeschätzt, wobei $I_{SAM/CNM}$ die Goldintensität mit SAM bzw. CNM und λ die mittlere freie Weglänge für Elektronen durch Kohlenstoff ist. Eine signifikante Abnahme der Dicke von bestrahlten PT-CNMs von 6,0 auf 3,4 Å, kann durch die Desorption von PT Molekülen und die Bildung von nur teilweise vernetzten Molekülen erklärt werden. Die ineffiziente Vernetzung lässt sich durch den Mangel an Torsionsfreiheitsgraden und die niedrige Kohlenstoffdichte, die niedriger als

Graphen ist, erklären. Im weiteren Verlauf wird ein bestrahlter PT-SAM als cPT-SAM gekennzeichnet, um deren unvollständige Vernetzung hervorzuheben. Bei der Bestimmung der spannungsabhängigen Abklingkonstante β_V wurde cPT-SAM daher nicht berücksichtigt. **Abbildung 17** zeigt β_V in Abhängigkeit von der angelegten Spannung (Spannungsbereich -1 V \rightarrow 1 V). Dabei wurde die positive und negative Spannung separat aufgetragen. Die ermittelten β_{SAM} Werte nehmen ausgehend von $0,50 \pm 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ bis $0,40 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ mit zunehmender positiver Spannung ab. Bei negativer Spannung sinkt β_{SAM} von $0,51 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ auf $0,37 \pm 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ bei -1 V ab. Die Abnahme der Abklingkonstante lässt sich auf die Absenkung der Barrierenhöhe bei angelegter Spannung zurückführen. Gleiches Verhalten wurde auch bei SAMs aus Alkanthiolen in Nanoporen-Molekülkontakten beobachtet.¹⁰ Die leichten Unterschiede zwischen den β_{SAM} Werten für unterschiedliche Spannungen entstammen dem asymmetrischen Tunnelpfad. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen und den veröffentlichten Werten für OPT-Gruppen herrscht. Holmlin et al. hat mit Hilfe von Quecksilber-Tunnelkontakten einen β -Wert von $0,61 \text{ \AA}^{-1}$ für das gleiche System bestimmt.¹⁹⁸ Aromatische SAMs mit Benzylgruppen, z.B. $\text{HSCH}_2(\text{C}_6\text{H}_4)_{m-1}\text{C}_6\text{H}_5$ ($m = 1, 2, 3$), wurden mit CP-AFM ($\beta = 0,35\text{--}0,5 \text{ \AA}^{-1}$),^{199,200} STM ($\beta = 0,55 \text{ \AA}^{-1}$),²⁰¹ EGaIn- ($\beta = 0,66 \text{ \AA}^{-1}$)¹³⁶ und Quecksilber-Tunnelkontakte ($\beta = 0,67 \text{ \AA}^{-1}$)¹⁹⁸ vermessen und liefern ähnliche Werte. Eine gute Übereinstimmung haben wir mit den Ergebnissen aus der Zharnikov Arbeitsgruppe in Heidelberg. Dort wurde mit der EGaIn Methode eine Abklingkonstante von $\beta = 0,52 \text{ \AA}^{-1}$ ermittelt.¹⁹⁷ Niedrigere Werte für OPT-SAMs wurden von Bowers et al. gemessen ($\beta = 0,29 \text{ \AA}^{-1}$),¹³⁶ der sich auch der EGaIn Methode bediente. Dabei muss betont werden, dass bei den oben genannten Veröffentlichungen jeweils die Länge der Moleküle als Schichtdicken d angenommen wurde und nicht die effektive Schichtdicke mit Berücksichtigung des Kippwinkels der Moleküle. Gemäß der Annahme, dass das Tunneln entlang der Bindungen (engl.: through-bond) und nicht durch den Raum (engl.: through-space) stattfindet, ist dieses Vorgehen legitim. Unter der Annahme, dass in diesem Fall die Elektronen entlang des konjugierten Rückgrats tunneln, erhält man $\beta_{SAM} = 0,43 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$ und $\beta_{CNM} = 0,41 \pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Da nach dem Vernetzen aber keine ausgeprägten Bindungen mehr vorhanden sind, an der die Elektronen tunneln können, scheint die Verwendung der effektiven Dicke angebracht. Bei CNMs sinkt der β -Wert bis $\pm 0,2$ V stark ab, um dann konstant bei einem mittleren Wert von $0,42 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ für positive und $0,45 \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ für negative Spannungen zu stagnieren. Der Unterschied im Ladungstransport für kleine Spannungen spiegelt sich in der Übergangsspannung V_{TV} wieder.

Bestimmung der Übergangsspannung V_{TV} mittels TVS:

Die TV bezieht sich auf das Minimum der Stromcharakteristik in der Fowler-Nordheim (FN) Darstellung. Beebe et al. interpretiert das Minimum als Übergang von direkten Tunneln durch eine rechteckige Energiebarriere zur Feldemission, bzw. Tunneln durch eine trapezförmige

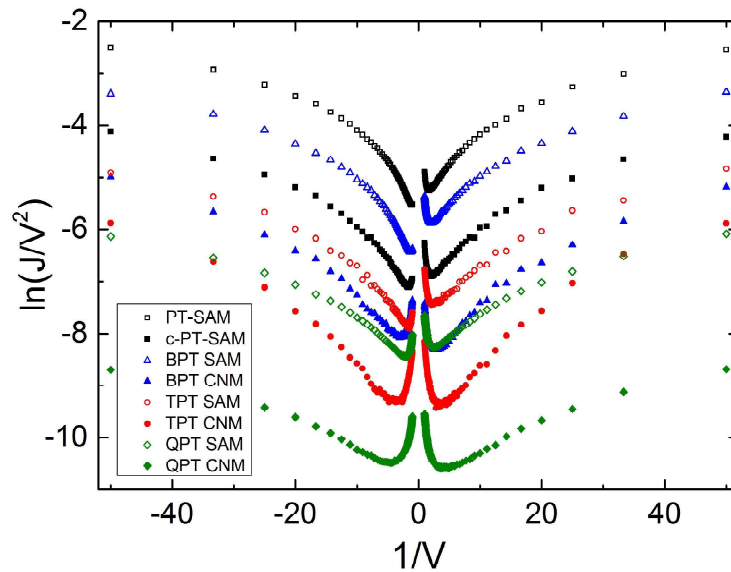


Abbildung 18: Mittelwerte der J - V Kurven für SAMs und CNMs, aufgetragen in Fowler-Nordheim Darstellung. (Abbildung stammt aus [34])

Energiebarriere.¹⁰³ Diese Theorie wurde später von Huisman²⁰² und Markussen²⁰³ auf ein kohärentes Transportmodell mit einem einzelnen Molekülniveau erweitert. Seitdem hat sich TVS als Standardwerkzeug zur Bestimmung der relativen Lage des Leitungsniveaus zur Fermi-Energie der Elektrode etabliert. Bisher wurden fast ausschließlich identische und inerte Elektroden verwendet, daher gibt es nur wenige Erfahrungsberichte über die Verwendung von TVS an $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ Topelektroden. Anstelle von Moleküllevel könnten Oxidzustände des Ga_2O_3 als nächster Zustand relativ zum Fermi-Level am Transport mitwirken. Erste Messungen an Alkanthiolen lieferten diese Deutungsmöglichkeit.²⁰⁴ Im Gegensatz dazu konnte Fracasso et al. zeigen, dass TVS an EGaIn Molekülkontakten sensitiv genug ist, um die Unterschiede zwischen Phenyl- und Pyridin-SAMs aufzulösen.²⁰⁵ Das spricht eindeutig dafür, dass TVS für das hier verwendete System aus SAMs und oxidierten Elektroden hilfreich ist, um Änderungen in dem Moleküllevel zu detektieren. Um TVS anzuwenden, müssen die J - V Kurven in die FN-Darstellung umgewandelt werden. In **Abbildung 18** sind die Mittelwerte der J - V Kurven von SAMs und CNMs im FN-Plot aufgetragen. Die Asymmetrie des Tunnelkontakts wirkt sich auf die TV aus, daher untersuchen wir $V_{\text{trans}(+)}$ und $V_{\text{trans}(-)}$ separat. Eine positive/negative Spannung bedeutet in diesem Fall, dass an der $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ Elektrode das Potential positiv/negativ zu dem geerdeten Goldsubstrat verschoben wird. Die TV wurde aus jeder einzelnen J - V Messung extrahiert und in einem Histogramm mithilfe der Gaußverteilung ausgewertet (**Abbildung 19** und **Anhang 3**). Bis auf QPT-SAM und QPT-CNM Tunnelkontakte kann für beide Systeme, SAMs und CNMs, eine Abnahme von $|V_{\text{trans}(\pm)}|$ mit steigender Phenylzahl beobachtet werden. $|V_{\text{trans}(\pm)}|$ von QPT-SAM und -CNM ist vergleichbar mit den Werte von TPT-basierten Tunnelkontakten. Die Abnahme der

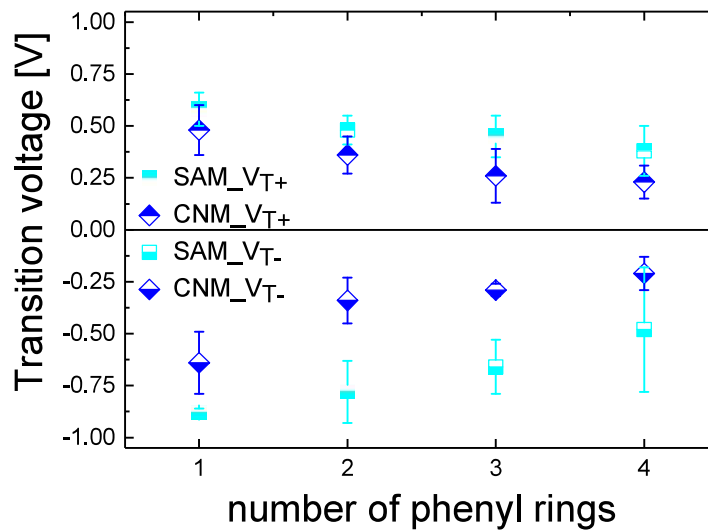


Abbildung 19: Darstellung der Übergangsspannungen von SAMs (türkis) und CNMs (blau) in Abhängigkeit von der Phenylzahl. (Abbildung stammt aus [34])

TV ist ein Indikator für den Einfluss der Molekülorbitale auf den Ladungstransport in EGaIn Tunnelkontakten. Anhand Thermokraft Messungen konnte gezeigt werden, dass das HOMO Level in aromatischen Molekülkontakten (PT, BPT, TPT) am Nächsten zur Fermi-Energie der Goldelektrode liegt^{206,207} und somit maßgeblich am Tunnelprozess beteiligt ist. Wenn man annimmt, dass die ermittelten $V_{\text{trans}}(+)$ Werte mit dem Abstand zwischen dem HOMO Level und der Fermi-Energie der Elektrode ($\Delta = E_{\text{F}} - E_{\text{HOMO}}$) korrelieren, bleibt die Frage offen warum $V_{\text{trans}}(+)$ für Au-SAM//Ga₂O₃/EGaIn 0,2 – 0,3 V kleiner als für Au-SAM//Au Kontakte sind.

Dieses Ergebnis unterstützt die Theorie, dass V_{trans} in Beziehung mit Δ steht, jedoch nicht identisch ist. Ähnliche Resultate wurden bereits in einem ähnlichen System, nämlich für Ag-Alkanethiol-SAM//Ga₂O₃/EGaIn, gemessen.²⁰⁸ Dort waren die V_{trans} Werte 0,8 V geringer als die Ergebnisse von Beebe et al., die vergoldete AFM-Spitzen verwendeten. Diese Verschiebung in der TV kann mit der Differenz in der Austrittsarbeit der zwei Elektroden ($\Phi_{\text{Au}} \sim 4,9$ eV, $\Phi_{\text{EGaIn}} \sim 4,3$ eV) erklärt werden. Überraschenderweise liegen die $|V_{\text{trans}}(-)|$ Werte deutlich näher an den zuvor genannten $V_{\text{trans}}(+)$ Werte von CP-AFM Messungen. Eine einfache Erklärung wäre die größere Energiebarriere an der SAM//Ga₂O₃/EGaIn Grenzschicht, die zu einer erhöhten Streuung und einem Anstieg der Messwerte bei negativer Spannung führt. Im Vergleich dazu sind die $|V_{\text{trans}}(\pm)|$ Werte von Au|CNM//Ga₂O₃/EGaIn Kontakten systematisch geringer, was seinen Ursprung in der Abnahme der HOMO-LUMO Lücke nach dem Bestrahlen hat. Wird die Abnahme der Aromatizität der CNMs und die große Variation an neugeformten Bindungen in der CNM berücksichtigt, dann ist eine Verbreiterung der Molekülorbitale, was den gleichen Effekt wie die Minimierung der HOMO-LUMO-Lücke hätte, zu erwarten. Für BPT-, TPT- und QPT-CNMs wurden ähnliche $V_{\text{trans}}(+)$ und $|V_{\text{trans}}(-)|$ Werte ermittelt. Das liegt an der gleichen Barrierenhöhe an der

Grenzschicht. Dabei muss hervorgehoben werden, dass eine Modifizierung der Energielevelausrichtung des Moleküls relativ zur Fermi-Energie der Elektroden durch das Bestrahlen stattfinden kann, so dass das HOMO Level nicht mehr notwendigerweise am Ladungstransport teilnimmt. Das würde passieren, wenn das System komplett von dem Substrat entkoppelt wird. Vergleicht man $|V_{\text{trans}}(\pm)|$ mit den spannungsabhängigen β -Werten, so fällt auf, dass der Übergang vom abfallenden zum konstanten Teil im Bereich von $|V_{\text{trans}}(\pm)|$ liegt (siehe grauunterlegter Bereich in **Abbildung 17**). Das weist darauf hin, dass es bei CNMs ab einer Spannung, die höher als die TV ist, keine Barrierenabnahme gibt und stattdessen ein stabiler Ladungstransport durch die Molekülorbitale auftritt. Die Ergebnisse lassen einen Einfluss der Kopplungsstärke des Moleküls auf die Ausrichtung des Moleküllevels zum Fermi-Level der Elektroden erkennen. Ein detaillierteres Verständnis des Einflusses der Grenzschicht auf den Molekülkontakt ist für eine exaktere Interpretation der TV unerlässlich.

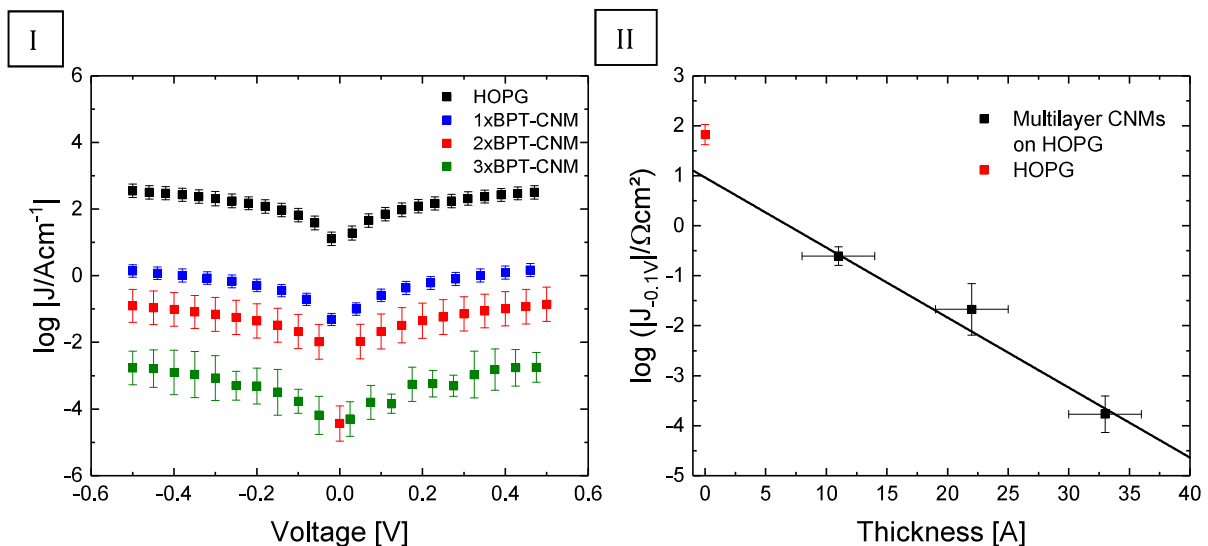


Abbildung 20: (I) I-V Kurven von Multilagen BPT-CNMs. (II) Halblogarithmische Auftragung des Tunnelstroms (bei -0.1 V) in Abhängigkeit von der Barrierendicke.

Messungen an Multilagen BPT-CNMs:

Die Motivation für diese Arbeit ist die Herstellung eines Nanokondensators, der überwiegend aus Kohlenstoff besteht. Bisher wurden nur Messungen an einlagigen CNMs auf Goldelektroden untersucht. In diesem Abschnitt werden erste Ergebnisse zu transferierten Multilagen aus BPT-CNMs auf hochgeordnetem pyrolytischem Graphit (engl. highly oriented pyrolytic graphite, HOPG) vorgestellt. Als Topelektrode wurde eine abgeflachte EGaIn-Spitze verwendet, deren Herstellungsprotokoll in **Kapitel 3** und Referenz [127] ausführlich dargestellt wird. **Abbildung 20 I** zeigt eine Übersicht der symmetrischen I-V-Kennlinien für HOPG//Ga₂O₃/EGaIn (siehe auch **Anhang 4**) und HOPG//Multilayer BPT-CNM//Ga₂O₃/EGaIn. Der Tunnelstrom nimmt mit steigender Schichtzahl ab und kann bei drei BPT-CNMs bereits um mehr als 5 Größenordnungen reduziert werden. Aus der halblogarithmischen Auftragung des Tunnelstroms

(bei -0,1 V) in Abhängigkeit von der Schichtdicke kann die Abklingkonstante und der Kontaktwiderstand bestimmt werden. Bei der Schichtdicke wurde für jede Grenzschicht 2 Å hinzuaddiert. Die Steigung der linearen Regressionsgerade liefert eine Abklingkonstante von $0,32 \pm 0,04 \text{ \AA}^{-1}$. Die ist deutlich geringer (ca. 40%) als für eine Monolagen CNM auf Au, bei der die Anzahl der Phenylringe variiert wird. Mögliche Erklärungen liefern Defekte, die beim Transfer entstanden sind, oder ein zusätzlicher Tunnelmechanismus (Hopping) der bei Schichtdicken $d > 3 \text{ nm}$ auftritt. Um die Ursache zu finden sind temperaturabhängige Messungen notwendig. Desweiteren kann durch die Wahl von längeren Präkursormolekülen der Einfluss von Defekten oder Pinholes reduziert werden. Bekanntermaßen sind TPT- oder QPT-CNMs deutlich stabiler und weisen nach einem Transfer weniger Defekte auf. Der Kontaktwiderstand liegt bei $\log(R_{o,ML}/\Omega \cdot \text{cm}^2) = -0,96 \pm 0,03$ und ist somit 3 Größenordnungen geringer als bei OPT-CNMs auf Au. Die EGaIn-Spitze wurde vor den Messungen abgeflacht, so dass die Rauheit abnimmt und die effektive Kontaktfläche steigt.¹²⁷ Offenbar ist die HOPG//CNM Kopplung stärker als die Au//CNM und somit auch die Barrierenhöhe an der Grenzschicht geringer. Der Grenzschichtwiderstand ist eine Größenordnung höher als die bei Kalibrationsmessungen ermittelte Leitfähigkeit von HOPG//Ga₂O₃/EGaIn.

1.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung

In dieser Arbeit wurde der Ladungstransport durch unbehandelte und vernetzte OPT-SAMs untersucht. Dafür wurden die SAMs auf Gold nasschemisch aufgebracht und mit einer EGalN Topelektrode vermessen. Nach dem Vernetzen durch Elektronenbeschuss sinkt der Tunnelstrom um eine Größenordnung, was sich durch den Anstieg der Tunnelbarriere an der Au|CNM Grenzschicht und dem partiellen Verlust der Aromatizität erklären lässt. Die leichte Asymmetrie in SAM-basierten Tunnelkontakten verschwindet nach dem Vernetzen aufgrund der Entkopplung der CNM vom Goldsubstrat. Die Abklingkonstante $\beta_{SAM}(V)$ nimmt mit steigender Spannung ab, während $\beta_{CNM}(V)$ bis zu einer bestimmten Spannung abfällt und dann konstant bleibt. Der Bereich, in dem diese Spannung liegt, korreliert mit der Übergangsspannung V_{TV} . Die TV beider Systeme zeigen längenabhängiges Verhalten, was dafürspricht, dass die Moleküllevel der SAMs und CNMs auf den Ladungstransport Einfluss nehmen. Bei CNMs ist die TV deutlich geringer als ihr unbehandeltes Gegenstück (SAMs), was ein Indiz für die Abnahme der HOMO-LUMO-Lücke, der Verbreiterung der Molekülorbitale oder der Entkopplung der Moleküllevel vom Substrat ist. In ersten Messungen an transferierten BPT-CNMs auf HOPG wurde eine Abklingkonstante von $0,32 \pm 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ und eine Abnahme des Tunnelwiderstands um ca. 6 Größenordnungen bei dreilagigen CNMs bestimmt.

2. Impedanzmessungen an aromatischen SAM- und CNM-Tunnelkontakten

Um den Einfluss niederenergetischer Elektronen auf die dielektrischen Eigenschaften von aromatische Moleküle zu verstehen, wurde eine systematische Studie, ähnlich wie in **Kapitel 1**, an selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) und Kohlenstoffnanomembrane (CNMs) aus Oligo(phenyl)thiolen (OPT) mit variierender Schichtdicke durchgeführt. Unter Anwendung eines Ersatzschaltbildes konnte der Tunnelwiderstand und die Kapazität der jeweiligen Tunnelkontakte aus den Impedanzmessungen extrahiert werden. Die ermittelte Abklingkonstante β und der gemessene Anstieg des Kontaktwiderstandes R_0 stimmen mit den Gleichspannungsmessungen überein. Es konnte ein lineares Verhalten zwischen der gemessenen Kapazität und der Kontaktfläche für SAMs und CNMs verifiziert werden. Die Kapazitätsmessungen liefern nach dem Vernetzen nicht nur einen leichten Anstieg der Dielektrizitätskonstante um 3%, sondern weisen eine zusätzliche längenunabhängige Kapazität in Reihe, eine sogenannte „Dead-layer“ Kapazität, auf. Der Anstieg des Kontaktwiderstands und die zusätzliche „Dead-layer“ Kapazität haben ihren Ursprung in der Ausbildung einer neuen Grenzschicht zwischen der CNM und der Goldoberfläche. Zur Bestimmung der Durchbruchsspannung (engl.: breakdown voltage, BDV) von TPT-SAMs und -CNMs, wurde die Impedanz in Abhängigkeit einer zusätzlich angelegten Gleichspannung gemessen. Die BDV nimmt bei TPT-CNMs um 9% ab. Dosisabhängige Messungen liefern für CNMs einen maximalen Tunnelwiderstand bei 50 mC/cm^2 . Abgeschlossen wird dieses Kapitel mit Impedanzspektroskopie an 4-Nitro- (NBPT), 4-Cyano- (CBPT)- und 4-Brom-Biphenylthiol (4-BrBPT) -SAMs und -CNMs.

2.1. Hintergrund

In den letzten Jahrzehnten haben viele Wissenschaftler nach neuen Wegen gesucht, um kleinere elektronische Bauteile zu realisieren. Dabei wurden herkömmliche Prozessschritte optimiert, indem neue Methoden ausgearbeitet (z.B. EUV-Lithographie, STM-Lithographie usw.) oder komplett neue Zugänge entwickelt wurden. Eine Möglichkeit, um kleine, ökonomische und funktionale Strukturen herzustellen, bietet die Molekularelektronik. Seitdem Aviram und Ratner 1974 ein Molekül mit gleichrichtenden Eigenschaften vorgeschlagen haben,²⁰⁹ regt der Gedanke, dass einzelne Moleküle Aufgaben, wie das Handhaben und Speichern von Informationen übernehmen, die Phantasie von vielen Wissenschaftlern an. Seitdem wurden viele Techniken entwickelt, Moleküle synthetisiert und untersucht. Hierbei hat sich herausgestellt, dass organische SAMs eine ideale Testumgebung bieten, um die elektrischen Eigenschaften und Funktionen von Molekülen zu untersuchen und zu verstehen.²¹⁰ In den meisten Fällen wurde der SAM als aktives funktionales Bauteil angewendet.^{150,211–215} Nur wenige Arbeiten untersuchten die Verwendung von SAMs als Nanodielektrikum in Kondensatoren oder als Gatedielektrikum in organischen Feldeffekt Transistoren.²¹⁶ Wenn SAMs verwendet wurden, dann dienten sie als zusätzliche Funktionalisierung des Nanodielektrikums (meistens einzelne Monolagen natives Silizium- oder Aluminiumoxid), um Leckströme zu reduzieren.^{217,218} Dadurch konnten Leckströme um 4 - 5 Größenordnungen reduziert werden.⁹ Einen anderen Ansatz verfolgt die Gruppe von T. Marks, in der eine Schicht-für-Schicht Auftragung von selbstorganisierenden σ - π Organosilanen verwendet wird, um dreidimensionale Hybriddielektrika aus organisch/anorganischen Multischichten zu realisieren.^{176,219,220} Diese sogenannten „Self Assembled Nano Dielectrics“ sind bisher das einzige molekulare System, dass intensiv auf seine dielektrischen Eigenschaften und seine Anwendung als Gatedielektrikum untersucht wurde.²¹⁶ Nur wenige Arbeiten haben sich bisher mit den dielektrischen Eigenschaften von SAMs beschäftigt.^{170,221–224} Bis dato gibt es keine Veröffentlichungen über die dielektrischen Eigenschaften von reinen zweidimensionalen (2D) Polymeren oder anderen organischen 2D-Systemen.

Moleküle mit aromatischen Rückgrat bilden eine Klasse der SAMs. In den frühen Jahren nach der Entdeckung der SAMs wurde ihre Wechselwirkung mit Photonen und Elektronen, während Untersuchungen mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie (engl.: X-ray absorption near edge structure, NEXAFS) oder anderen invasiven Analysemethoden intensiv erforscht.²² Eine Erkenntnis war, dass SAMs auffallend empfindlich gegenüber Elektronenstrahlung und kurzwelliger Photonen²⁷ waren. Während gesättigte SAMs durch die Bestrahlung zerstört wurden, formten sich bei aromatischen Molekülen mechanisch stabile zweidimensionale supramolekulare Systeme.²⁴ Die Bestrahlung einer Oberfläche mit niederenergetischer Elektronen (10 - 100 eV) führt zu der Emission von

Sekundarelektronen, die die passende Energie haben, um Wasserstoffe vom aromatischen Kohlenstoffring zu spalten.³⁷ Die zurückbleibenden Kohlenstoffradikale formen neue Bindungen zu ihren Nachbarmolekülen. Dies führt zu einem horizontalen Vernetzen der gesamten Schicht. Vernetzte SAMs werden im Folgenden Kohlenstoffnanomembrane (CNMs) genannt.¹⁸⁹

Eine CNM ist ein mechanisch²²⁵ und thermisch⁴⁴ stabiles amorphes Material, das seine chemische Funktionalisierbarkeit nach dem Vernetzen nicht verliert⁴⁰ und daher in Biochips¹⁸ oder für die Funktionalisierung von Graphen in Feldeffekt-Transistoren⁸⁸ verwendet wird. Sie sind mit einem E-Modul von 10-20 GPa^{53,54} bemerkenswert weich verglichen zu Graphen⁶³, aber deutlich fester als biologische Zellmembrane (kPa-MPa).²²⁶ Eine intrinsische Porosität, die mit den sterischen Eigenschaften der Moleküle korreliert, macht die CNM zum idealen Kandidaten für Filteranwendungen. CNMs sind horizontal isolierend, aber das Tempern bei Temperaturen > 500°C führt zur Bildung von nanokristallinen Graphenphasen.⁵² Untersuchungen des vertikalen Ladungstransports durch die CNM mithilfe von EGaIn Tunnelkontakten haben gezeigt, dass quantenmechanisches Tunneln den Hauptbeitrag zum gemessenen Strom liefert.³⁴ Nach dem Vernetzen steigt der Gleichstromwiderstand und die Übergangsspannung, die ein Maß für den Übergang von direktem Tunneln zum Tunneln entlang molekularer Zustände ist, nimmt ab.

Obwohl EGaIn-Elektroden durch eine passivierende Ga₂O₃ Schicht bedeckt werden, sind sie sehr empfindlich gegenüber den Eigenschaften der Moleküle (z.B. Odd-Even Effekt in Alkanthiolen, Gleichrichtereigenschaften von Ferrocenen und Quanteninterferenz)^{140,150,227} und optimal für Impedanzspektroskopie geeignet. Sangeeth et al. konnte zeigen, dass Tunnelkontakte bestehend aus ultraflachen Goldelektroden, Alkanthiolen und EGaIn-Topoelektroden eine Dielektrizitätskonstante von 3.2 – 3.6 liefern.^{170,228} Diese kann durch das Einbringen von Dipolen in die Endgruppe der Moleküle mittels Halogenierung auf 9 ansteigen.¹⁵² Andere Arbeiten an Alkanthiolen liefern Dielektrizitätskonstanten zwischen 2,0 und 2,7,^{171,184,221,224,229,230} wobei hauptsächlich Tunnelkontakte aus Quecksilbertropfen und Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Polystyrene Sulfonate (PEDOTT:PSS) Elektroden verwendet wurden. Zusätzlich gibt es bereits theoretische Arbeiten basierend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) Simulationen an Cyano- und Amino-Biphenylthiol SAMs²²² oder an Monolagen aus Oligo(phenyl) und Polyethylene Molekülen²³¹, die sich mit den dielektrischen Eigenschaften von SAMs auseinandersetzen und den Einfluss von Endgruppen oder Schichtdichten untersuchen. Bisher wurden jedoch noch keine systematischen und experimentellen Untersuchungen der dielektrischen Eigenschaften von OPT-SAMs oder von vernetzten aromatischen Molekülen veröffentlicht.

In einer ersten Studie wurden die Abklingkonstante β und der Kontaktwiderstand R_0 für SAMs, CNMs und Multilagen CNMs auf HOPG bestimmt. Die Dielektrizitätskonstante von CNMs ist nicht

bekannt. Zur Bestimmung der dielektrischen Eigenschaften wurde daher Impedanzspektroskopie an EGaIn-Tunnelkontakten mit SAMs und CNMs auf Au durchgeführt.

2.2. Versuchsbeschreibung

Probenherstellung:

Das in dieser Arbeit verwendete OPT wurde bei Sigma Aldrich (Phenyl- (PT), Biphenyl- (BPT) und p-Terphenylthiol (TPT)) erworben oder speziell synthetisiert (p-Quaterphenylthiol (QPT)). Alle Moleküle wurden in entgastem Dimethylformamid (DMF) bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen (60-70°C) gelöst. Die 300 nm Au auf Glimmer Proben wurden bei Georg Albert PVD gekauft. Sämtliche Proben wurden in einem UV/Ozonreiniger (UVOH 150 LAB FHR) für 5 Minuten gereinigt und nachträglich mit Ethanol abgespült, bevor sie dann in ~10 mM Lösung für 24-72 h in einem abgedichteten und abgedunkelten Kolben eingelegt wurden. Um das Eintrocknen von Molekülen zu vermeiden, wurden die Proben nach der Entnahme mit frischem DMF und Ethanol abgewaschen und unter einem Stickstofffluss getrocknet. Die Bestrahlung mit Elektronen (100 eV) wurde in einer selbstgebauten Vakuumkammer (ca. 10^{-7} mbar) mit einer Floodgun (SPECS) durchgeführt. Für alle Proben, die nicht näher spezifiziert wurden, wurde eine feste Elektronendosis von 50 mC/cm^2 verwendet. Die Elektronendosis wurde während der Bestrahlung mit Hilfe von Faraday-Bechern gemessen.

Impedanzmessungen an Molekül-Tunnelkontakte:

Der zweipolige Aufbau bestand aus einer geerdeten Probe, die auf einer X-Y Positionierer befestigt, und einer Spritze mit abgeflachter Kanüle, die mit einem Z-Achsen Mikromanipulator verbunden wurde. Der Aufbau wurde auf einem Vibrationsisoliersystem (Accurion Halcyonics_Micro) positioniert und zusätzlich in eine Isolierkammer (Asylum Research AFMs BCH-45) platziert um elektromagnetische und akustische Einflüsse zu minimieren. Eutektisches Ga-In (75,5 wt % Ga and 24,5 wt % In) wurde mit der Spritze aufgenommen, dessen abgeflachte metallische Kanüle elektrisch mit dem Impedanzmeter (Agilent 4285 A, Precision LCR METER) kontaktiert wurde. Für die Herstellung von EGaIn Spitzen wurde ein kleiner EGaIn-Tropfen gebildet und mit einem reinen Goldsubstrat in Kontakt gebracht, auf dem der Tropfen anhaftet, während die Kanüle zurückgefahren wird. Während des Zurückziehens bildet sich eine sanduhrförmige EGaIn-Struktur, die bei weiterem Zurückziehen in der Mitte bricht und eine feine EGaIn-Spitze mit einem Durchmesser von ca. $10 \mu\text{m}$ zurücklässt. Der Herstellungsprozess der Spitze und des Tunnelkontakts wurde mit einer Mikroskopkamera aufgenommen. Für die Bildung des Tunnelkontakts wurde die weiche $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ -Spitze in Kontakt mit dem SAM/Au und der CNM/Au gebracht. Basierend auf Kalibrationsmessungen an Alkanthiolen, Untersuchungen der Elektrodenraugigkeit mittels inverser Mikroskopie und Impedanzspektroskopie an TPT-CNMs

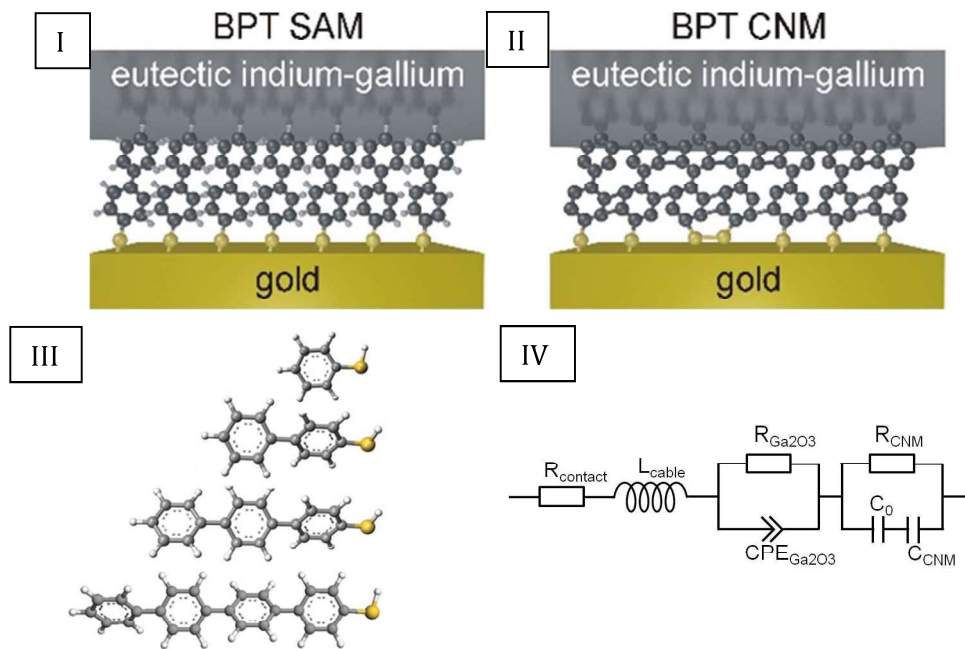


Abbildung 21: Schematische Darstellung eines (I) BPT-SAM und (II) -CNM Tunnelkontaktes mit Gold und EGaln-Elektroden. (III) Alle verwendeten OPT. Phenyl-, Biphenyl-, p-Terphenyl- und p-Quaterphenyl-thiole. (IV) Ersatzschaltkreis zur Beschreibung eines EGaln Tunnelkontaktes.

Tunnelkontakten mit EGaln-Tropfenelektroden muss die optisch gemessene Kontaktfläche um mindestens 18% nach unten korrigiert werden (siehe **Anhang 4** und **5**). **Abbildung 21 I** und **II** zeigen eine schematische Darstellung des EGaln-Tunnelkontaktes für BPT-SAM und -CNM, stellvertretend für die verwendeten OPTs (**Abbildung 21 III**). Das weitere Herablassen der EGaln-Spitze führt zu einem Anstieg der Kontaktfläche. Die optische Kontaktfläche wurde durch die Analyse der Bilder bestimmt, die nach der Kontaktierung mit der Mikroskopkamera gemacht wurden. Die Impedanzmessungen wurde mit dem Agilent 4285A Precision LCR Meter (75 kHz bis 30 MHz) in der dreipoligen Konfiguration für einen Frequenzbereich von 75k bis 5 MHz durchgeführt. Die Messspitze war über ein Agilent 16048D Testkabel (Länge 2 m), das vor den Messungen mittels einem internen Kalibrationsverfahren kompensiert wurde, mit dem Impedanzmeter verbunden. Jeder Tunnelkontakt wurde vor der weiteren Berücksichtigung für die Auswertung auf seine Übereinstimmung mit dem Konsensbereich überprüft. Dadurch wird die Auswirkung von Ausreißern auf das Gesamtergebnis minimiert. Alle Messergebnisse für SAMs und CNMs wurden mit einem Ersatzschaltbild (siehe **Abbildung 21 IV**) beschrieben. Dieses Modell extrahiert nicht nur die Beiträge des SAMs oder der CNMs, sondern liefert gleichzeitig den Einfluss der Messkabel und der Elektrode. Für die Kabeleinflüsse wurde eine Spule mit der Induktivität I_{cable} verwendet. Um den elektrischen Widerstand der Goldelektrode, der Spritze und des flüssigen EGalns zu berücksichtigen, wurde der Widerstand R_{contact} verwendet. Für die raue EGaln-Elektrode, die mit einer Ga_2O_3 -Schicht umhüllt ist, wird ein Widerstand $R_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ parallel zu einem Konstantphasenelement $CPE_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ (engl.: constant phase element, CPE) angewendet. CPEs beschreiben den Einfluss der Elektrodenrauhigkeit, Leckströme in Kondensatoren, inhomogene

Stromverteilungen in den Elektroden und Doppelschicht-Kapazitäten auf die gemessene Impedanz (siehe **Methoden 2.4.**). Die Werte für den Kontaktwiderstand liegen bei $\log (R_{\text{contact}}/\Omega\text{cm}^2) = -5,86$ bis $-3,28$ und die Induktivität der Verkabelung beträgt in den meisten Fällen $1,03 \pm 0,48 \mu\text{T}$. Der Exponent α des CPEs, der zur Beschreibung der Ga_2O_3 -Schicht und anderer Einflüsse verwendet wurde, liegt in allen ausgewerteten Fällen zwischen $0,78$ und 1 . Das CPE lässt sich durch eine Kapazität

$$C_{\text{CPE}} = \frac{(Y_0 \cdot R_{\text{Ga}_2\text{O}_3})^{1/\alpha}}{R_{\text{Ga}_2\text{O}_3}} \quad 2-2$$

mit dem Exponenten $\alpha = [0 \dots 1]$, der Admittanz des CPD-Elements Y_0 und dem parallelen Widerstand $R_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ beschreiben. Die ermittelte Kapazität für das CPE liegt bei $(2,48 \pm 0,9) \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$. Mit einer Dielektrizitätskonstante von $9,93 - 10,2$ und einer Schichtdicke von ca. $0,7 \text{ nm}$ würde man eine Kapazitätsdichte von $1,26 \cdot 10^{-5} \text{ F/cm}^2$ erwarten. Aufgrund von

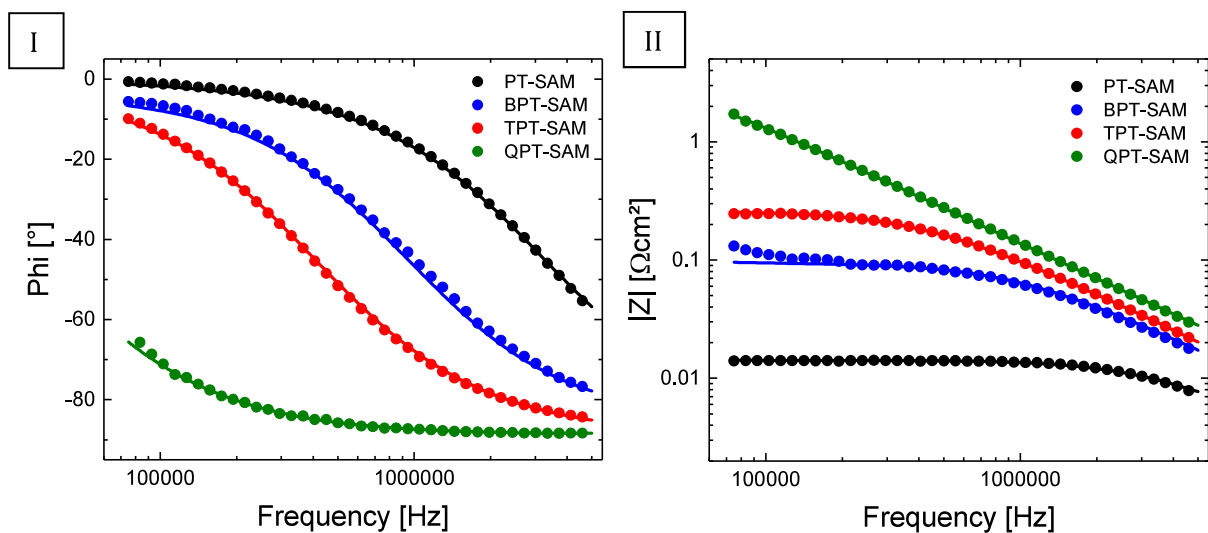


Abbildung 22: Bode-Diagramm für OPT-SAMs. Auf der Y-Achse sind (I) die Phase und der (II) Blindwiderstand halb- und doppellogarithmisch in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Die durchgezogenen Linien stellen die zugehörige Beschreibung durch das Ersatzschaltbild dar.

Wasseransammlungen in den Falten muss dieser Wert nach oben hin korrigiert werden. Somit lässt sich der Einfluss der Elektrode auf die Messungen durch ein CPE-Element parallel zu einem Widerstand $R_{\text{Ga}_2\text{O}_3}$ beschreiben. Sangeeth et al. konnten nachweisen, dass der Einfluss der Ga_2O_3 -Schicht speziell bei höheren Frequenzen ansteigt, wenn die Oxidschicht durch elektrochemische Oxidation in ihrer Schichtdicke zunimmt.¹⁷⁰ Das hier verwendete Ersatzschaltbild dient nicht der quantitativen Analyse der zu großen Teilen noch unbekanntenen Ga_2O_3 -Schicht, sondern zur qualitativen Erklärung der Abweichung im Impedanzspektrum, das bei hohen Frequenzen nicht mehr durch ein vereinfachtes Ersatzschaltbild, bestehend aus einem einzelnen RC Parallelglied, beschrieben werden kann.

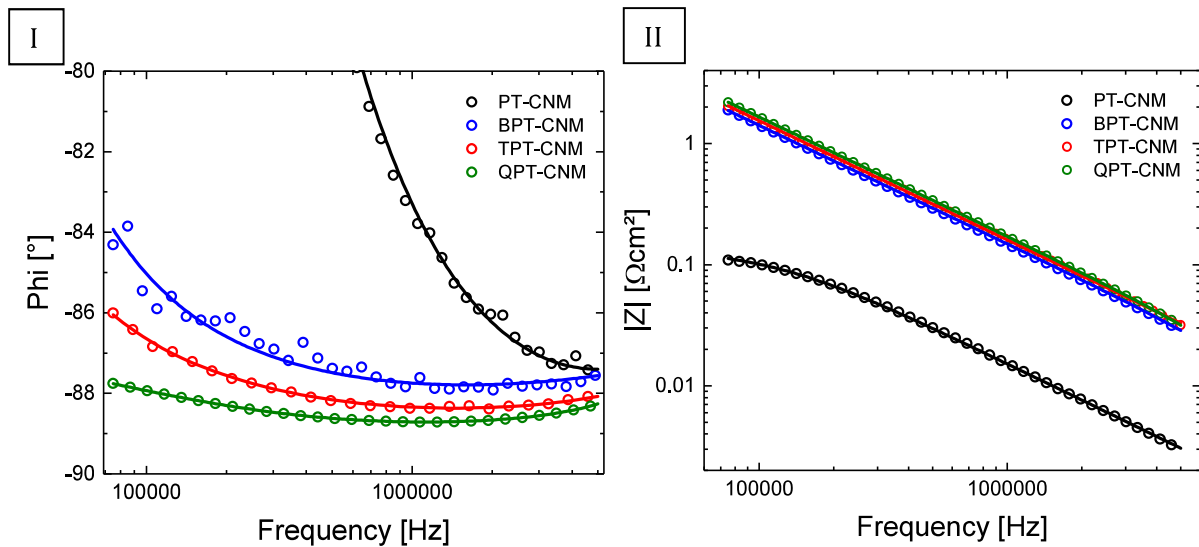


Abbildung 23: Bode-Diagramm für OPT-CNMs. Auf der Y-Achse sind (I) die Phase und der (II) Blindwiderstand halb- und doppellogarithmisch in Abhängigkeit von der Frequenz aufgetragen. Die durchgezogenen Linien stellen die zugehörige Beschreibung durch das Ersatzschaltbild dar.

2.3. Ergebnisse und Diskussion

Impedanzspektroskopie bietet die Möglichkeit Einflüsse einzelner elektrischer Bauteile auf die resultierende Impedanz zu bestimmen. In **Abbildung 22** wird in einem Bode-Diagramm **(I)** die gemessene Phase θ der Impedanz und **(II)** der Scheinwiderstand $|Z|$ von OPT-SAMs in Abhängigkeit von der Frequenz dargestellt. Die Phase beginnt für kleine Frequenzen bei einer Phase von 0° und sinkt, abhängig von der Dicke des SAMs, mit zunehmender Frequenz auf -90° ab. Eine Phase von -90° ist ein klarer Indikator für ein kapazitives Bauteil. Für niedrige Frequenzen konvergiert der Scheinwiderstand $|Z|$ gegen den Tunnelwiderstand, den man misst, wenn man eine Gleichspannung anlegt. Der Tunnelwiderstand hängt exponentiell von der Moleküllänge ab. Dieses Verhalten spiegelt sich eindeutig in den Messdaten für SAMs wieder, insbesondere nimmt der bei niedrigen Frequenzen ermittelte Blindwiderstand mit zunehmender Moleküllänge über mehr als zwei Größenordnungen zu. Bei höheren Frequenzen sinkt der Scheinwiderstand und konvergiert gegen einen Serienwiderstand, der sich aus den Kontaktwiderstand des Messaufbaus und dem Scheinwiderstand der EGaIn-Elektroden zusammensetzt.

Nach dem Vernetzen sinkt die Phase für alle OPT-CNMs bereits bei deutlich geringeren Frequenzen auf ca. -90° , als bei unbehandelte SAMs. Das ist ein klarer Hinweis für eine Zunahme des parallelen Widerstands R_{CNM} . Im Allgemeinen beschreibt eine Übergangsfrequenz f_T die Frequenz, bei der die Phase einer RC-Parallelschaltung von 0° auf -90° abfällt. Sie hängt maßgeblich von der Größe der Kapazität C_P und dem Widerstand R_P ab:

$$f_T = 1/(R_P C_P 2\pi)$$

2-1

Die Kapazität in einem Plattenkondensator ist antiproportional zum Plattenabstand, während der Tunnelwiderstand eines Tunnелеlements exponentiell mit steigender Schichtdicke zunimmt. Somit dominiert bei der Übergangsfrequenz der Einfluss des Tunnelwiderstands. Sinkt die Übergangsfrequenz, bedeutet das nichts anderes, als dass der Tunnelwiderstand zugenommen hat. Eine Zunahme des Widerstands wurde auch bei Direktstrom-Messungen beobachtet (siehe **Kapitel 1**). Die beiden **Abbildung 22** und **23** zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen den gemessenen Werten (Kreise) und dem theoretischen Modell (durchgezogene Linie).

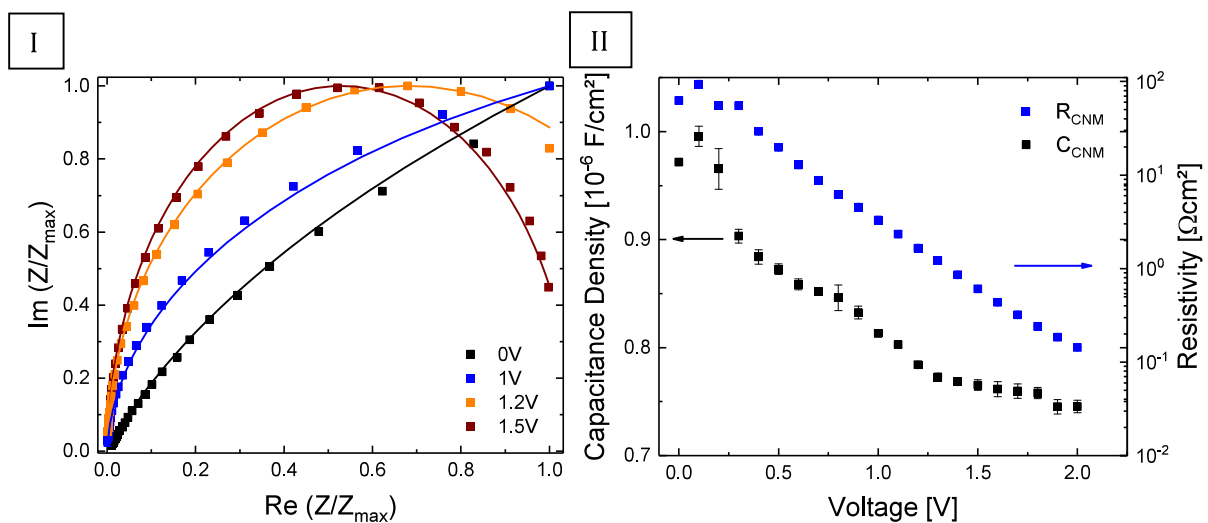


Abbildung 24: (I) Nyquist-Diagramm von TPT-CNM Tunnelkontakten. Zusätzlich zu der Wechselspannung, wird eine Gleichspannung angelegt, um die (II) Kapazität-Spannung Charakteristik des Molekülkondensators zu bestimmen. Die durchgezogenen Linien stellen die zugehörige Beschreibung durch das Ersatzschaltbild dar.

In der Nyquist-Darstellung zeichnet sich eine RC-Parallelschaltung mit einem Widerstand R_S in Reihe durch einen in der X-Achse um R_S verschobenen Halbkreis mit Durchmesser R_p aus. Dieser hat sein Maximum bei f_T . Dabei befinden sich bei niedrigen Frequenzen ermittelte Messpunkte bei hohen $\text{Re } Z$, da der parallele Widerstand und der Serienwiderstand dominieren. Mit zunehmender Frequenz sinkt $\text{Re } Z$ und $\text{Im } Z$ steigt, bis f_T erreicht wird, ab dann sinkt $\text{Im } Z$ wieder und der Halbkreis konvergiert bei $\text{Re } Z$ gleich R_S gegen die X-Achse. Nach dem Vernetzen steigt der parallele Tunnelwiderstand (in **Formel 2-1** als R_p bezeichnet) um 2 Größenordnungen, was zur Folge hat, dass sich f_T zu niedrigeren Frequenzen verschiebt. Somit kann in diesem Fall mit dem hier verwendeten Impedanzmeter nur noch das Ende des Halbkreises aufgelöst werden (Frequenzbereich 75 kHz bis 5 MHz). Da R_{CNM} ein nichtlineares Verhalten bzgl. seiner Abhängigkeit von der Spannung hat, und die restlichen Bauteile ohmsche Widerstände sind, spiegelt sich das Verhalten des R_{CNM} in der gemessenen Impedanz wieder. Bei zunehmender Gleichspannung nimmt der differentielle Widerstand, aufgrund der S-Charakteristik der I - V Kurve, ab und der Halbkreis rückt ins Messfenster. Dieses Verhalten wurde bei TPT-CNMs mit

einer festen Anregungsfrequenz von 100 kHz vermessen und in **Abbildung 24 I** in Form einer Nyquist-Darstellung zusammengefasst. Es ist zu erkennen, wie die Impedanz-Charakteristik mit zunehmender Spannung immer mehr die Form eines Halbkreises annimmt. Somit steigt f_T , aufgrund der Abnahme des differentiellen Tunnelwiderstands, mit zunehmender Spannung an. Die spannungsabhängige Nyquist-Darstellungen lassen sich alle durch den Fit basierend auf dem zuvor dargestellten Ersatzschaltbild beschreiben (siehe durchgezogene Linien). Im nächsten Schritt wurden alle spannungsabhängigen Impedanzmessungen mit dem Ersatzschaltbild beschrieben, um die Beiträge von R_{CNM} und C_{CNM} zu bestimmen. **Abbildung 24 II** zeigt die extrahierten R_{CNM} (blau) und C_{CNM} (schwarz) Werte von TPT-CNMs in Abhängigkeit einer angelegten positiven Spannung. Während der Widerstand zunächst bis 300 mV um $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ schwankt und danach exponentiell abnimmt, sinkt die Kapazitätsdichte bis 2 V um 25% und konvergiert gegen $0,75 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$.

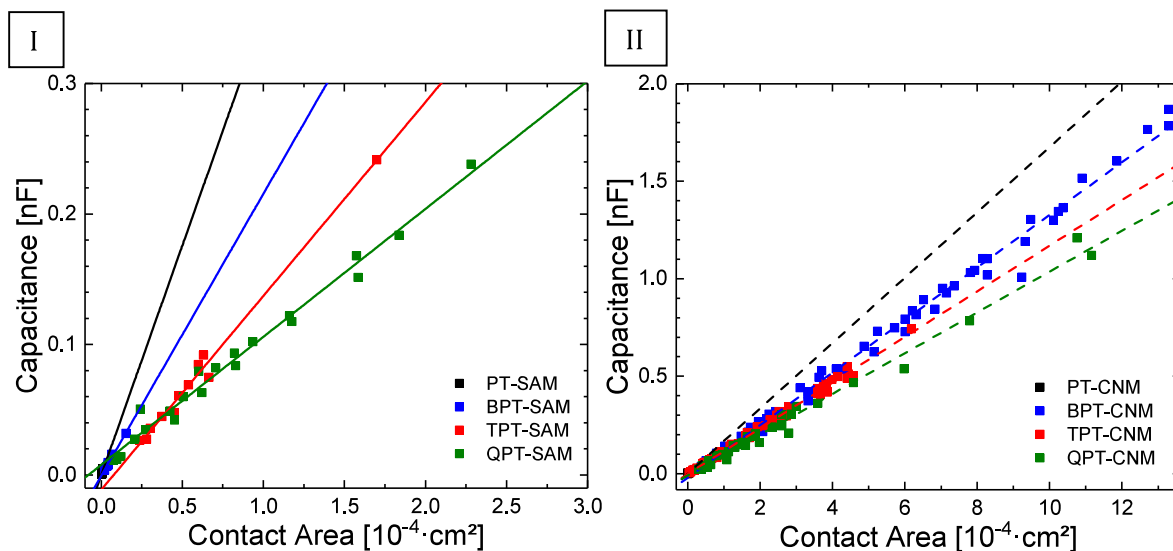


Abbildung 25: Darstellung des linearen Zusammenhangs zwischen der Kapazität und der Kontaktfläche für (I) SAMs und (II) CNMs. Aus der Steigung der Geraden wurde die Dielektrizitätskonstante bestimmt.

Flächenabhängige Kapazität:

Die Verwendung einer EGaIn-Spitze für die Realisierung von Tunnelkontakten eröffnet die Möglichkeit die Tunnelkontaktfläche nach jeder Messung zu variieren. Im ersten Schritt wird die Spitze soweit angenähert, bis ein Kontakt zu den Molekülen auf der Bodenelektrode entsteht. Wenn der Kontakt stabil ist, werden der Scheinwiderstand und die Phase frequenzabhängig vermessen. Im nächsten Schritt wird die Kanüle weiter hinabgelassen, wodurch sich die Kontaktfläche des Tunnelkontaktes vergrößert. Wenn es zu keinem Durchbruch bzw. Kurzschluss gekommen ist, wird eine weitere Messung durchgeführt. Ein Kurzschluss zeichnet sich durch einen Scheinwiderstand von einzelnen Ohm und einer frequenzunabhängigen Phase von ca. 0° aus. Das wird so lange wiederholt, bis ein Kurzschluss gemessen oder die maximal einstellbare Kontaktfläche erreicht wird. Somit kann die Kapazität in Abhängigkeit der Kondensatorfläche

bestimmt werden. Die gemessenen Kapazitäten in **Abbildung 25** weisen eine klare lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke auf, so dass SAMs und CNMs mit dem Verhalten eines klassischen Plattenkondensators gemäß

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \cdot A/d \quad 2-2$$

beschrieben werden können. A ist die Elektrodenfläche, d die Schichtdicke des SAMs bzw. der CNM, ε_r die Dielektrizitätskonstante und ε_0 die elektrische Feldkonstante. Es fällt auf, dass die maximale Kontaktfläche, bei der die Tunnelkontakte noch keinen Kurzschlussverhalten zeigen, der CNMs um bis zu einer Größenordnung größer ist als die der SAMs. Eine Erklärung könnte die laterale Vernetzung der SAMs liefern, die dafür sorgt, dass das flüssige EGaIn nicht durch ungeordnete Phasen oder Phasengrenzen dringt und einen Kurzschluss mit der Bodenelektrode formt. Das E-Modul von CNMs liegt bei 10-20 GPa⁵⁴ und ist somit deutlich größer als bei unbehandelte SAMs. Das heißt, dass eine CNM einer Deformierung durch die Topelektrode einen größeren Widerstand entgegensetzt als ein SAM.

Tabelle 2: Übersicht über die einzelnen Fitparameter, die aus dem Ersatzschaltbild für den Einfluss der SAMs bzw. CNMs extrahiert wurden. Die Kapazitätsdichte wurde zum einen aus dem flächenabhängigen Anstieg der Kapazität extrahiert und zum anderen aus dem Mittelwert aller bestimmten Kapazitäten.

Moleküle	Tunnelwiderstand $\log(R_{SAM/CNM}/\Omega \cdot \text{cm}^2)$	Kapazitätsdichte $C_{SAM/CNM}$ [10^{-6} F/cm ²]		Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_{SAM/CNM}(A)$
		Steigung	Mittelwert	
PT-SAM	-1,76±0,86	3,2±0,30	3,67±0,91	2,49±0,62
PT-CNM	-0,26±0,61	1,67±0,29	2,82±1,01	0,65±0,40
BPT-SAM	-0,98±0,82	2,16±0,12	1,88±0,34	2,44±0,38
BPT-CNM	1,18±0,16	1,35±0,02	1,29±0,10	1,37±0,11
TPT-SAM	-0,39±0,23	1,49±0,05	1,35±0,21	2,22±0,32
TPT-CNM	1,70±0,11	1,17±0,01	1,18±0,07	1,61±0,10
QPT-SAM	0,63±0,62	0,98±0,27	1,17±0,26	2,17±0,47
QPT-CNM	2,10±0,10	1,04±0,02	1,01±0,13	1,74±0,22

Tabelle 2 fasst alle Ergebnisse aus den Fitparametern für die jeweiligen Molekül-Tunnelkontakte zusammen. Die Kapazitätsdichte der unbestrahlten und bestrahlten SAMs liegt ca. eine Größenordnung unterhalb der bestimmten Kapazitätsdichte des Galliumoxids. Für die Bestimmung der Dielektrizitätskonstante wurde die effektive Schichtdicke verwendet und nicht die Moleküllänge. Die effektive Schichtdicke der SAMs und CNMs wurde wie auch in **Kapitel 1.1** mittels XPS bestimmt. Während die Dielektrizitätskonstanten für SAMs mit sinkender Schichtdicke zunehmen, ist bei CNMs eine Abnahme der Dielektrizitätskonstante zu erkennen. Arbeiten, die sich mit Dielektrizitätskonstanten bei sehr dünnen Schichten (einzelne Atomlagen)

auseinandersetzen, beobachten eine ähnliche Abnahme.²³² Grund dafür ist das Verhalten von Dipolen an einer Grenzschicht, an der Dipol-Nachbarn wegfallen. Diese sollte jedoch für Schichten mit einer Dielektrizitätskonstante kleiner zehn vernachlässigbar sein.²³³ Außerdem müsste dann ein ähnliches Verhalten für SAMs beobachtet werden. Eine Abnahme der gemessenen Kapazität nach dem Bestrahlen mit Elektronen kann durch eine weitere Kapazität in Reihe erklärt werden. Die Ursache für eine dickenabhängige Kapazität wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

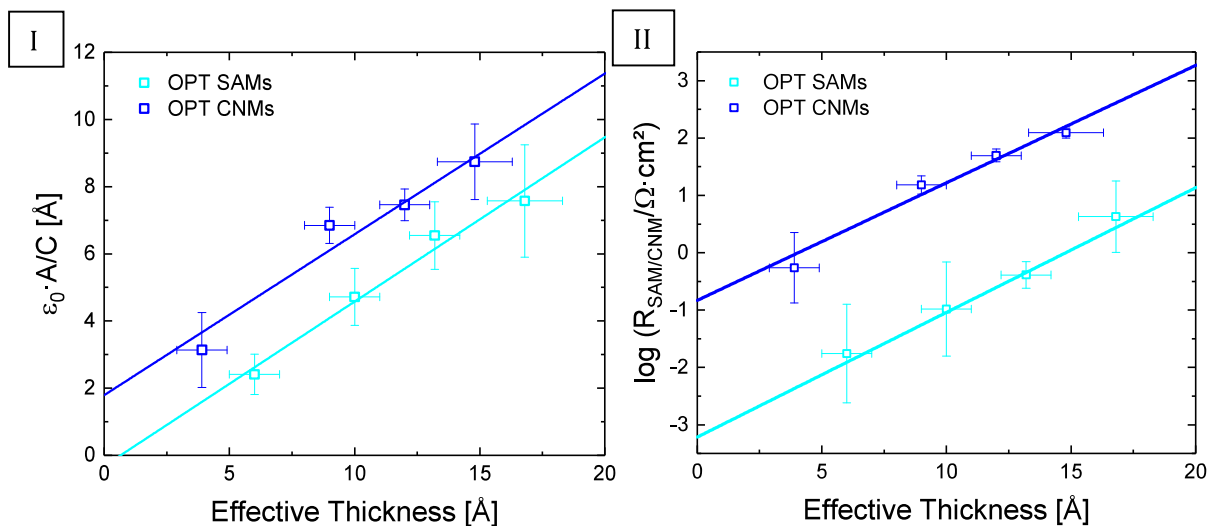


Abbildung 26: (I) Auftragung der inversen Kapazitätsdichte von OPT-SAMs und OPT-CNMs in Abhängigkeit von der effektiven Schichtdicke. (II) Halblogarithmische Auftragung des gemessenen Tunnelwiderstands in Abhängigkeit von der effektiven Schichtdicke. In beiden Abbildungen wurden die Mittelwerte und die Standardabweichungen der aus dem Ersatzschaltbild extrahierten Kapazitäten und Tunnelwiderständen aufgetragen.

Dickenabhängige Darstellung der Kapazität:

Das Verhalten eines klassischen Plattenkondensators spiegelt sich in der Dickenabhängigkeit der Kapazität wieder (siehe **Abbildung 26 I**). Das Auftragen der inversen Kapazitätsdichte in Abhängigkeit von der Schichtdicke stellt dar, wie sich die Messwerte für SAMs mit einer Geraden beschreiben lassen, die ihren Y-Schnittpunkt in unmittelbarer Nähe des Ursprungs hat. Aus der Steigung lässt sich eine Dielektrizitätskonstante von $2,56 \pm 0,25$ ermitteln. Diese Werte stellen aufgrund von Unklarheiten bezüglich der tatsächlichen Kontaktfläche eine untere Grenze dar (siehe **Methoden 2.5**). Zusätzliche Kalibrationsmessungen an Alkanthiolen zeigen ähnliches Verhalten. Die Gerade schneidet die Y-Achse unterhalb des Nullpunkts und die Steigung liefert eine Dielektrizitätskonstante von $2,10 \pm 0,33$. Diese wurde im Rahmen der Kalibrationsmessungen an die bereits veröffentlichten Ergebnisse mit Hg- und PEDOT:PSS-Tunnelkontakten angepasst,^{159,197,201} die ziemlich nah an der bekannten Dielektrizitätskonstante von Polyethylen ($\epsilon = 2,3$) liegen.²³⁴ Die errechneten Werte der Dielektrizitätskonstante für gesättigte SAMs sind um das 1,22-fache geringer als die von aromatischen Molekülen. Erste Simulationen basierend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) bestätigen dieses Ergebnis.²³¹ Dort wurde, basierend auf DFT-

Berechnungen, für eine Monolage aus C₁₂H₂₆-Alkylketten eine Dielektrizitätskonstante von 2,25 und für Biphenyle ein ϵ von ca. 3,8 ermittelt. Gemäß der Annahme, dass jedes einzelne Phenylglied durch ein polarisierbares Punktdipol beschrieben werden kann, kommt man auf ein ϵ von ca. 3,2.²³¹ Wie zuvor bereits diskutiert, verringert das Bestrahlen mit Elektronen die Dielektrizitätskonstante. Den Ursprung der Abnahme wird erst offenbar, wenn die inverse Kapazitätsdichte in Abhängigkeit zur Schichtdicke aufgetragen wird (siehe **Abbildung 26 I**), denn dann wird ein Versatz (ca. 2 Å) im Schnittpunkt der Geraden mit der Y-Achse erkennbar. Dieser Versatz hat seinen Ursprung in einer zusätzlich auftretenden, dickenunabhängigen Kapazität C_{DL} , die sich in Reihe zu der Kapazität C_{CNM} befindet. Diese sogenannte „Dead-layer“ Kapazität sorgt besonders bei dünnen Schichten für eine spürbare Abnahme der gemessenen Kapazitätsdichte. Das Auftauchen dieser zusätzlichen Kapazität lässt sich durch die elektronische Abkopplung der CNM von dem Goldsubstrat erklären. Durch das Brechen der Schwefel-Gold Bindungen und der Bildung von Schwefel-Schwefel Bindungen entsteht an der Grenzfläche zum Gold eine neue Grenzschicht, die für einen Anstieg des Kontaktwiderstands und einer zusätzlichen „Dead-layer“ Kapazität sorgt. „Dead-layer“ sind im Bereich der Dünnschichtkondensatoren bekannt. Sie sind einerseits Verunreinigungen zwischen der Elektrode und dem Dielektrikum²³⁵ und andererseits der unterschiedlichen Kristallstruktur zwischen der Elektrode und dem Dielektrikum und der damit eingehenden Bildung einer Grenzschicht aus Fehlstellen geschuldet.^{235,236} Durch Vernachlässigen dieses Einflusses, erhält man mittels Steigung der Geraden eine Dielektrizitätskonstante von $2,63 \pm 0,42$.

Die Abklingkonstanten β , wird aus der Steigung der Geraden ermittelt, die den exponentiellen Zusammenhang zwischen den Tunnelwiderstand $R_{SAM/CNM}$, dem Kontaktwiderstand R_0 und der Schichtdicke d beschreibt. Laut vereinfachter Simmons Gleichung, die das Tunneln durch eine rechteckige Barriere beschreibt, gilt:

$$R_{SAM/CNM} \propto R_0 \exp(\beta \cdot d) \quad 2-3$$

Für SAMs und CNMs wurde ein β von jeweils $0,51 \pm 0,07 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,47 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ ermittelt (**Abbildung 26 II**). Diese Werte stimmen mit den Abklingkonstanten, die in den Gleichstrommessungen ermittelt wurden, überein ($\beta_{DC} 0,51 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ für SAMs und $0,45 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ für CNMs, vergleiche **Kapitel 1.1**). Der Schnittpunkt der Geraden mit der Y-Achse spiegelt den Kontaktwiderstand R_0 wieder. Die ermittelten Kontaktwiderstände sind insgesamt geringer ($\log (R_{0,SAM}/\Omega \cdot \text{cm}^2) = -3,22 \pm 0,35$ und $\log (R_{0,CNM}/\Omega \cdot \text{cm}^2) = -0,83 \pm 0,07$) im Vergleich zu den ermittelten Werten aus **Kapitel 1.1** ($\log (R_{0,SAM}/\Omega \cdot \text{cm}^2) = 0,75 \pm 0,26$ und $\log (R_{0,CNM}/\Omega \cdot \text{cm}^2) = 2,75 \pm 0,20$). Dieser Unterschied kann durch die unterschiedlichen Spitzenherstellungsverfahren und der ungleichen Versuchsumgebung erklärt werden. Während die für die Gleichstrommessungen verwendeten EGaIn-Spitzen vor der Kontaktformung einer

Wartezeit von 15 Minuten zur Bildung der Oxidschicht ausgesetzt und gleichzeitig unter trockener Stickstoffatmosphäre gemessen wurde, wurden die Spitzen bei den Impedanzmessungen direkt nach der Bildung verwendet, um mögliche Kontaminationen zu verhindern. Außerdem wurden die Messungen unter normalen Bedingungen durchgeführt, was bekanntermaßen einen Unterschied auf den gemessenen Tunnelwiderstand hat.^{137,237} Aber auch hier wurde ein Anstieg des Kontaktwiderstands um ca. 2 Größenordnungen gemessen, was mit den Gleichstrommessergebnissen übereinstimmt.

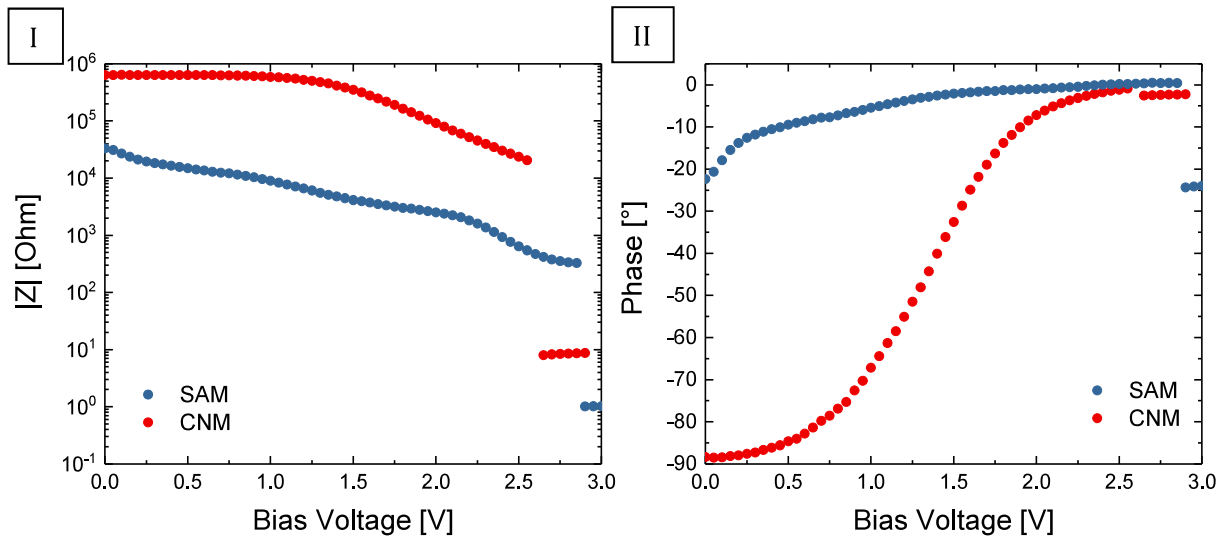


Abbildung 27: Bestimmung der Durchbruchsspannung. Typische (I) $|Z|$ -V und (II) θ -V Kennlinie von TPT-SAM und -CNM.

Bestimmung der Durchbruchsspannung:

Zur Bestimmung der Durchbruchsspannung (engl.: break down voltage, BDV) wurden Tunnelkontakte aus TPT-SAM und -CNM geformt. Dabei wurde neben der Vermessung des Scheinwiderstands und der Phase mit Wechselspannung, eine zusätzliche Gleichspannung angelegt. In den **Abbildung 27: I** und **II** sind typische Kennlinien des Scheinwiderstands und der Phase für TPT-SAM und -CNM aufgetragen (alle Messungen sind in **Anhang 7** zusammengefasst). Der Scheinwiderstand von TPT-SAM nimmt mit zunehmender Spannung exponentiell ab, bis er dann bei $2,71 \pm 0,25$ V einbricht und auf 1 Ohm fällt. Gleiches ist bei der Phase zu erkennen. Diese startet bei -23° , nimmt schlagartig ab und konvergiert dann langsam gegen 0° , bis sie dann ab $2,7 \pm 0,25$ V aufgrund der dann dominierenden Kabelkapazität auf ca. -25° abfällt. Der Scheinwiderstand der TPT-CNM nimmt nicht direkt ab, sondern bleibt bis ca. 1,5 V annähernd konstant. Danach sinkt er um eine Größenordnung, bis er dann direkt auf ca. 8Ω abfällt. Die Phase unterscheidet sich von die der TPT-SAMs. Sie beginnt bei ca. -90° und bleibt in vielen Fällen bis ca. 1 V konstant, wo sie dann über einen Spannungsbereich von 1-2,5 V auf 0° abfällt oder schon vorher aufgrund eines Kurzschlusses auf ca. -10° springt. Die geringere Durchbruchsspannung

(BDV = $2,47 \pm 0,27$ V) für CNMs kann mit der Abnahme der Schichtdicke (um 10%) nach dem Vernetzen erklärt werden. Da der Scheinwiderstand und die Phase bei TPT–CNMs für Spannungen bis 1 V unverändert bleiben, zeichnet sich die CNM als ein stabiles Dielektrikum aus.

Dosisabhängige Untersuchungen an TPT–CNMs:

In dieser Studie wurde der Einfluss der verwendeten Elektronendosis auf die elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von CNMs untersucht. Dafür wurden TPT–SAMs mit 0,45, 1,5, 4, 50, 250 und 500 mC/cm^2 bei einem Druck von ca. 10^{-7} mbar bestrahlt. Die dafür verwendete Elektronenenergie lag bei 100 eV. In **Abbildung 28 I** ist der Tunnelwiderstand in Abhängigkeit der Elektronendosis aufgetragen. Da über einen Dosisbereich von 5 Größenordnungen gemessen wurde, ist die Elektronendosis logarithmisch aufgetragen. Der Tunnelwiderstand nimmt bis zu einer Elektronendosis von 5 mC/cm^2 exponentiell zu und sättigt dann bis 50 mC/cm^2 . Dieses Verhalten wurde auch von Yildirim et al. mit Gleichstrommessungen beobachtet.¹⁹⁷ Dort konnte gezeigt

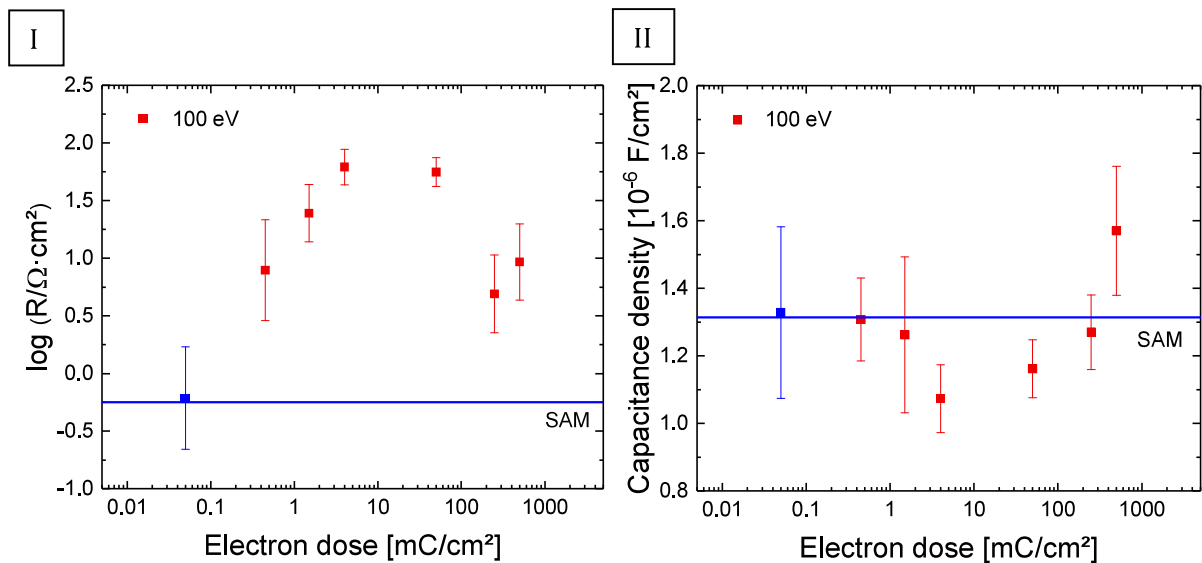


Abbildung 28: Dosisabhängige Messreihen. (I) Darstellung des Tunnelwiderstands in Abhängigkeit der Elektronendosis in einer doppellogarithmischen Auftragung. (II) Die Entwicklung der Kapazitätsdichte in Abhängigkeit der Elektronendosis. Für die Realisierung geringer Elektronendichte wurde eine Probe im UHV-System mit einer Elektronenenergie von 50 eV bestrahlt (blauer Messwert). Die blaue Linie stellt jeweils den Tunnelwiderstand und die Kapazitätsdichte von TPT–SAM dar.

werden, dass dieses Verhalten universal für eine Vielzahl an aromatischer SAMs gilt. Gleichzeitig nimmt die Kapazität um 20% ab. Diese Abnahme hat ihren Ursprung in der Bildung der „Dead-layer“ zwischen CNM und Goldelektrode. Ab 50 mC/cm^2 fällt der Tunnelstrom wieder schlagartig um eine Größenordnung auf ca. $10 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ab. Diese Abnahme lässt sich dadurch erklären, dass mit steigender Dosis immer mehr Energie in das System deponiert wird, so dass es zur Desorption

von Material kommt. XPS Studien haben bereits gezeigt, dass bei einer Dosis von 50 mC/cm^2 10% des Kohlenstoffs desorbiert.³⁷ In Bestrahlungsstudien von Meyerbröcker et al. konnte gezeigt werden, dass die Stabilität von vernetzte SAMs ab einer Grenzdosis abnimmt.²⁸ Dieses Verhalten wurde mit der Desorption von Kohlenstoff während des Bestrahleens erklärt. Eine weitere Abnahme des Kohlenstoffgehalts würde zu einer Reduzierung des Tunnelwiderstands und Zunahme der Kapazitätsdichte führen. Diese Entwicklung kann bei der Kapazitätsdichte für höhere Elektronendichten beobachtet werden. Ab einer Elektronendosis von 250 mC/cm^2 liegt die Kapazitätsdichte nahe bei den gemessenen Werten von TPT-SAM, danach nimmt sie sogar um fast 25% zu und steigt auf $1,6 \text{ } \mu\text{F/cm}^2$.

Die dielektrischen Eigenschaften von aromatischen SAMs und CNMs mit funktionaler Endgruppe:

Abhängig von der Wahl der Präkursormoleküle können CNMs mit kontrollierter Oberflächenfunktionalität hergestellt werden. Das beste Beispiel ist der nitroterminierte SAM, der durch das Bestrahlen mit Elektronen in eine aminotermierte CNM umgewandelt wird.⁴⁰ Dieses System wird als Janusmembrane bezeichnet, da sie an der Ober- und an der Unterseite der Membrane reaktiv für elektrophile Gruppen sind.²³⁸ Die Funktionalisierung ist aber nicht nur auf chemische Verbindungen reduziert, sondern erlaubt das Ankoppeln von makroskopischen Molekülen, wie Fullerene, oder Goldnanopartikel.²³⁹ Funktionale Endgruppen mit einem

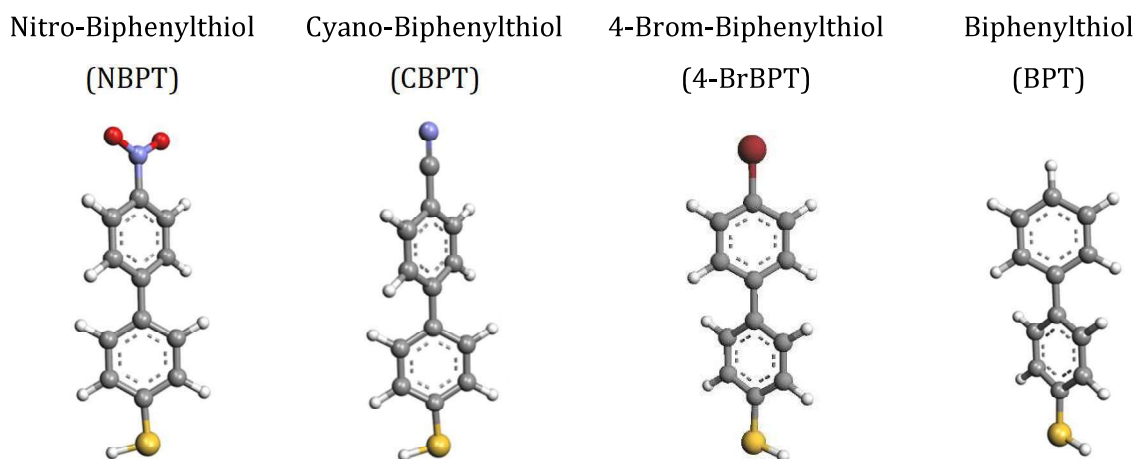


Abbildung 29: Unterschiedliche Moleküle mit variierender Endgruppe und die verwendeten Abkürzungen.

hohen Dipolmoment oder einer hohen Polarisierbarkeit eröffnen die Möglichkeit Dielektrizitätskonstanten zu erreichen, die höher sind als die von gesättigten oder aromatischen Kohlenstoffverbindungen.^{152,240,241} Das lässt sich am besten an der Debye-Gleichung herleiten mit

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \frac{\rho}{M} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k_B T} \right) \quad 2-3$$

wobei ε die Dielektrizitätskonstante, N_A die Avogadro-Konstante, ε_0 die elektrische Feldstärke, M die molare Masse, k_B die Boltzmann-Konstante, α die elektrische Polarisierbarkeit und μ das permanente Dipolmoment sind. Durch die Erhöhung der Polarisierbarkeit oder des Dipolmoments des Moleküls, kommt es zum Anstieg der Dielektrizitätskonstante. Daher wurden SAMs mit Nitro-, Cyano-, Brom- und Wasserstoffterminierung hergestellt und mittels Impedanzspektroskopie auf ihre dielektrischen Eigenschaften untersucht (**Abbildung 30 I**). Die Kapazitätsdichte von NBPT ist leicht geringer als die von BPT. Dies liegt daran, dass die Schichtdicke eines NBPT-SAMs ca. 10% größer ist als die eines BPT-SAMs. Die beiden anderen Systeme jedoch, deren Schichtdicke ähnlich der von CBPT sind, weisen deutlich höhere Kapazitätsdichten auf. Die Kapazitätsdichte von CBPT-SAMs ist doppelt so groß wie die von NBPT-SAMs und die maximale gemessene Kapazitätsdichte von 4-BrBPT liegt bei $4 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$. Halogenierte SAMs wurden bereits systematisch auf ihre dielektrischen und elektrischen Eigenschaften untersucht. Impedanzspektroskopie an Fluor-, Chlor-, Brom- und Jodterminierten Alkanthiolen lieferte einen Anstieg der Dielektrizitätskonstanten um das Vierfache.¹⁵² Ein Grund dafür ist die erhöhte Polarisierbarkeit der Endgruppen. Gleichzeitig nimmt der Leckstrom mit zunehmender Polarisierbarkeit zu (**Abbildung 30 II**). Ähnliche Moleküle mit großer Polarisierbarkeit, sind die sogenannten Donor-Bridge-Acceptor Systeme. Durch Kopfgruppen mit erhöhter Elektronendichte und Endgruppen mit erhöhter Lochdichte entsteht entlang des Moleküls ein Dipol. Romaner et al. konnte mithilfe von DFT Simulationen an CBPT- und Amino-Biphenylthiol-SAMs einen Zusammenhang zwischen dem quantenmechanischen Charakter der Moleküle und dem klassischen elektrostatischen Bild eines makroskopischen Kondensators schaffen.²²² Dabei wurde für CBPT-SAM eine Dielektrizitätskonstante von ca. 4 ermittelt, was gut mit den Messwerten übereinstimmt, die eine Dielektrizitätskonstante von $3,82 \pm 0,38$ liefern.

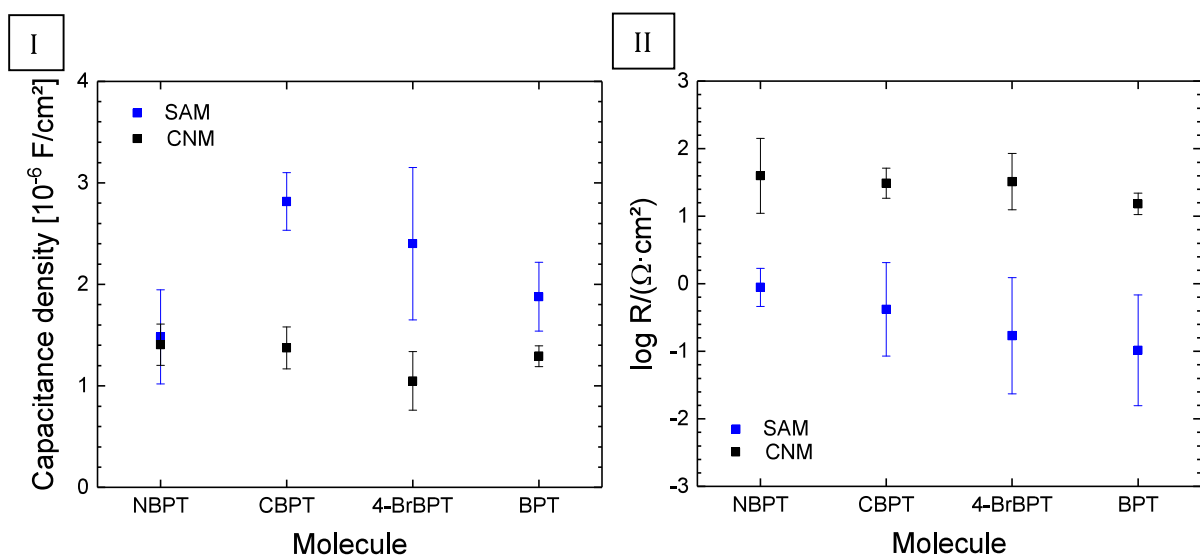


Abbildung 30: Auftragung der (I) Kapazitätsdichte und des (II) Tunnelwiderstands von SAMs und CNMs aus Biphenyl-Präkursor mit Funktionalisierung.

Nach dem Vernetzen sinkt die Kapazitätsdichte für alle Systeme auf ca. $1,25 \cdot 10^{-6} \text{ F/cm}^2$. Das kann nur teilweise durch die Bildung einer „Dead-layer“ Schicht erklärt werden, denn das alleine reicht nicht als Begründung für die Abnahme der Kapazitätsdichte von CBPT- und 4-BrBPT-CNMs aus. Der Beitrag der Dead-layer sollte unabhängig von der Kopfgruppe sein. Um der Ursache auf den Grund zu gehen, müssen die beiden Systeme, CBPT- und 4-BrBPT-SAM, unabhängig voneinander betrachtet werden. Das Vernetzen des CBPT-SAMs führt zu einer aminotermiinierten CNM, ähnlich wie beim NBPT-SAM. Die Umwandlung führt zu der Zerstörung des Dipolmoments, was wiederum in der Abnahme der Dielektrizitätskonstante resultiert. XPS-Studien an bromierten SAMs zeigen, dass das Bestrahlen zum kompletten Abspalten des Broms führt, so dass es nach dem Vernetzen bei 50 mC/cm^2 keinen Unterschied zwischen einer 4-BrBPT-CNМ und einer BPT-CNМ gibt (siehe **Abbildung 31 I** und **II**). Anders wie bei CBPT-CNMs, wo es zu einer Abnahme des Dipols aufgrund der Umwandlung in Aminogruppen führt, geht das Dipolmoment

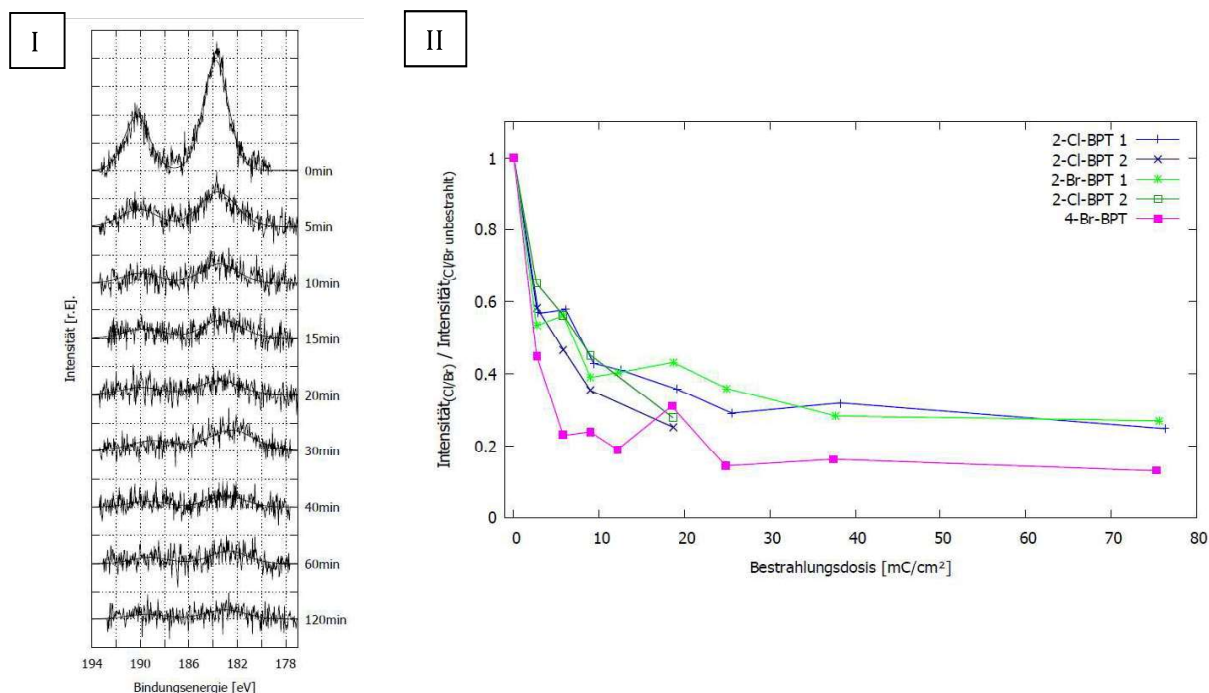


Abbildung 31: (I) XPS Spektren der Brom 3p Signale von 4-Br-BPT-SAM mit steigender Bestrahlungsdosis (6 mC/cm^2 pro 10 Minuten). (II) Vergleich der Signalabnahme der Halogen-Substituenten mit steigendem Vernetzungsgrad. Da das Brom beim 4-Br-BPT-SAM an der Endgruppe sitzt, sind bereits geringe Dosen ausreichend um alle Bromatome abzuspalten. (Abbildungen aus [240])

komplett verloren, da die polarisierbare Endgruppe durch das Vernetzen verloren geht. Eine Aminogruppe hat eine ähnlich große Polarisierbarkeit wie Cyanogruppen, daher führt die Umwandlung an sich nicht zu einer Abnahme der Dielektrizitätskonstante. Meyerbröcker et al. konnten für NBPT-CNМ eine Kopplungsausbeute von 65% bei einer Strahlungsdosis von 40 mC/cm^2 verifizieren.²⁸ Das heißt, dass beim Bestrahlen mit Elektronen nur 65% der Nitrogruppen zu Aminogruppen umgewandelt werden. Die restlichen Gruppen formen Bindungen zu den

Kohlenstoffnachbarn und sind dadurch chemisch nicht mehr aktiv. XPS Messungen können nicht zwischen den einzelnen Spezies unterscheiden. Zusätzlich muss der Einfluss der Vernetzung des Molekülrückgrats auf die Gesamtpolarisierbarkeit des Moleküls berücksichtigt werden. Eine Abnahme der Polarisierbarkeit nach dem Vernetzen wurde auch an Austrittsarbeitsmessungen beobachtet (siehe dafür **Kapitel 4**).

Das weitere Ziel sollte somit die Integration von Atomen mit hoher Polarisierbarkeit in die CNM sein. Erste Arbeiten dazu wurden bereits von Koch et al. veröffentlicht.⁴⁶ Dort konnte gezeigt werden, dass durch die Verwendung von geringen Dosen bereits intakte CNMs hergestellt werden konnten, die nur einen Teil der Halogene verloren hatten. Eine weitere Möglichkeit wäre das Einbringen von Fremdatomen in das aromatische Rückgrat oder das nachträgliche Funktionalisieren der CNMs mit polarisierbaren Molekülen, um eine Donor-Bridge-Acceptor Konfiguration zu erlangen.²⁴⁰

2.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung

Dieses Kapitel umfasst eine systematische Studie des Einflusses niederenergetischer Elektronen auf die dielektrischen Eigenschaften von aromatischen SAMs, verifiziert mittels Impedanzspektroskopie. Mit flächenabhängigen und dickenvariierenden Messungen konnte für aromatische SAMs eine Dielektrizitätskonstante von $2,56 \pm 0,25$ und für CNMs eine Dielektrizitätskonstante von $2,63 \pm 0,43$ ermittelt werden. Das Bestrahlen führt zu einer Abnahme des Leckstroms und der Kapazitätsdichte. Das liegt an der Bildung einer neuen Grenzschicht zwischen der CNM und der Bodenelektrode. Die ermittelte Durchbruchsspannung liegt bei $2,71 \pm 0,24$ V für SAMs und $2,47 \pm 0,27$ V für CNMs. Eine Messreihe mit variierender Elektronendosis weist ein konkurrierendes Verhalten zwischen dem Tunnelwiderstand und der Kapazitätsdichte auf. Steigt der Tunnelwiderstand, sinkt gleichzeitig die Kapazitätsdichte. Im letzten Abschnitt wurden SAMs und CNMs aus Molekülen mit funktionalen Endgruppen untersucht. Polarisierbare Endgruppen erhöhen die Kapazitätsdichte, das Vernetzen sorgt jedoch in allen Fällen für eine Abnahme der Kapazitätsdichte. Diese Beobachtung lässt sich mit der Verringerung des Dipols durch das Vernetzen der Atome mit den jeweiligen Nachbaratomen erklären.

3. CP-AFM und EGaIn Untersuchungen an SAMs und CNMs mit Stickstoffterminierung

Bereits seit 30 Jahren werden selbstorganisierende Monolagen (engl.: self-assembled monolayers, SAMs) auf ihre Anwendung als funktionale Bausteine in der Molekularelektronik untersucht. Aromatische SAMs mit Nitro-Endgruppen können durch das Bestrahlen mit niederenergetischer Elektronen in eine chemisch funktionalisierbare, mechanisch und thermisch stabile Kohlenstoffnanomembran (engl.: carbon nanomembrane, CNM) umgewandelt werden, die attraktiv für Anwendungen in der Biosensorik oder als Dielektrikum in elektrischen Anwendungen sind. In dieser Arbeit werden Untersuchungen der elektrischen Transportcharakteristik von unbehandelten 4'-nitro-1,1'-biphenyl-4-thiol (NBPT) –SAMs und aminoterminierten CNMs auf Gold/Glimmer (Au/Glimmer) und Gold/Silizium (Au/Si) Substraten vorgestellt. Dafür wird Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (engl.: conductive probe atomic force microscopy, CP-AFM) und eutektische Ga-In (EGaIn) -Tunnelkontakte angewendet und die Abweichung des gemessenen Tunnelwiderstands beider Methoden (ca. 3 Größenordnungen) diskutiert. Die aminoterminierten CNM weist einen geringeren Reibungswiderstand auf, als der unbehandelte SAM. Zudem wirkt sich die Elektronenbestrahlung auf die elektrischen Eigenschaften aus. Beide Untersuchungsmethoden weisen nach dem Vernetzen einen Anstieg des Tunnelwiderstands um mehr als eine Größenordnung auf. Diese Änderung konnte anhand CP-AFM im Strombild und zusätzlich mit *I-V* Spektroskopie verifiziert werden. Die Messung der Übergangsspannung (engl.: transition voltage, TV) mit EGaIn-Tunnelkontakten weist nach dem Vernetzen eine signifikante Abnahme auf. Zuletzt wird der Einfluss der Oberflächenrauigkeit auf die Transportcharakteristik diskutiert, basierend auf den Vergleich der beiden Messmethoden.

3.1. Hintergrund

Durch das Verringern der Strukturgrößen in elektronischen Bauelementen, drängt man immer weiter in Größenordnungen (< 10 nm) hinein, ab denen die elektrischen Eigenschaften von quantenmechanischen Effekten dominiert wird. Seit Jahrzehnten beschäftigen sich Forscher mit der Frage, ob elektronische Bauelemente durch einzelne Moleküle ersetzt werden können, die im Reagenzglas in großen Mengen synthetisiert und deren Eigenschaften durch quantenchemische Formgebung eingestellt werden können. Die Molekularelektronik widmet sich dieser Fragestellung und versucht eine Grundlage für zukünftige Anwendungen zu schaffen. Eine weit verbreitete Untersuchungsmethode ist der Einzelmolekül-Tunnelkontakt. Sie ist eine ideale Technik um fundamentale Ladungstransporteigenschaften von Molekülen und den Einfluss der Molekülorbitale auf die Tunnelstromcharakteristik^{243–248} zu untersuchen. Für Anwendungen in elektronischen Bauteilen ist diese Methode aufgrund von fehlender Reproduzierbarkeit und Kompatibilität mit heutigen Herstellungsprozesse nicht geeignet. Hochgeordnete SAMs, integriert in Molekülkontakten, liefern hingegen das Potential als funktionale Bausteine in großflächiger Molekularelektronik genutzt zu werden. Bisher wurde schon eine Vielzahl an Techniken entwickelt, um reproduzierbare Messungen an SAMs zu erhalten; wie zum Beispiel Nanoporen^{179,249} und -bohrungen¹⁸⁰, der Lift-and-Float Ansatz²⁵⁰, Flüssigelektroden aus Quecksilber²⁵¹ und EGaIn^{127,185}, Tunnelkontakte mit leitfähigen Schutzschichten aus PEDOT:PSS¹⁷⁵ oder Graphen¹⁸², Nanotransfer-Drucktechniken²⁵² usw. Unter diesen Techniken bieten EGaIn-Tunnelkontakte aufgrund seines flüssigen Zustands bei Raumtemperatur und der selbstlimitierende und leitfähigen Ga₂O₃-Schicht eine der höchsten Ausbeute an funktionierenden Kontakten.

CP-AFM ist ein ideales Werkzeug um die Lücke zwischen Einzelmolekül-Tunnelkontakten (1-3 Moleküle) und großflächigen Molekülkontakten (10^6 - 10^{12} Moleküle) zu füllen. CP-AFM wurde bereits für Studien zur Bestimmung längenabhängiger Tunnelwiderstände^{207,253,254} und der elektronischen Kopplung zwischen Molekül und Elektroden^{178,206} verwendet. Chiechi et al. konnten qualitative Übereinstimmungen zwischen CP-AFM und EGaIn-Tunnelkontakte an Photosystem I[†] Monoschichten nachweisen.²⁵⁵ Beide Techniken liefern die gleiche charakteristische S-Form (bis ± 1 V) und den gleichen Tunnelstrom pro Molekül. Im Gegensatz dazu, mussten Sangeeth et al. eine Diskrepanz (Faktor 100) in den Tunnelwiderständen trotz Kontaktflächenkorrektur einräumen.¹⁵⁸ Es steht außer Frage, dass die ersichtlichen Unterschiede an weiteren Molekülsystemen und unterschiedlichen Elektroden untersucht und verstanden werden müssen.

[†] Proteinkomplex mit photokatalytischen Eigenschaften, das wesentlicher Bestandteil der Photosynthese ist. Es dient dazu Lichtenergie in Adenosintriphosphat (ATP) umzuwandeln und Nicotinamidadenin dinukleotidphosphat (NADPH) zu formen, dass für Biosynthese benötigt wird.

Ein stabiler Molekülkontakt (wenig rauschen, keine Stromsprünge, reproduzierbare Messungen über mehrere Messzyklen) hängt nicht nur von einem geeigneten Elektrodenmaterial, sondern von einer stabilen Molekülschicht ab. Aromatische SAMs können durch Bestrahlung mit niederenergetischer Elektronen (≥ 10 eV) in Kohlenstoffnanomembrane (CNMs) umgewandelt werden, welche maßgeschneiderte physikalische und chemische Eigenschaften annehmen können.¹⁴ Das Vernetzen sorgt für einen Anstieg der mechanischen Festigkeit und liefert ein Elastizitätsmodul von 10-20 GPa.^{53,54} Dadurch können sie vom Substrat abgelöst und freistehend präpariert werden. Deshalb sind sie ideal für Anwendungen in Gas- und Flüssigkeitsfiltration⁵¹, Biosensorik¹⁸, Nanoelektromechanische Systeme (NEMS)⁵⁵, sowie als Substrat in TEM-Untersuchungen³⁰. Die Mechanismen hinter dem strahlungsinduzierten Vernetzen der aromatischen Moleküle wurden mit verschiedenen Techniken (siehe **Grundlagen 1.2**) untersucht. Molekulardynamiksimulationen legen nahe, dass die Bildung von metastabilen Konfigurationen während der Elektronenbestrahlung, die Folge der Auflösung struktureller Ordnung sind.⁵⁸ Weitere systematische Untersuchungen an CNMs haben gezeigt, dass die Elektronenbestrahlung zu einem Anstieg des Schichtwiderstands führt.³⁴ Mögliche Anwendungen sind neuartige organische Dielektrika in Molekularelektronik. Durch das Stapeln von CNMs erhält man sogenannte van-der-Waals-Schichtsysteme, die durch fehlende kovalente Bindung voneinander entkoppelt sind. Wie gezeigt werden konnte, führt dies zum Anstieg des Widerstands und somit zu einer Reduzierung des Leckstroms.³⁴

Für die Bestimmung des Tunnelwiderstands und der Dielektrizitätskonstante von CNMs wurden bisher großflächige Tunnelkontakte mit EGaIn-Topoelektroden verwendet. Um zu verifizieren, welchen Auswirkung die Oxidschicht und die Rauigkeit der Bodenelektrode auf die gemessenen Werte haben, wird in diesem Abschnitt auf eine weitere Methode zurückgegriffen, bei der die Rauheit der Elektroden und der Einfluss der Oxidschicht umgangen wird. Um mehr Einblick in den Einfluss der Oberflächentopographie zu bekommen, wurden die Molekülsysteme auf Au/Glimmer und Au/Si hergestellt. Da beide Substrate eine unterschiedliche Oberflächenrauheit haben, bietet sich die Möglichkeit weitere Informationen über den Einfluss des Substrats zu erlangen. Gleichzeitig können mit einer AFM-Spitze die Homogenität des Dielektrikums und die Stromverteilung mit hoher Auflösung aufgenommen werden. Zusätzlich geben die Messungen Aufschluss über etwaige Dickenvariationen nach dem Bestrahlen.

3.2. Versuchsbeschreibung

Materialien, Zubereitung und Vernetzung von NBPT-SAMs:

NBPT wurde von Taros Chemicals (Dortmund, Deutschland) erworben. Die beiden verwendeten Substrate, (1) ein 300 nm dicke Goldschicht auf Glimmer Substrate und (2) ein 30 nm dicker Goldfilm auf Chrombedampften Silizium (100) Wafern, wurden bei Georg Albert PVD-Coatings (Deutschland) erworben. Dabei betrug das „Bearing Volume“ BV für Au/Si $(0,87 \pm 0,06) \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ und für Au/Glimmer $(1,47 \pm 0,95) \cdot 10^4 \text{ nm}^3$ (Details in **Anhang 8**). Der BV -Wert fasst die Rauheit der Oberfläche, Fläche der Korngrenzen und die Anzahl der Körner in einem Parameter zusammen. Ein hoher BV -Wert bedeutet, dass die Oberfläche rau ist und aus vielen Korngrenzen besteht, die dafür sorgen, dass die effektive Kontaktfläche bei großflächigen Tunnelkontakten geringer ist.

Für die SAM-Präparation wurden beide Substrate im UV/Ozon-Reiniger (UVOH 150 LAB FHR) für 3 min gereinigt, in Ethanol für 20 min von physisorbierten Verunreinigungen gesäubert und anschließend unter Stickstoff getrocknet. Danach wurden die Proben in einer ca. 10 mM Lösung aus NBPT und entgastem DMF für 72h in einem abgedichteten Kolben unter Stickstoffatmosphäre eingetaucht. Um physisorbierte Moleküle zu vermeiden, wurden die Substrate nach dem Entnehmen mit frischem DMF und Ethanol abgespült und mit Stickstoff getrocknet. Das Vernetzen fand in einer Hochvakuumkammer ($\sim 10^{-8}$ mbar) durch eine Elektronenkanone mit einer Elektronenenergie von 100 eV und Elektronendosis von 50 mC/cm^2 statt. Die Nitro-Endgruppen des NBPT-SAMs wurden während der Bestrahlung zu Amino-Gruppen reduziert. Der Strukturierungsvorgang der SAMs wurde durch das Platzieren einer Schattenmaske (Kupfer-TEM-Netzchen mit löchrigem Quantifoil®) im direkten Kontakt mit der Monoschicht während der Bestrahlung realisiert. Alle Bereiche, die durch das Kupfergitter und dem Kohlenstofffilm abgedeckt wurden, blieben somit unvernetzt. Öffnungen im Kohlenstofffilm dienten dazu, kreisförmige Bereiche mit einem Durchmesser von $4 \mu\text{m}$ zu vernetzen, die dann im CP-AFM aufgelöst wurden.

Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie (CP-AFM)‡:

Für die CP-AFM Messungen wurden NBPT-SAMs auf Au durch eine Schattenmaske mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt. Die Messungen wurden mithilfe eines kommerziellen AFM (Nova NTEGRA, NT-MDT) mit zusätzlichem Stromverstärker (AU-020NTF, Größenordnung: $\pm 100 \text{ pA}$; Auflösung: 30 fA) im Kontaktmodus durchgeführt. Für diese Studie wurden zwei Platin AFM-Spitzen (Pt_{long} und Pt_{short}) mit einem typischen Spitzenradius von 40 nm verwendet (Kraftkonstante: $0,05 \text{ N/m}$ und $0,2 \text{ N/m}$, Resonanzfrequenz: 10 kHz und 20 kHz). Das

‡ Alle Messungen der Leitfähigkeit mittels CP-AFM wurden von Emanuel Marschewski durchgeführt.

Lateralkraft-Signal wurde anhand der Vorwärts- und Rückwärtsaufnahmen der Reibungsbilder bestimmt. In diesem Fall bedeutet eine geringere Reibung zwischen der AFM-Spitze und dem Substrat, ein hellerer Kontrast in der vorwärtsgehenden Scanbewegung und ein geringeres Signal (dunkler Kontrast) in der rückwärtigen Richtung. Alle Messungen wurden in einem Grobvakuum von 0,1 mbar oder in trockener Stickstoffatmosphäre, mit einer konstant niedrigen Luftfeuchtigkeit von ca. 1,4% durchgeführt.

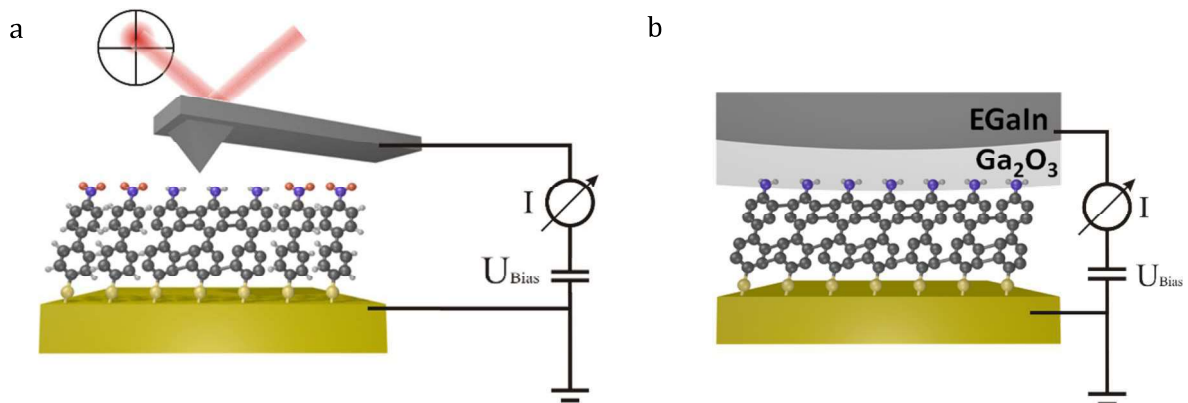


Abbildung 32: Schematische Darstellung der beiden Messmethoden: (a) CP-AFM an strukturierter NBPT-SAM/CNM und (b) passivierte EGaIn Spitze als Top-Elektrode an großflächige NBPT-SAMs und -CNMs Molekülkontakte.

Vermessung von EGaIn-Tunnelkontakten:

Der EGaIn-Tunnelkontakt Aufbau bestand aus einer X-Y Positioniereinheit mit Mikrometerschrauben, auf der die Probe befestigt wurde, und einer Z-Achsen μm -Verfahreinheit, mit einer Befestigung für die abgeflachte Kanüle und der mit EGaIn (75,5 wt% Ga und 24,5 wt% In) gefüllten Spritze. Der zweipolige Aufbau wurde in einem selbstgebauten Aluminium-Faradaykäfig integriert, um den Einfluss von elektromagnetischer Strahlung zu reduzieren. Für die Spitzenherstellung wurde das Herstellungsprotokoll von Simone et al. adaptiert, bei der die Ga₂O₃/EGaIn Spitze vor Benutzung auf einem reinen Siliziumsubstrat geglättet wurde.¹²⁷ Die Tunnelkontakte wurden durch vorsichtiges in Kontakt bringen der weichen Ga₂O₃/EGaIn-Spitze mit dem SAM bzw. der CNM auf dem Goldsubstrat geformt. Damit die Ergebnisse statistisch relevant sind, wurde jede Probe mit 10 unterschiedlichen Spitzen vermessen, wobei jede Spitze benutzt wurde um bis zu 3 Kontakte zu formen. Die optische Kontaktfläche wurde mit Hilfe einer Mikroskopkamera bestimmt, die in horizontaler Ausrichtung zum Substrat positioniert war. Eine Keithley 236 Messeinheit wurde zum Messen des Stroms in Abhängigkeit der angelegten Spannung verwendet.

3.3. Ergebnisse und Diskussion

Abbildung 32 zeigt schematische Darstellungen von Molekül-Tunnelkontakten, bestehend aus unbehandelte und vernetzte NBPT-SAMs auf Gold, unter Verwendung eines leitfähigen Cantilevers (A) und einer EGaIn-Topoelektrode (B). Dabei wurden für CP-AFM teilbestrahlte Proben mit Lochmustern verwendet, bei denen ausschließlich die runden Bereiche mit Elektronen bestrahlt wurden, während für EGaIn Tunnelkontakte großflächig unbehandelte und vernetzte Proben benutzt wurden.

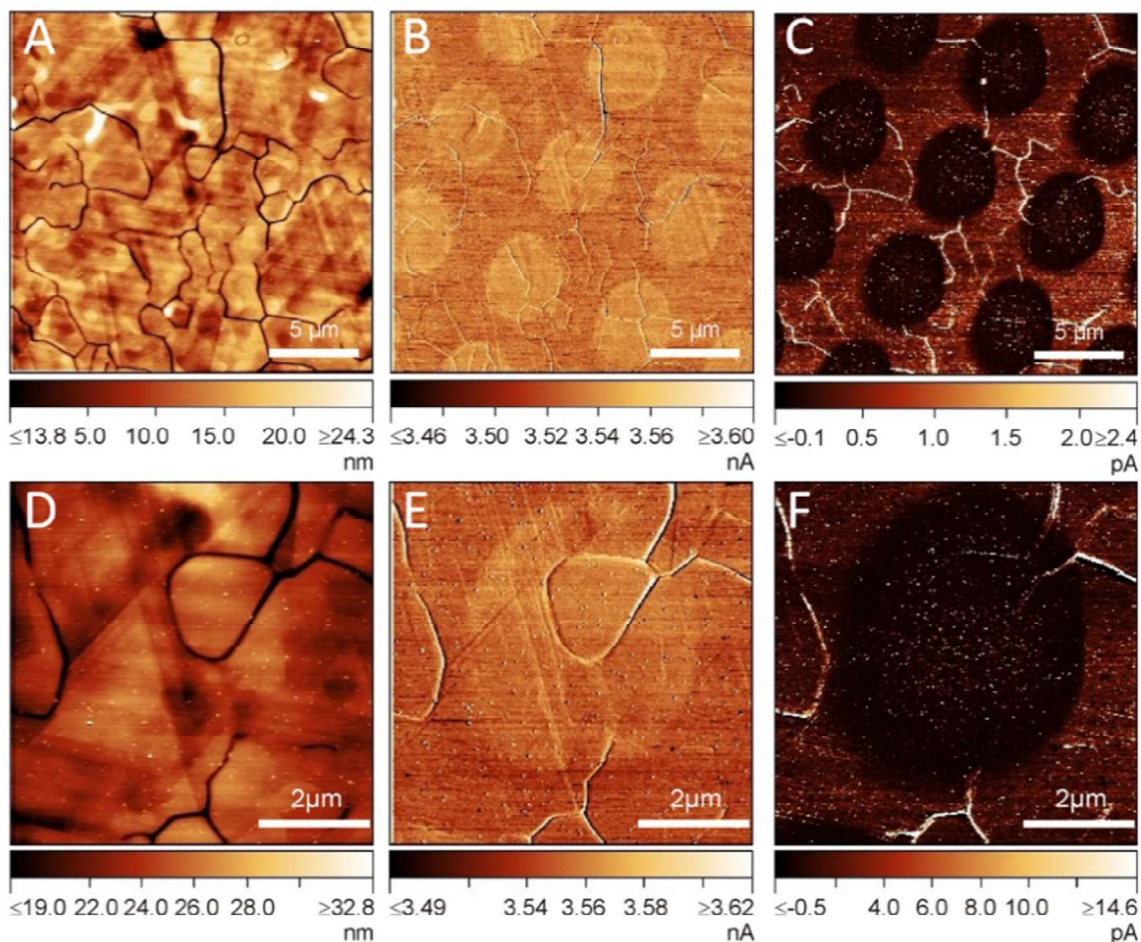


Abbildung 33: CP-AFM Untersuchungen an NBPT-SAM und -CNM auf Au(111)/Glimmer: (A) Höhenprofil, (B) Reibungskraftprofil und (C) Stromabbildung. Vergrößerung des (D) Höhenprofils, (E) Reibungsprofils und (F) Strombildes eines vernetzten Bereiches. Alle Messungen wurden mit einer angelegten Spannung von 100 mV durchgeführt. (Abbildung stammt aus [35])

Oberflächentopographie und tribologische Eigenschaften von unbehandelte und vernetzte NBPT-SAMs:

Für die Untersuchung der Oberflächentopographie, wurde AFM im Kontaktmodus verwendet. In dieser Studie wurden zwei unterschiedliche Substrate verwendet: Au/Glimmer und Au/Si. Für Au/Glimmer ist kein Höhenunterschied zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Bereichen erkennbar (**Abbildung 33 A**). Eine ähnliche Arbeit, in der die Höhenunterschiede zwischen

bestrahlten und funktionalisierten Bereichen gemessen wurde, konnte mit gleichem AFM und auf gleichen Skalenbereich Höhenunterschiede von 3\AA nachweisen.¹⁹¹ Dies ist ein Indikator dafür, dass der gemessene Anstieg des Tunnelwiderstands nicht durch einen Anstieg der Schichtdicke erklärbar ist, wie es in der veröffentlichten Arbeiten von Yildirim et al. vorgeschlagen wurde.^{34,197}

Die gleichzeitig aufgenommene Reibung weist eine geringere Reibung zwischen der AFM-Spitze und der CNM, im Vergleich zum SAM, auf (siehe **Abbildung 33 B/E** und **Abbildung 34: B/E**). Die Reibung eines SAMs auf der Nanoskala wurde bereits intensiv untersucht.^{256,257} Der Einfluss der lateralen Vernetzung von aromatischen Molekülen auf die molekulare Reibung, wurde bereits von Bhushan et al. untersucht.^{258,259} Messungen der Reibung und Adhäsion zwischen AFM-Spitze und vernetztem BPT-SAMs liefern einen Anstieg der Reibung und eine Abnahme der Adhäsion. Der Anstieg der Reibung wurde mit der Steifheit der vernetzten Schicht erklärt und die Abnahme der Adhäsion mit der Verringerung der Oberflächenenergie. Um dieses spezielle Verhalten zu verstehen, muss sowohl die Festigkeit der Moleküle als auch die Hydrophilizität der Oberfläche berücksichtigt werden. Das Verhalten der Moleküle kann im einfachsten Fall als „Molekül-Feder-Modell“ verstanden werden, in dem flexible Moleküle unter Last wie eine mechanische Feder auf einer Oberfläche gestaucht und gekrümmt werden. In diesem Modell gibt es folgende Einflüsse auf die Reibung zwischen AFM-Spitze und Monolage: (i) ein Anstieg der Federkonstante führt zu der Abnahme der effektiven Kontaktfläche, da die Spitze weniger in die Schicht eindringt; (ii) ein fester Neigungswinkel reduziert die Anzahl der möglichen Konformationen, was zur Folge hat, dass das Gleiten der Spitze über die Molekülschicht weniger dissipativ ist, was sich in einer geringeren Reibung widerspiegelt. Diese beiden Effekte können die gemessene Abnahme der Reibung im Zusammenhang mit dem Vernetzen der Moleküle hervorrufen. Einen zusätzlichen Einfluss auf die Reibung nimmt die Hydrophilizität, die stark von der funktionalen End-Gruppe abhängt.^{260,261} Unbehandelte NBPT-SAMs besitzen Nitro-Endgruppen, die einen Kontaktwinkel von $\theta_{SAM} = 68,0 \pm 2,0^\circ$ mit Wasser bildet, während NBPT-CNMs eine Aminoterminierung aufweist, die einen geringeren Kontaktwinkel von $\theta_{CNM} = 47,3 \pm 1,5^\circ$ ausweist.²⁶² Ein höherer Kontaktwinkel bedeutet eine höhere Benetzung von Wasser, welches als Gleitmittel für die AFM-Spitze dient. Obwohl die Messungen in Vakuum ausgeführt wurden, ist es sehr wahrscheinlich, dass immer noch ein kleiner Wasserminiskus zwischen der Spitze und der Oberfläche vorhanden ist. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Abnahme der Reibung für NBPT-CNM hauptsächlich an der Vergrößerung der molekularen Steifigkeit und der höhere Präsenz an Wasser zwischen Spitze und Probe liegt.

Strom-Abbildung von unbehandelte und vernetzte NBPT-SAMs:

Abbildung 33 C und **F** zeigen die AFM Stromabbildungen von NBPT-SAM auf Au/Glimmer, die mit einer konstant angelegten Spannung von +100 mV aufgenommen wurden. Die Abnahme des

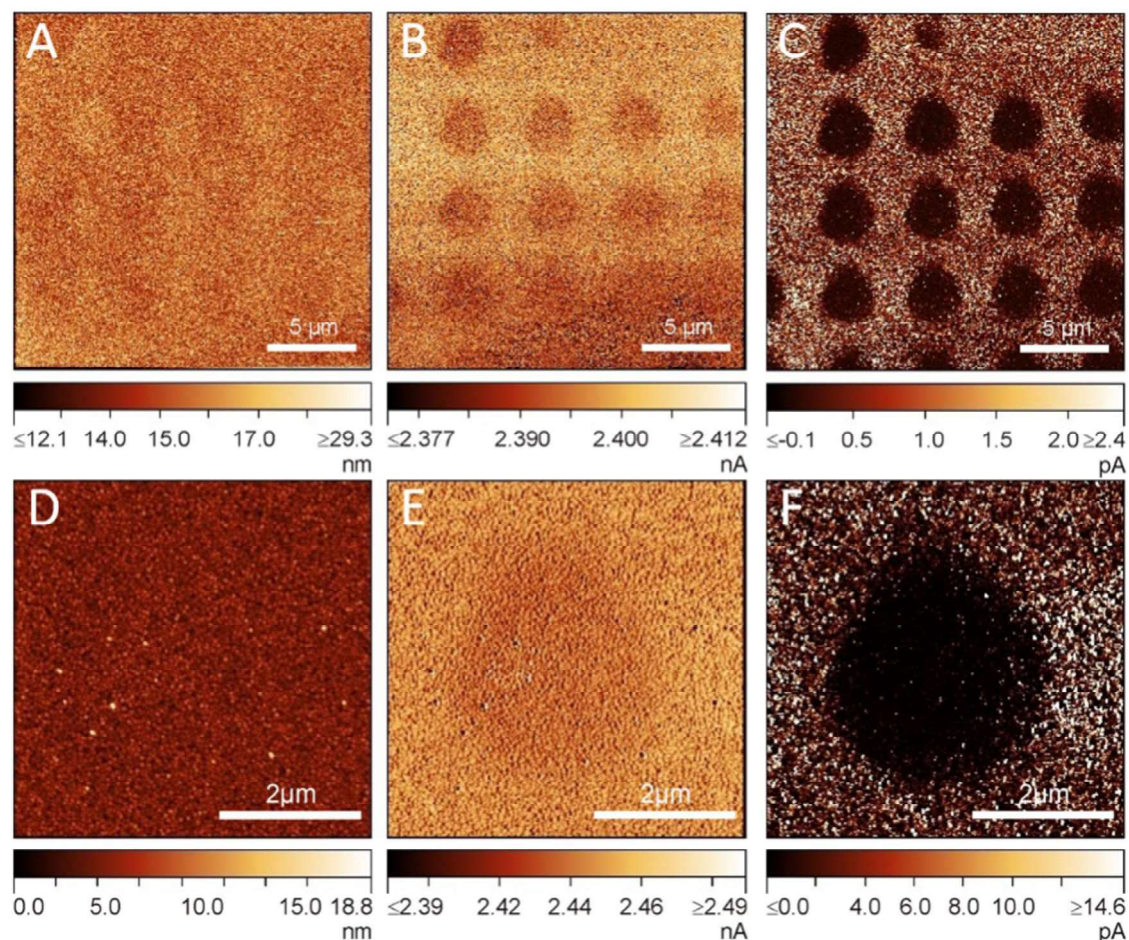


Abbildung 34: CP-AFM Untersuchungen an NBPT-SAM und -CNM auf Gold/Silizium: (A) Höhenprofil, (B) Reibungsprofil und (C) Stromabbildung. Vergrößerung des (D) Höhenprofils, (E) Reibungsprofils und (F) Strombildes eines vernetzten Bereiches. Die runden Bereiche wurden durch Elektronenbestrahlung vernetzt. (Abbildung stammt aus [35])

Tunnelstroms für die bestrahlten Bereiche im Verhältnis zu den unbestrahlten Bereiche, stimmt mit den bereits veröffentlichten Arbeiten an OPT-Systemen überein, in denen mit $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{EGaIn}$ -Tunnelkontakten eine Abnahme der Leitfähigkeit um den Faktor hundert gemessen werden konnte.^{34,197} Der Ursprung dieser Änderung ist das Auftreten einer Energiebarriere an der Au|CNM Grenzschicht, sowie die Neuausrichtung der Molekülorbital bezüglich der Fermi-Energie des Substrates. Die Modifizierung der internen elektronischen Struktur hängt eng mit der strukturellen Umwandlung der Moleküle zusammen. Diese geht mit einem partiellen Verlust der Aromatizität einher.^{37,48} Das teilweise Abkoppeln der CNM vom Substrat und die Bildung von physisorbierten Organoschwefel-Spezien wurde bereits durch XPS nachgewiesen (siehe auch **Anhang 1**).³⁷ Es konnte mit Hilfe von thermischer Desorptionspektroskopie (TDS) gezeigt werden, dass nach dem Vernetzen immer noch isolierte aromatische Moleküle vorhanden sind, die von ungeordnetem aliphatischem Kohlenstoff umgeben sind. Der Anteil liegt bei ca. 8%.³⁷ Dadurch können die leitfähigen Punkte im vernetzten Bereich erklärt werden, die immer dann als solche gemessen werden, wenn sich die AFM Spitze über die einzelnen unvernetzten Moleküle

bewegt. An den 50 nm tiefen Au(111) Korngrenzen formen sich beim Selbstorganisieren der Moleküle nur Phasen mit geringer Molekülpackung. Das macht sich in einer ca. zweimal höheren Leitfähigkeit an den Kanten bemerkbar, da die AFM Spitze dort einen geringeren Abstand zum Goldsubstrat hat, als auf den flachen Terrassen. Auffällig ist, dass in bestrahlten Bereichen die Leitfähigkeit abnimmt. Die Oberflächenrauigkeit des Substrats spielt eine wichtige Rolle sowie für Leitfähigkeit, als auch für die Reproduzierbarkeit von Messungen. Auf den großen Au(111) Terrassen von Au/Glimmer bilden sich hochgeordnete, dichte SAMs. Die Oberfläche von Au/Si jedoch weist viele unterschiedliche Facetten auf, was in weniger dichten SAMs mit vielen undefinierten Übergangsphasen resultiert.

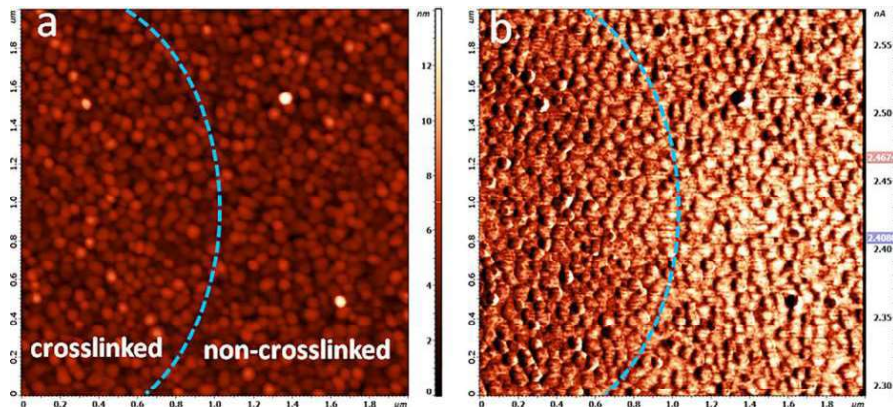


Abbildung 35: Vergrößerung des Übergangs zwischen SAMs und CNMs im (a) Höhenprofil und (b) Strombild. (Abbildung stammt aus [35])

Abbildung 34: *A* und *D* zeigen die Oberflächentopographie eines strukturierte SAMs auf Au/Si, das aus vielen kleinen Kristalliten mit einer Größe von 50 nm besteht. Auch hier ist kein auffälliger Höhenunterschied zwischen den vernetzten und unbehandelten Bereichen ersichtlich. Für diese Proben wurde eine signifikante Abnahme des Tunnelstroms für bestrahlte Bereiche gemessen (**Abbildung 34 C** und **F**). Eine Nahaufnahme vom SAM–CNM Übergang ist in **Abbildung 35** dargestellt, wo die linke Seite bestrahlt und die rechte unbestrahlt ist. Für die Vermessung des Strombildes wurde eine konstante Spannung von +1 mV angelegt, die somit 100-mal geringer ist, als die angelegte Spannung beim Gold/Glimmer Substrat. Eine Erklärung für die geringere Kontaktstabilität liefert die Oberflächenstruktur und die daraus resultierende Spitzen-SAM Konfiguration. Zur Bestimmung des Tunnelstroms wurde Strom-Spannung (I - V) Spektroskopie an unterschiedlichen Positionen durchgeführt. Dafür wurde eine Platinium AFM-Spitze (SOLID PLATINUM PROBES RMN-25PT300, Bruker, 2PK, $k = 18$ N/m, $f = 20$ kHz) verwendet. Aufgrund der hohen Varianz an Messdaten, wurden alle Messwerte in einem 2D I - V Histogramm aufgetragen. **Abbildung 36 A** und **B** zeigen die $\log(|I|)$ - V Histogramme von 59 Pt/NBPT–SAM/Au/Glimmer und 92 Pt/NBPT–CNM/Au/Glimmer Tunnelkontakte. Im Vergleich dazu sind die 294 Pt/NBPT–SAM/Au/Si und Pt/NBPT–SAM/Au/Si in **Abbildung 36 C** und **D** aufgetragen. Die Tunnelkontakte auf Au/Glimmer widerstehen einer Spannung bis mindestens

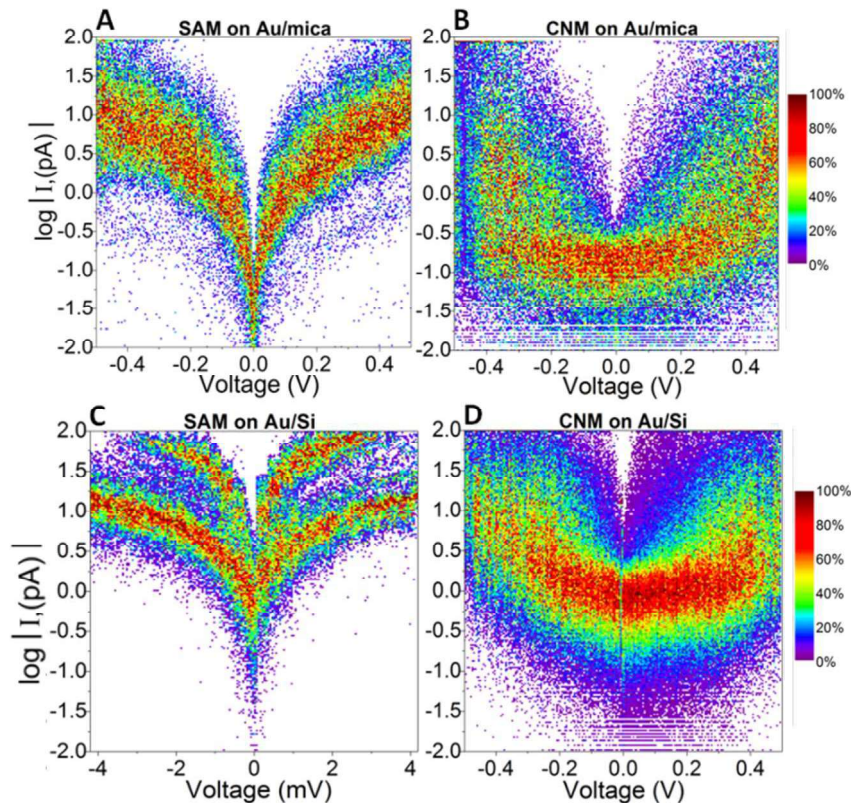


Abbildung 36: 2D I-V Histogramm von NBPT-SAMs (A, C) und -CNMs (B, D) auf Au/Glimmer und Au/Si. (Abbildung stammt aus [35])

500 mV, während bei Tunnelkontakte auf Au/Si die Durchbruchsspannung bei 5 mV liegt. Was zusätzlich auffällt sind zwei symmetrische Banden, die im 2D Histogramm vorhanden sind. Wir schreiben dies zwei Hauptkontaktkonfigurationen zu, nämlich für den Fall, dass die AFM-Spitze auf der Oberfläche eines Goldkorns sitzt (niedriger Tunnelstrom) und den Fall, dass ihre Position zwischen den Körnern ist (höherer Tunnelstrom). Überraschenderweise führt das Bestrahlen der SAMs dazu, dass die Durchbruchsspannung auf 500 mV ansteigt. Dies lässt sich mit dem geringeren Einfluss von Fluktuationen auf die Kontaktkonfiguration erklären, die ihren Ursprung in der hohen mechanischen Stabilität der CNM durch das Vernetzen hat. Die Strombilder von CNMs auf Au/Glimmer (**Abbildung 33 F**) und Au/Si (**Abbildung 34 F**) zeigen ansonsten ähnliche I-V Charakteristiken.

Für die Bestimmung der effektiven Kontaktfläche zwischen der AFM-Spitze und der Probe wurde das Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) Modell angewendet.^{263,264} Dieses Modell berücksichtigt dabei die langreichweitige Kopplung zwischen der Spitze und dem Substrat. Die Kontaktfläche wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$a^2 = \left(\frac{3R}{4E^*} \right)^{\frac{2}{3}} F^{\frac{2}{3}}, \quad 3-1$$

wobei a den Kontaktradius, R den Spitzenradius und F die Last (angewandte Normalkraft und Adhäsionskraft), die auf die Moleküle wirkt, beschreibt. Das reduzierte Elastizitätsmodul E^* ergibt sich aus

$$E^* = \left(\frac{1 - \nu_{film}^2}{E_{film}} + \frac{1 - \nu_{tip}^2}{E_{tip}} \right)^{-1}, \quad 3-2$$

wobei jeweils ein Elastizitätsmodul von $E_{film} = 79$ GPa und $E_{tip} = 158$ GPa und eine Poissonzahl ν von 0,44 für Au (film) und 0,38 für Pt (tip) angenommen wurde. Dabei wurde der Einfluss der 1,2 nm-dicken Molekülschicht für die Berechnungen vernachlässigt. Eine durchschnittliche Normalkraft von 8,9 nN und 0,17 nN wurden jeweils für die Au/Glimmer und Au/Si Proben angewendet. Unter Berücksichtigung der Adhäsionskräfte, ergibt sich eine Last von jeweils 17,8 nN und 2,3 nN. Für eine AFM Spitze mit einer Krümmung von 40 nm ergibt dies eine effektive Kontaktfläche von 12,8 nm² für Au/Glimmer und 3,3 nm² für Au/Si, was jeweils eine Anzahl von 59 und 15 Molekülen entspricht. Die errechnete Stromdichte wird im Abschluss mit den Ergebnissen von den EGaIn Messungen verglichen und diskutiert.

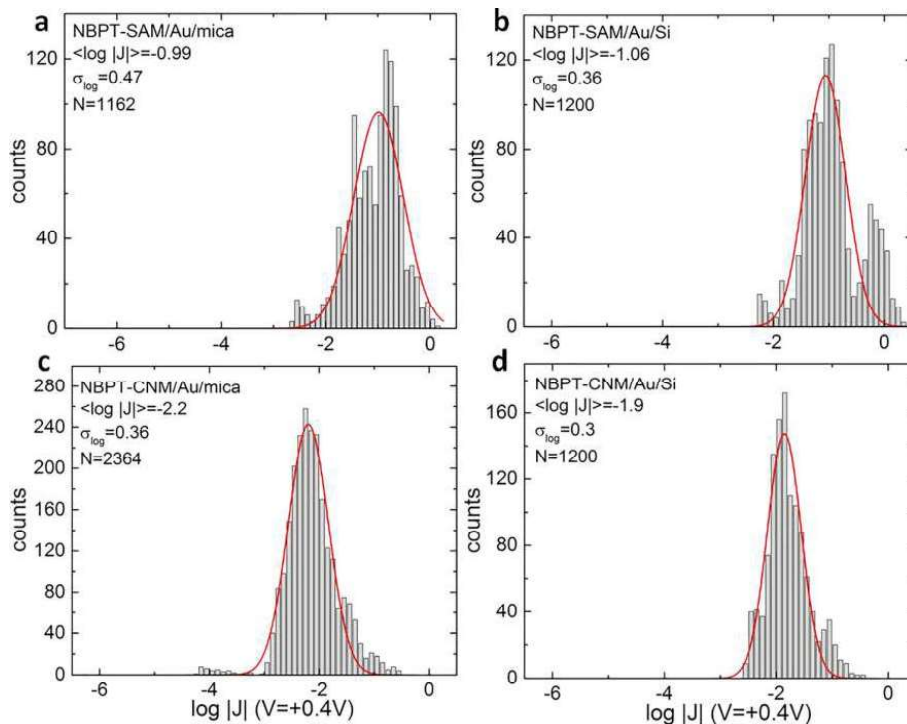


Abbildung 37: Histogramme der Stromdichte bei +0,4 V an Tunnelkontakten bestehend aus (a) NBPT-SAM/Au/Glimmer, (b) NBPT-SAM/Au/Si, (c) NBPT-CNM/Au/Glimmer und (d) NBPT-CNM/Au/Si. Der Erwartungswert und die Standardabweichung wurden anhand der Gaußverteilung (rote Funktion) ermittelt. (Abbildung stammt aus [35])

Vermessung der elektrischen Eigenschaften von NBPT-SAMs und NBPT-CNMs mit EGaln-Tunnelkontakten:

In einer zweiten Messreihe wurden Ga₂O₃/EGaln-Tunnelkontakte für beide Substratsorten, Au/Glimmer und Au/Si, angewendet, um den Einfluss der Bestrahlung und der Oberflächentopographie auf den Tunnelstrom zu verifizieren. Dabei variiert die Kontaktfläche von 0,0025 bis 0,01 cm², was bis zu 10 Größenordnungen größer als die Kontaktflächen von CP-AFM Kontakten ist. **Abbildung 37** zeigt Histogramme der logarithmischen Stromdichte.¹⁹² Der Gaußsche Mittelwert des Tunnelstroms nimmt für beide Substrate um mehr als eine Größenordnung ab. Obwohl für CP-AFM Messungen an NBPT-SAM auf Au/Si eine geringere Durchbruchsspannung ermittelt wurden, sind die Ergebnisse von EGaln Tunnelkontakten an NBPT-SAM auf Au/Glimmer und Au/Si kaum unterscheidbar. Und das obwohl sich die *BV*-Werte um zwei Größenordnungen unterscheiden. Yuan et al. konnten in einer systematischen Studie, bei der sie Bodenelektroden (Ag) mit unterschiedlichen *BV*-Werten verwendet haben, eine Zunahme des Tunnelstroms bei rauer und körniger Oberfläche nachweisen.²⁶⁵ In diesem Fall kann dies nur bei vernetzte SAMs beobachtet werden. Der Einfluss der Oberfläche nimmt mit sinkender Moleküllänge ab (bis Decanthiol-SAMs), da sich die kurzen Moleküle aufgrund ihrer Flexibilität leichter der Oberflächenform anpassen können.²²⁸ Die hier untersuchten Systeme haben eine Schichtdicke von ca. 1 nm, daher kann der Einfluss der Rauheit in diesem Fall vernachlässigt werden.

Abbildung 38 zeigt den Gaußschen Mittelwert von $\log|I|$ in Abhängigkeit der angelegten Spannung für 60 Tunnelkontakte auf Au/Glimmer und 30 Tunnelkontakte auf Au/Si. Die EGaln Messungen zeigen, dass die Stromdichte (gemessen bei +0,4 V) von CNM-basierenden Tunnelkontakten jeweils um 94% (Au/Glimmer) und 84% (Au/Si) im Vergleich zu SAM-basierenden Tunnelkontakten abnimmt (siehe Zusammenfassung **Abbildung 39 I**). Das stimmt mit den Ergebnissen, die mit dem CP-AFM bestimmt wurden, überein. Dort führte die Bestrahlung zu einer Abnahme des Tunnelstroms um 95% (Au/Glimmer). Nichtsdestotrotz ist der absolute Tunnelstrom 100-mal größer als die bereits veröffentlichten Tunnelstrom von BPT-SAMs (siehe **Kapitel 1**).³⁴ Eine ähnliche Abweichung konnte bei Multilagen CNMs auf HOPG gemessen werden (siehe **Kapitel 1**). Die funktionale Endgruppe von NBPT-SAM kann nicht allein für diesen Unterschied verantwortlich gemacht werden. Da für diese Messungen ein spezielles Spitzenherstellungsprotokoll verwendet wurde, bei dem die Spitze vor der Verwendung abgeflacht wurde,¹²⁷ konnte die elektrische Kontaktfläche vergrößert werden. Während bei den Messungen an OPT-SAMs und -CNMs unter Stickstoffatmosphäre gemessen wurde, um die Luftfeuchtigkeit zu reduzieren, sind alle EGaln-Messungen an NBPT-SAMs und -CNMs unter Normalumgebungsbedingungen durchgeführt worden. Das sind zwei mögliche Erklärungen für die variierende Tunnelstromdichte.

Bei der Übergangsspannung-Spektroskopie (engl.: transition voltage spectroscopy, TVS) handelt es sich um eine etablierte Methode, um die Position der angrenzenden Molekülorbitale relativ zur Fermi-Energie der Elektroden zu bestimmen.^{103,202–204} Die Übergangsspannung (engl.: transition voltage, TV) wird durch das Auftragen der J - V Kurven in einem Fowler-Nordheim (FN) Diagramm (siehe **Anhang 7**) und der Bestimmung des Minimums der Kurve ermittelt. Die Mittelwerte wurden in einem FN-Diagramm aufgetragen, um die typische Charakteristik der jeweiligen Systeme darzustellen. Für die Ermittlung der TV wurde jede vermessene J - V Kurve umgewandelt und analysiert (siehe **Anhang 7**). Aufgrund der asymmetrischen Charakteristik wurde die TV für positive und negative Spannungen (geerdete Au-Probe und positive/negative Ga₂O₃/EGaIn-Spitze) bestimmt. Für CNMs liegt die TV bei ca. 0,2 V, was deutlich geringer ist als für SAM-basierte Tunnelkontakte (0,7–0,85 V). Das liegt an der Neuausrichtung der molekularen Energielevel nach der bestrahlungsinduzierten Modifizierung der Au|CNM Grenzschicht und der internen elektronischen Struktur. Zusätzlich konnte eine kleine Asymmetrie in den SAM-Tunnelkontakten nachgewiesen werden. Die daraus resultierende Abweichung zwischen positiver und negativer TV liegt bei 15%. Das kann damit erklärt werden, dass an der SAM//Ga₂O₃/EGaIn Grenzschicht eine höhere Energiebarriere existiert. Das Verschwinden der Asymmetrie nach dem Bestrahlen beruht auf der Entkopplung der Schicht von dem Substrat und der daraus resultierenden Angleichung der Energiebarriere, die den gleichen Charakter hat wie die der SAM//Ga₂O₃/EGaIn Grenzschicht. Um die Unterschiede zwischen den beiden Methoden besser darzustellen haben wir alle gemessenen Stromdichten in **Abbildung 39** zusammengefügt.

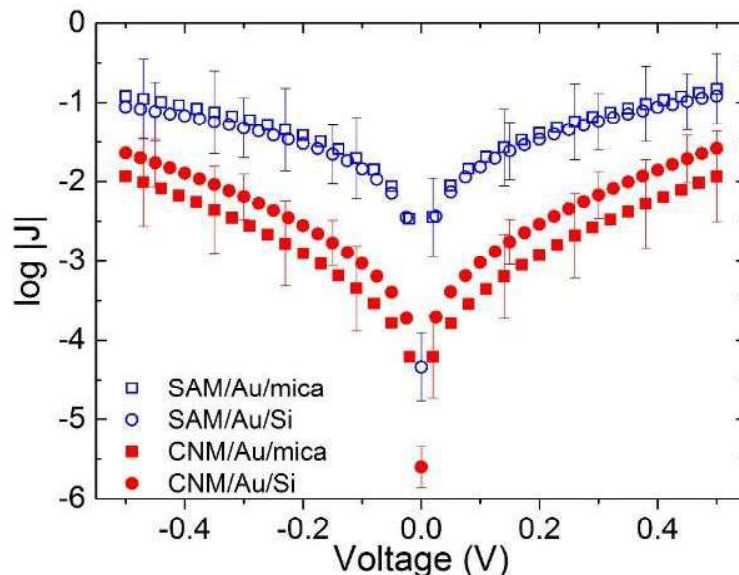


Abbildung 38: $\log |I|$ - V Darstellung der Messungen für alle untersuchten Systeme. (Abbildung stammt aus [35])

Tunnelkontakte auf Au/Glimmer Substraten, hergestellt mit CP-AFM, haben einen $|J|$ -Wert, der ungefähr drei Größenordnungen größer ist, als bei EGaIn-Messungen ($V = 400$ mV). Ein direkter Vergleich von $|J|$ -Werten von NBPT-SAM auf Au/Si ($V = 2,5$ mV) ergibt eine Differenz von 5-6 Größenordnungen. Da die maximale angelegte Spannung von CP-AFM an Au/Si bei 4 mV liegt, wurde $|J|$ für die EGaIn-Messungen durch das Extrapolieren der Stromwerte für kleine Spannungen ermittelt. Auch in diesem Fall sind die $|J|$ -Werte von NBPT-CNM auf Au/Si bei angelegter Spannung von 400 mV drei Größenordnungen größer als die, die bei der EGaIn Methode gemessen wurden. Diese Diskrepanz ist in der Literatur bekannt und hat seinen Ursprung in der Bestimmung der resultierenden Kontaktfläche.¹²⁷ Ga_2O_3 ist ein Isolator und nur die Präsenz von Kanälen aus Sauerstoff-Leerstellen trägt zur Leitfähigkeit bei.^{159,160} Kalibrationsmessungen mit Ga_2O_3 /EGaIn Spitzen liefern eine effektive Kontaktfläche von ca. 10^{-4} der geometrischen Kontaktfläche.¹²⁷ Berücksichtigt man diesen Wert, so reduziert sich die

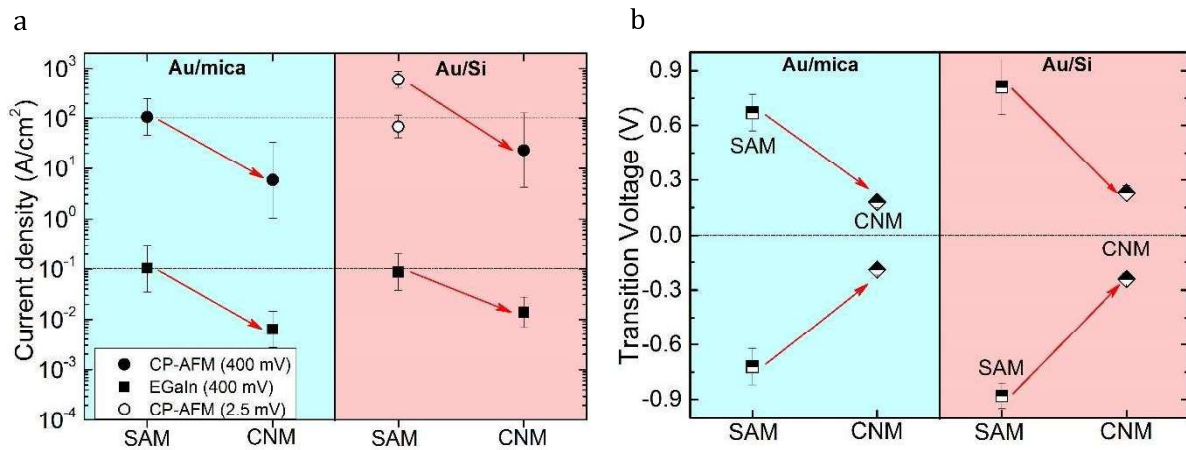


Abbildung 39: (A) Zusammenfassung der Stromdichten bei +0,4 V für beide Messmethoden an allen untersuchten Systemen. (B) Zusammenfassung der TV von SAMs und CNMs auf Au/Glimmer und Au/Si für positive und negative Spannungen. (Abbildung stammt aus [35])

Differenz auf eine Größenordnung. Diese Ergebnisse führen somit zu der Schlussfolgerung, dass nicht nur das Substrat eine wichtige Rolle für die Kontaktflächenkorrektur spielt, sondern auch die molekulare Struktur.

3.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung

Die elektrischen Eigenschaften von unbehandelte und vernetzte NBPT-SAMs auf Au/Glimmer und Au/Si Substraten wurden mit Hilfe von zwei ergänzenden Methoden, CP-AFM und EGaIn Tunnelkontakte, untersucht. Während CP-AFM für die Untersuchungen des Reibungsverhalten der zwei unterschiedlichen Systeme, der Änderung in der Topographie und des Tunnelstroms im Nanobereich verwendet wurde, dienten die EGaIn Tunnelkontakte zur Bestimmung des makroskopischen Tunnelwiderstands und der Übergangsspannung V_{trans} . Das Vernetzen der SAMs führt zu einer Abnahme der Reibung, Leitfähigkeit und Übergangsspannung. Als Ursprung konnte die Entkopplung des zweidimensionalen Systems vom Goldsubstrat und der partielle Verlust der Aromatizität identifiziert werden.

4. Bestimmung der Austrittsarbeit von unbehandelte und vernetzte SAMs auf Au(111)

Seitdem elektronische Bauteile immer kleiner und dünner werden, spielen Grenzschichten und Oberflächeneigenschaften eine immer wichtigere Rolle. Selbstorganisierende Monolagen (engl.: self-assembled monolayer, SAMs) bieten eine flexible Möglichkeit, Eigenschaften von Grenzschichten und Materialübergängen zu kontrollieren. In dieser Arbeit wird der Einfluss der Vernetzung von aromatischen Oligo(phenyl)thiol (OPT) –SAMs durch niederenergetischer Elektronen auf die Austrittsarbeit von Au(111) untersucht. OPT–SAMs auf Au(111) führen aufgrund ihres Bindungsdipols und des intrinsischen Moleküldipols zu einer Abnahme der Austrittsarbeit. Das Hinzufügen einer Nitro-Endgruppe (→Nitro-Biphenylthiole (BPT)–SAM), führt nur zu einer geringen Änderung der Austrittsarbeit. Erst durch die Verwendung von Cyano-Endgruppen (→Cyano-Biphenylthiole (CBPT)–SAM) können ausgeprägtere Änderungen der Austrittsarbeit beobachtet werden. Da das Dipole der Cyano-Gruppe in Richtung der Goldoberfläche zeigt, kommt es zu einem Anstieg der Austrittsarbeit. Das Bestrahlen aller Systeme führt dazu, dass sich die absolute Austrittsarbeit der jeweiligen Systeme immer mehr der ursprünglichen Austrittsarbeit des Goldes annähert. Das heißt für OPT–SAM und NBPT–SAM eine Zunahme und für CBPT–SAM eine Abnahme der Austrittsarbeit. Bestrahlte aromatische SAMs sind die Basis für Kohlenstoffnanomembrane (engl.: carbon nanomembranes, CNMs), die sich von dem Gold ablösen und auf beliebige Substrat transferieren lassen. Erste Arbeiten an transferierten p-Terphenylthiol–CNMs auf nanokristallinem Graphen zeigen eine Abnahme der Austrittsarbeit mit steigender Schichtdicke.

4.1. Hintergrund

Selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) finden in den letzten Jahrzehnten nicht nur Anwendung in Oberflächenmodifizierung oder -schutz,^{15,19,266,267} sondern auch in organischer und molekularer Elektronik.^{210,268,269} Durch die Vielfalt der möglichen Endgruppen bieten sich SAMs als optimales System zur Modifizierung der Austrittsarbeit an.^{193,270–272} Die chemische Bindung zum Substrat führt zu einem Bindungsdipol, das einen Beitrag zum Anstieg oder zur Abnahme der Austrittsarbeit liefert.^{273–275} Das gilt auch für Dipole in der Endgruppe der Moleküle. Abhängig vom Dipolmoment kann die Wahl der Endgruppe zur Abnahme oder Zunahme der Austrittsarbeit führen.¹⁹³ Die Länge oder die chemische Struktur des Rückgrats nimmt weniger direkten Einfluss auf die Austrittsarbeit, stattdessen sorgt ihr Einfluss auf die Orientierung und Molekülpackung für unterschiedliche Austrittsarbeiten.²⁷⁶ Es konnte in systematischen Studien eine Austrittsarbetsvariation von mehreren eV durch die Verwendung unterschiedlicher SAMs nachgewiesen werden. Daher werden SAMs immer wieder im Kontext mit Grenzschichtenmodifizierung von organischer Elektronik untersucht und angewendet. In dem Zusammenhang hat sich Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie (engl.: Kelvin probe force microscopy, KPFM) als vorteilhaft herausgestellt, da es neben der ortsabhängigen Austrittsarbeit auch Informationen über die Oberflächenbeschaffenheit und die Beiträge der einzelnen Phasen, Kanten oder Defekte auf die absolute Austrittsarbeit liefert.^{277–280}

Eine weitere Möglichkeit um die Austrittsarbeit zu modifizieren, ist das Bestrahlen des SAMs mit niederenergetischer Elektronen. Sauter et al. konnten zeigen, dass die Austrittsarbeit durch die Variation der Bestrahlungsdosis über ca. 0,8 eV variiert werden kann,²⁸¹ wenn SAMs mit aromatischen Rückgrat verwendet werden, die auch ein Ausgangssystem für Kohlenstoffnanomembrane (CNMs) sind.^{7,189} CNMs sind zweidimensionale Schichten aus amorphen Kohlenstoff. Das Vernetzen von aromatische SAMs mit Elektronenstrahlung führt zu einer Zunahme der mechanischen, chemischen und thermischen Stabilität.^{44,94,282} Sie sind aufgrund ihres amorphen Charakters sowie horizontal als auch vertikal isolierend. Außerdem lassen sie sich vom Ursprungssubstrat ablösen und auf ein beliebiges Substrat, robust oder löchrig, transferieren.¹⁹⁰ Daher sind sie für Anwendungen wie zum Beispiel in ultradünnen organischen Kondensatoren, als Leckstromblockade in Dünnschichtdielektrika oder in Molekularelektronik attraktiv (siehe **Kapitel 5**).^{34,35}

In dem Kontext dieser Arbeit stellt sich die Frage, welchen Einfluss eine CNM auf die Austrittsarbeiten der Kondensatorelektroden hat und inwiefern die Wahl der Endgruppen die Performance des Kondensators optimieren oder verschlechtern kann. Arbeiten an Molekül-Tunnelkontakten aus aromatische SAMs weisen einen Anstieg des Tunnelwiderstands nach dem Vernetzen auf.^{34,35} Diese Arbeit beantwortet die Frage, ob der Anstieg des Tunnelwiderstands

Ursache der Änderung der Austrittsarbeit ist. In diesem Kapitel werden grundlegende Studien zu aromatische SAMs und CNMs auf ultraflachen Au(111) durchgeführt. Zusätzlich werden erste Versuche an transferierten CNMs auf nanokristallinem Graphen, das Anwendung als Kondensatorelektrode findet, vorgestellt.

Um in Dünnschichtdielektrika die Durchschlagsspannung zu minimieren werden oft Elektroden mit hoher Austrittsarbeit verwendet. Bisher ist noch nicht bekannt wie groß die Austrittsarbeit von nanokristallinem Graphen ist und welchen Einfluss eine CNM auf die Austrittsarbeit hat. Daher werden in diesem Abschnitt erste Bestrahlungsstudien an SAMs auf Au(111)/Glimmer durchgeführt, um dann im letzten Teil auch die Austrittsarbeit von transferierten CNMs auf NC-Graphen zu bestimmen.

4.2. Versuchsbeschreibung

Probenherstellung:

Alle Lösungsmittel wurden bei Sigma-Aldrich erworben. Als Präkursor Moleküle wurden Phenyl-, Biphenyl-, p-Terphenyl-, Nitro-Biphenyl- und Cyano-Biphenylthiol verwendet, die auf 300 nm thermisch aufgedampften Gold (Au) auf ultraflachem Glimmer (engl.: mica) (Georg Albert PVD, Germany) aufgebracht wurden. Beim Aufdampfen des Goldes bilden sich großflächige Goldterrassen mit einer Au(111) Anordnung. Das Au(111)/Glimmer wurde im ersten Schritt in einem UV/Ozonreiniger (UVOH 150 LAB FHR) für 7 min gereinigt, mit Ethanol abgespült und unter einem trockenen Stickstofffluss getrocknet. Im nächsten Schritt wurde das Substrat in trockenes und entgastes DMF mit ca. 10 mM PT, BPT, NBPT oder CBPT für 72 h in einem abgedichteten Glaskolben bei Raumtemperatur eingelegt. Nach der SAM-Bildung wurde das Substrat sorgfältig mit DMF und Ethanol abgewaschen und wieder unter einem trockenen Stickstofffluss getrocknet. Für die Herstellung von TPT-SAMs wurde die gleiche Prozedur angewendet, mit Abweichungen bei der Umgebungstemperatur während der SAM-Formation. Da sich TPT Moleküle nur schlecht in DMF lösen, wurde die Löslichkeit durch ein Wärmebad ($T \sim 70^\circ\text{C}$) erhöht. Das Vernetzen der SAMs wurde in einer Hochvakuum-Anlage (5×10^{-8} mbar) mit einer Elektronen Floodgun (SPECS) realisiert. Dabei wurde eine Elektronenenergie E von 100 eV und eine Elektronendosis D von 50 mC/cm^2 angewendet. Für die Strukturierung wurden Kupfer-TEM-Netzchen (Loch- oder Hexagonöffnungen) als Maske verwendet. Diese wurden auf den SAM gelegt und mit einem Ring befestigt, damit ein optimaler Kontakt zum Substrat entsteht. Durch die Verwendung von metallischen TEM-Netzchen konnten während der Bestrahlung unnötige Aufladungen umgangen werden. Die Heliumionen Mikroskop Aufnahmen wurden in einem Orion Plus der Firma Carl Zeiss SMT aufgenommen. Der Transfer von TPT-CNMs wurde mithilfe eines Polymethylmethacrylat (PMMA)-gestützten Wassertransfers durchgeführt. Dabei wurde das PMMA/CNM/Au Schichtsystem erst von dem Glimmer abgelöst, so dass es freistehend

auf dem Wasser schwimmt. Nachdem das Gold mit $K/I_2/H_2O$ aufgelöst und das PMMA/CNM Schichtsystem von dem Iod Verunreinigungen gesäubert wurde, wurde es mit dem Zielsubstrat aufgenommen und bei 50°C getrocknet. Nach dem Beseitigen des Wassers wurde das PMMA mit Aceton ($\geq 99,8\%$, AnalAR NORMAPUR®) aufgelöst (mehr Details siehe **Methoden 2.7**). Beim Zielsubstrat handelt es sich um nanokristallines (NC) Graphen auf SiO_2 , das sich beim Tempern von CNMs bei 1150°C bildet (mehr Details siehe **Grundlagen 1.4**).

KPFM[§] und HIM Untersuchungen:

Für die Untersuchung der Oberfläche und der Austrittsarbeit wurde ein Flex AFM von Nanosurf mit einer Nanonis Controller von SPECS und einem externen Lock-In Verstärker von Zurich Instruments (HF2PLL) verwendet. Der komplette Aufbau befand sich in einer UNILab Glove Box Workstation unter Stickstoffatmosphäre, mit einem stabilen Luft- und Wassergehalt von < 1 ppm. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt. Als Cantilever wurden Pt/Ir beschichtete Siliziumspitzen mit einer Austrittsarbeit von $\phi_{\text{Pt/Ir}} = 4,28 \pm 0,07$ eV²⁸³ und einer Resonanzfrequenz f_0 von 163 kHz, die für die Aufnahme des Höhenprofils angeregt wurde, verwendet. Alle Messungen wurden im amplitudenmodulierten (AM) Modus mit einer zusätzlichen Wechsellspannung Anregungsfrequenz von ca. 1 MHz ($f_0 \cdot 6,2$) durchgeführt. Vor und nach jeder Untersuchung an den SAMs wurden Kalibrationsmessungen an reinen Au(111)/Glimmer Proben durchgeführt. Um adsorbiertes Wasser von der Kalibrationsprobe zu entfernen, wurde das Au(111) über Nacht bei 250°C geheizt. Die untersuchten SAM-Proben wurden vor der Vermessung auf einer Heizplatte bei ca. 100°C geheizt. Die Kalibrationsmessungen an Au(111) liefert eine Austrittsarbeit von $\phi_{\text{Au}} = 4,87$ eV, was ziemlich gut mit den Arbeiten von Fenwick et al.²⁸⁴, Panchal et al.²⁸⁵ und Domanski et al.²⁸⁶ übereinstimmt. Die veröffentlichten Austrittsarbeiten von Gold schwanken üblicherweise zwischen 4,8 und 5,2 eV, abhängig davon mit welcher Technik (UPS, Kelvin-Sonde oder KPFM) und in welcher Umgebung die Austrittsarbeit gemessen wurde. Die Variation der Austrittsarbeit von Au(111) wurde aufgenommen (siehe **Anhang 9**). Kanten und Plateaugrenzen führen zu einer Abnahme der Austrittsarbeit, daher wurden für die Bestimmung der Austrittsarbeit immer Bereiche auf den Plateaus als Referenzwert gewählt. Alle Abbildungen wurden für die Darstellung mit Gwyddion optimiert. Für die Bestimmung der Austrittsarbeit und der Austrittsarbeitsänderungen wurden nur unbearbeitete Abbildungen verwendet (siehe **Anhang 10**). Dabei wurden nur flache und homogene Bereiche ausgewählt, damit die Einflüsse von Kanten und Defekten nicht die Bestimmung der Austrittsarbeit verfälschen. Die kalibrierte Austrittsarbeit ϕ darf nicht als Austrittsarbeit der SAMs bzw. CNMs an sich verstanden werden. Es wurde vielmehr die gemessene Kontaktpotentialänderung (engl.: contact potential difference, CPD) zwischen

[§] An allen Experimenten waren Dr. Marcin Kisiel und Dr. Thilo Glatzel beteiligt.

Substrat und Spitze auf die Austrittsarbeit einer Au(111) Probe normiert. Auf die CPD wirken zusätzliche Einflüsse wie z.B. Oberflächenladungen oder Ladungsverunreinigungen. Die Kalibrierung mit Au(111) wurde gemacht, um die Messdaten mit den veröffentlichten Daten zu vergleichen zu können. In Folgenden ist mit der Austrittsarbeit immer die an Au(111) kalibrierte CPD gemeint. Bei strukturiertem PT-SAM ist die Abbildung verrauscht und Änderungen der Spitze während der Messung durch das Aufnehmen von Goldatomen oder Molekülen sorgen für Sprünge in der CPD. Für die Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung wurden daher Linienspektren erstellt und die Austrittsarbeitsänderung anhand der CPD-Stufen bestimmt. Die Bestimmung der Austrittsarbeitsänderung durch das Bestrahlen, wurde an den strukturierten Proben durchgeführt. Um die absoluten Austrittsarbeiten zu ermitteln, wurden Referenzmessungen an den jeweiligen SAM- und Au-Proben umgesetzt. Die Heliumionen Mikroskopie Aufnahmen wurden mit einem Carl Zeiss Orion Plus aufgenommen und die Sekundarelektronen mit einem Everhart-Thornley Detektor detektiert. Nähere Details zu den Messparametern sind in der Bildbeschriftung vermerkt.

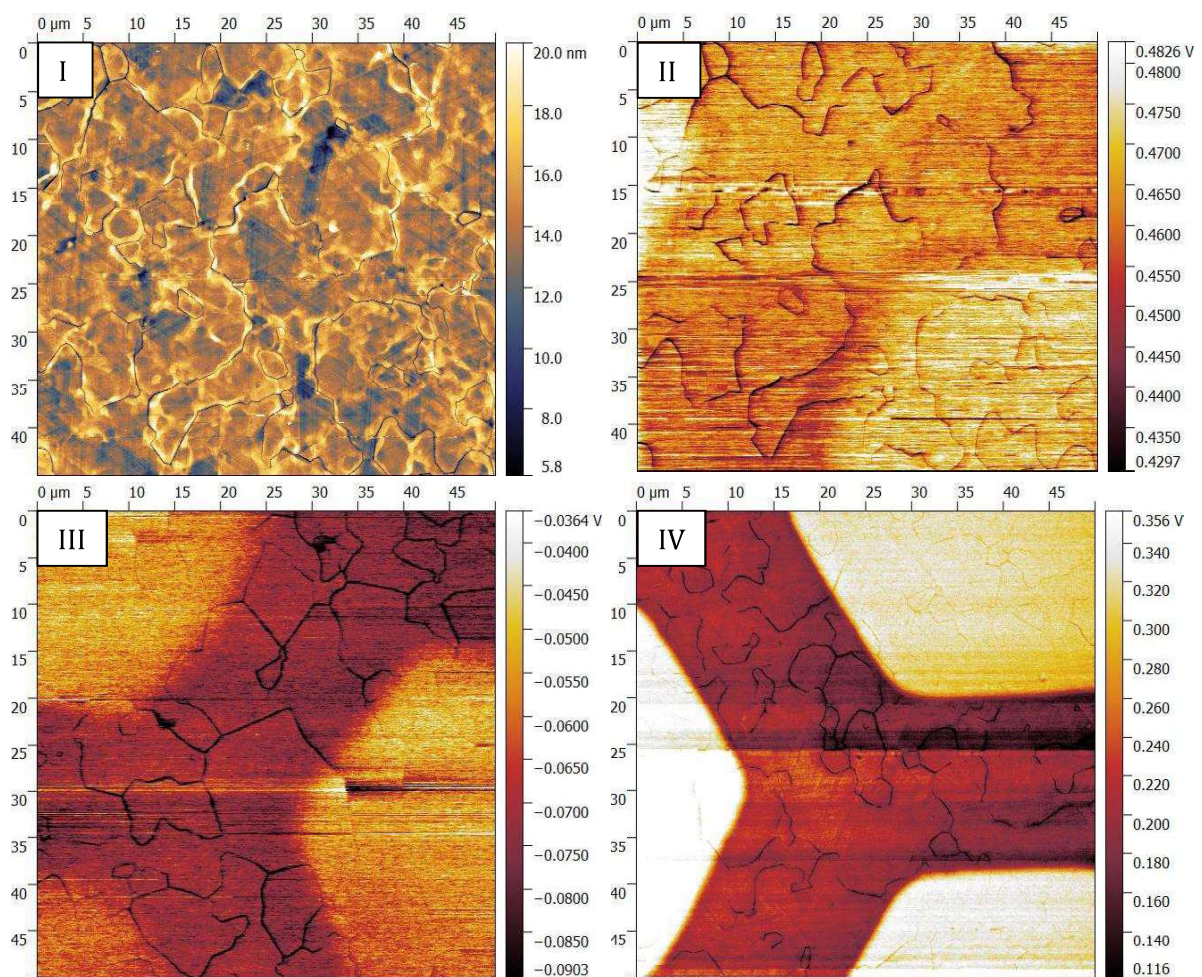


Abbildung 40: (I) Höhenprofil von einem strukturierten PT-SAM. Abbildung der Austrittsarbeit von strukturiertem (II) PT-, (III) BPT- und (IV) TPT-SAM. Die hellen Bereiche wurden mit niederenergetischen Elektronen bestrahlt. (Scanparameter: $f_0 = 163 - 166$ kHz, $U_{AC} = 500$ mV, Zeit/Linie 4s)

4.3. Ergebnisse und Diskussion

KPFM an strukturierte OPT-SAMs/CNMs:

In **Abbildung 40 I** ist das Höhenprofil von einem strukturierten PT-SAM/-CNM zu sehen. Die Au(111) Probe besteht aus großen flachen Plateaus, auf denen sich Facetten von mehreren atomaren Ebenen mit 60° (120°) Winkel zueinander befinden. Diese Plateaus sind von tiefen Kanten umgeben, die für die Varianz in dem Höhenprofil der Abbildung sorgen. Diese Abbildung und Nahaufnahmen (siehe **Anhang 10**) lassen keinen Höhenunterschied zwischen den bestrahlten und unbestrahlten Bereichen erkennen. Das stimmt mit den CP-AFM Messungen im Kontaktmodus überein³⁵ und bestätigt nicht die Beobachtungen von Sauter et al.²⁸¹, die einen Anstieg der Schichtdicke von 4 \AA gemessen haben. Mangelnde Kompensation der Ladungen zwischen Spitze und Probe könnten dort dazu geführt haben, dass elektrostatische Abstoßung bzw. Anziehung Einfluss auf die Messung des Höhenprofils genommen haben.

Für alle OPT-SAMs konnte nach dem Aufbringen eine Reduzierung der Austrittsarbeit gemessen werden. Der Grund für die Abnahme der Austrittsarbeit ϕ_{WF} ist die Bildung eines Bindungsdipols $\Delta\phi_{BD}$ und der Einfluss des Moleküldipols $\Delta\phi_{mol,DP}$ ^{287,288}:

$$\phi_{WF} = \phi_m + \Delta\phi_{BD} + \Delta\phi_{mol,DP}, \quad 4-1$$

wobei ϕ_m die Austrittsarbeit des Metalls (von reinem Gold bzw. der Referenzmessung) ohne SAM/CNM ist. Abhängig davon, in welche Richtung das Moleküldipol μ_{mol} zeigt (positives oder negatives Vorzeichen), kann es zu einer Zunahme oder Abnahme der Austrittsarbeit führen. Der Einfluss der Moleküldipol hängt, basierend auf der Helmholtz Gleichung, vom Dipolmoment μ_{mol} , der Fläche pro Molekül A , der elektrischen Feldkonstante ϵ_0 und dem Depolarisierungsfaktor ϵ_{mol} des Moleküls ab:

$$\phi_{mol,DP} = \frac{e\mu_{mol}}{\epsilon_{mol}\epsilon_0 A} \quad 4-2$$

Die Abnahme der Austrittsarbeit liegt für PT-, BPT- und TPT-SAM bei $13 \pm 19 \text{ meV}$, $146 \pm 25 \text{ meV}$ und $458 \pm 57 \text{ meV}$. Simulationen basierend auf Dichtefunktionaltheorie (DFT) sagen eine Abnahme der Austrittsarbeit um 1000 meV für Oligo(phenyl)thiol-SAMs auf Au(111) voraus.¹⁹³ Dieser Wert konnte in dieser Arbeit und auch in anderen Veröffentlichungen bisher nicht reproduziert werden. McNally et al. konnte die gleiche Tendenz verifizieren mit einer maximalen Änderung von -760 meV für BPT- und TPT-SAM.²⁸⁹ Orgiu et al. haben mit Hilfe von Kelvin-Sonden eine systematische Abnahme der Austrittsarbeit mit steigender Phenylzahl beobachtet. Die maximale Änderung betrug jedoch -250 meV , was deutlich geringer ist als das, was in dieser Arbeit ermittelt wurde.²⁹⁰ Yildirim et al., die den Einfluss von Elektronenbestrahlung an unterschiedliche,

aromatische SAMs mit EGaIn-Tunnelkontakte und Kelvin-Sonden untersucht haben, konnten eine ähnliche Tendenz beobachten. Die ermittelten Austrittsarbeiten ϕ liegen für PT-, BPT- und TPT-SAM bei 4,7 eV, 4,49 eV und 4,36 eV, was ziemlich gut mit den Ergebnissen aus dieser Arbeit übereinstimmt. Ein moleküllängenabhängiges Verhalten wurde auch bei Alkanthiole gemessen. Dort stieg die Austrittsarbeit um 9 mV oder 14 mV pro CH₂ Einheit an.²⁸⁰ In DFT-Simulationen konnte nachgewiesen werden, dass die Dichte des SAMs einen starken Einfluss auf die finale Austrittsarbeit hat.^{276,288} SAMs von Phenylthiolen bestehen aus ungeordneten Phasen ohne oder mit nur einer geringen molekularen Periodizität.²⁹¹ Außerdem entstehen bei der Bildung des SAMs Goldinseln, pits and jagged step edges. Einzelne STM-Studien an BPT-SAMs, die nasschemisch hergestellt wurden, beobachten ähnliches Verhalten. Es konnte sogar eine Zunahme der Packungsdichte mit steigender Phenylzahl verifiziert werden.^{11,292,293} Demzufolge kann die längenabhängige Austrittsarbeitsänderung auch durch die zunehmende Packungsdichte der SAMs mit steigender Phenylzahl erklärt werden.

Die neben dem Höhenprofil parallel gemessene CPD unterscheidet zwischen den Bereichen, die vernetzt wurden und den unvernetzten Regionen. Aufgrund einer höheren CPD zur Pt/Ir Spitze sind die vernetzten Bereiche heller als die unbehandelten Flächen (siehe **Abbildung 40 II-IV**). Somit sinkt die CPD mit steigender Moleküllänge, während die Austrittsarbeitsdifferenz zwischen SAM und CNM steigt. Bei PT-CNM liegt die Änderung bei nur 3 ± 8 meV. Mit steigender Phenylzahl nimmt die Änderung jedoch zu. Für BPT-CNM nimmt die Austrittsarbeit um 21 ± 7 meV und für TPT-CNM sogar um 153 ± 12 meV. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits von Turchanin et al. mittels UPS gemacht, die einen Anstieg der Austrittsarbeit von BPT-SAM um 300 meV beobachtet haben.³⁷ Da die Änderung nicht für alle Moleküle gleichgroß ist, kann die Ursache nicht auf einen einzigen Grund beschränkt werden. Aus XPS-Studien ist bekannt, dass die chemische Bindung zwischen der CNM und dem Gold bricht, indem sich während des Vernetzen Organoschwefel bilden.³⁷ Das hat einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf das Bindungsdipol. Dieses sorgt bei OPT-SAMs für eine Abnahme der Austrittsarbeit mit einem Beitrag zwischen -40 bis -200 meV.²⁷⁵ Durch das Brechen der Bindungen und das elektronische Entkoppeln der CNM vom Substrat fällt dieser Anteil für alle Systeme weg oder wird reduziert. Da aber die Abnahme von der Phenylzahl abhängt, muss ein weiterer Einfluss eine Rolle spielen. Die Änderung der Austrittsarbeit beruht auf dem Einfluss des Moleküldipols $\Delta\phi_{mol,DP}$, daher kann daraus geschlossen werden, dass das Vernetzen der Phenylringe zu einer Abnahme des Moleküldipols führt. Ein anderer Einfluss, der eine Rolle spielt ist der Depolarisationsfaktor. Dieser beschreibt, wie stark sich die Dipolmomente in einem SAM aufgrund der Wechselwirkung mit den Nachbardipolen schwächen.²²² Eine Reihe an Studien zeigen, dass die Dichte der Molekülpackung einen wesentlichen Einfluss auf die Austrittsarbeit haben.^{222,276,288}

Die Kanten zwischen den Plateaus heben sich im CPD Signal deutlich hervor. An den Kanten ist die CPD, und somit auch die Austrittsarbeit, geringer als auf den Plateaus. Das Bestrahlen führt dazu, dass die Austrittsarbeit der Kanten ansteigt, was darauf hindeutet, dass die Kantenbereiche mit einem SAM bedeckt sind, der sich durch die Bestrahlung in eine CNM umwandelt. Das erklärt, dass CNMs trotz der tiefen Furchen homogene und über große Bereiche defektfrei realisiert werden.

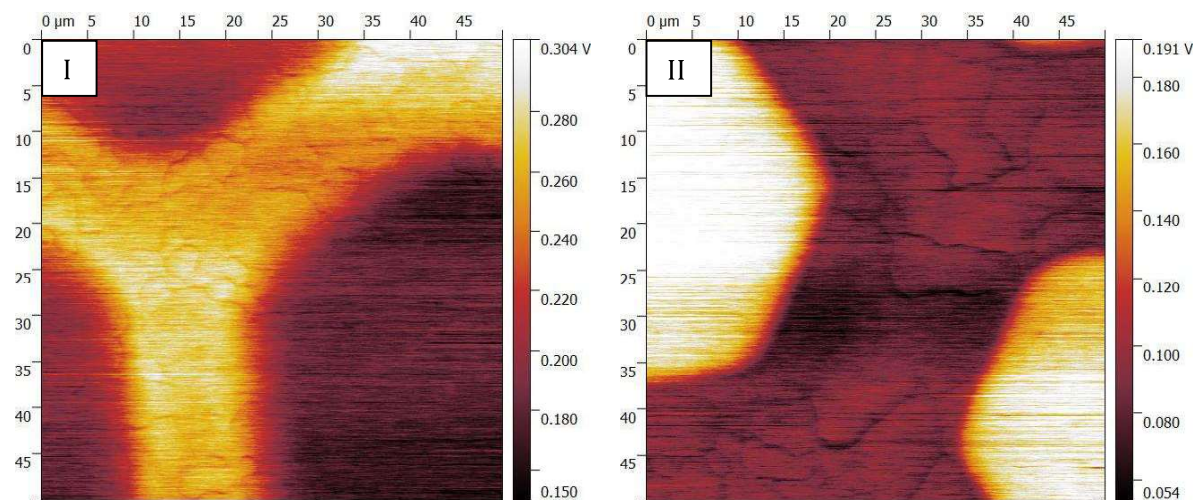


Abbildung 41: Austrittsarbeit von strukturiertem (A) NBPT- und (B) CBPT-SAM. (Scanparameter: $f_0 = 163,13$ kHz, $U_{AC} = 500$ mV, Zeit/Linie 2s)

KPFM an strukturierte OPT-SAMs/CNMs mit Nitro- und Cyano-Funktionalisierung:

Um den Einfluss funktionaler Endgruppen auf die Austrittsarbeit zu untersuchen, wurden jeweils nitro- und cyanoterminierte BPT-SAMs auf Au(111) aufgebracht und durch eine TEM-Netzchen Maske bestrahlt. Kalibrationsmessungen an CBPT-SAM und Au(111) liefern eine Austrittsarbeit von $5 \pm 0,04$ eV (**Abbildung 41 I**). Diese ist um ca. 150 meV größer als die gemessene Austrittsarbeit der Gold-Referenzprobe. Diese Zunahme wurde bereits mittels DFT Simulationen vorhergesagt. Da die Cyano-Endgruppe ein starkes Dipolmoment besitzt, das in die Goldebene zeigt, kommt es zu einem positiven $\Delta\phi_{mol,DP}$ Anteil, das zur Zunahme der Austrittsarbeit beiträgt. In den Simulationen wurde eine Zunahme von 2650 meV vorhergesagt.¹⁹³ CBPT- und NBPT-SAMs verwandeln sich nach dem Bestrahlen in aminoterminierte CNMs. Man würde somit erwarten, dass die Austrittsarbeit für beide Systeme nach dem Vernetzen gleich ist. Das offenbart auch die CPD der jeweiligen Messungen (**Abbildung 41 I und II**). Im Falle der NBPT-CNM kommt es aufgrund einer Zunahme der CPD um 105 ± 7 mV zu einen CPD Wert von 187 ± 20 meV, während die CPD von CBPT-CNM um -93 ± 7 meV abnimmt und auf ca. 172 ± 8 meV fällt. Anhand der Kalibrationsmessungen an CBPT-CNMs kann für NBPT-SAMs eine nur geringe Abweichung der Austrittsarbeit von der Goldreferenzprobe beobachtet werden. Alle Ergebnisse für OPT-SAMs und stickstoffterminierte OPT-SAMs sind in **Abbildung 42** zusammengefasst. Die Änderung der

Austrittsarbeit kann nicht unbedingt der Änderung in der Oberflächenfunktionalisierung zugeordnet werden. Ein SAM mit Amino-Endgruppen kann die Austrittsarbeit von Gold sogar um 2700 meV senken.¹⁹³ Da aber durch das Bestrahlen nur ca. 65% für Aminogruppen chemisch funktionalisierbar sind und es sich beim Rest um N-C gebundenen

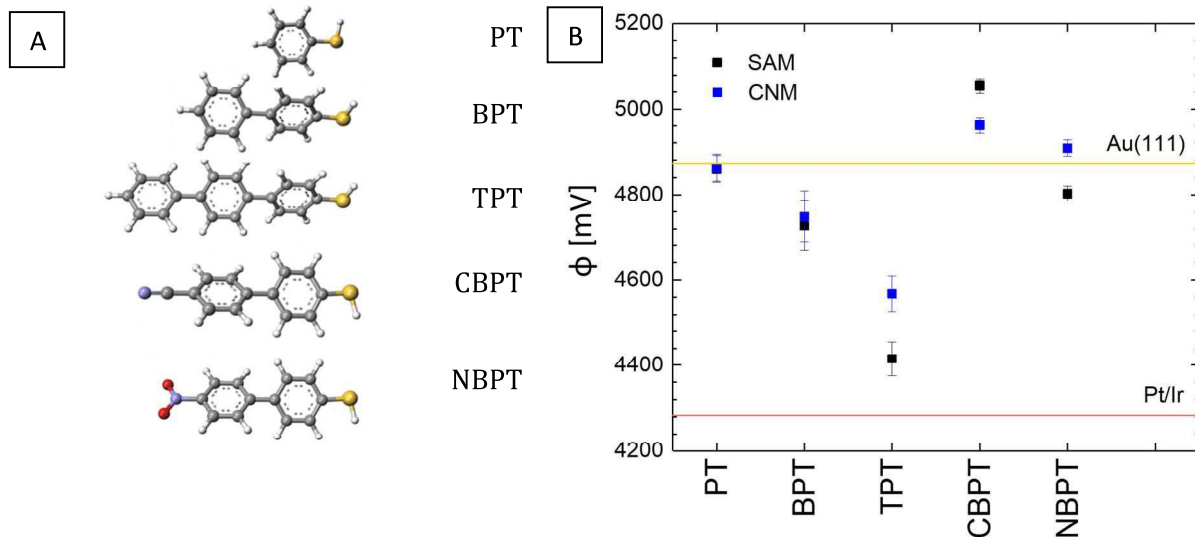


Abbildung 42: (A) Übersicht über die verwendeten Moleküle. (B) Übersicht von Φ über alle vermessenen Proben.

Stickstoff handelt, der im XPS nicht vom Aminosignal unterschieden werden kann, ist der erwartete Einfluss deutlich geringer.²⁸ In beide Fällen sorgt die Entkopplung der CNM von der Oberfläche zu einer Modifizierung des Bindungsdipols. Dieses sollte ähnlich wie bei den OPT-SAMs gegen Null gehen. Fällt dieser Einfluss weg, so steigt die effektive Austrittsarbeit für beide Systeme. Da die Cyanogruppe, die den Hauptbeitrag zum Anstieg der Austrittsarbeit liefert, in eine Aminogruppe umgewandelt wird, kommt es zusätzlich zu einer Gesamtabnahme der Austrittsarbeit. Die Austrittsarbeit der CBPT-CNM nähert sich insgesamt also der Austrittsarbeit von Au(111) an.

Einfluss der Austrittsarbeitsänderungen auf den Kontrast in HIM Aufnahmen:

Um zu verifizieren, ob die Austrittsarbeitsänderungen einen Einfluss auf den Kontrast in HIM Aufnahmen haben, wurden TPT-SAMs und CBPT-SAMs durch eine Maske (Gold-TEM-Grid mit Löcher) mit Elektronen bestrahlt ($50\text{mC}/\text{cm}^2$ bei 100 eV) und im Heliumionen Mikroskop untersucht. Beide Systeme weisen eine ausgeprägte Änderung der Austrittsarbeit auf, wodurch ein eindeutiger Kontrast zwischen bestrahlte und unbestrahlte Bereiche erwartet wird. Gleichzeitig kann angenommen werden, dass ein invertiertes Kontrastsignal für beide Systeme beobachtet wird, da die KPFM Messungen in beiden Fällen entgegengesetzten Änderungen der Austrittsarbeit durch das Bestrahlen zeigen. Um für beide Proben die gleichen Fokussiereinstellungen beizubehalten, wurden beide Proben so in den Probenhalter eingebaut,

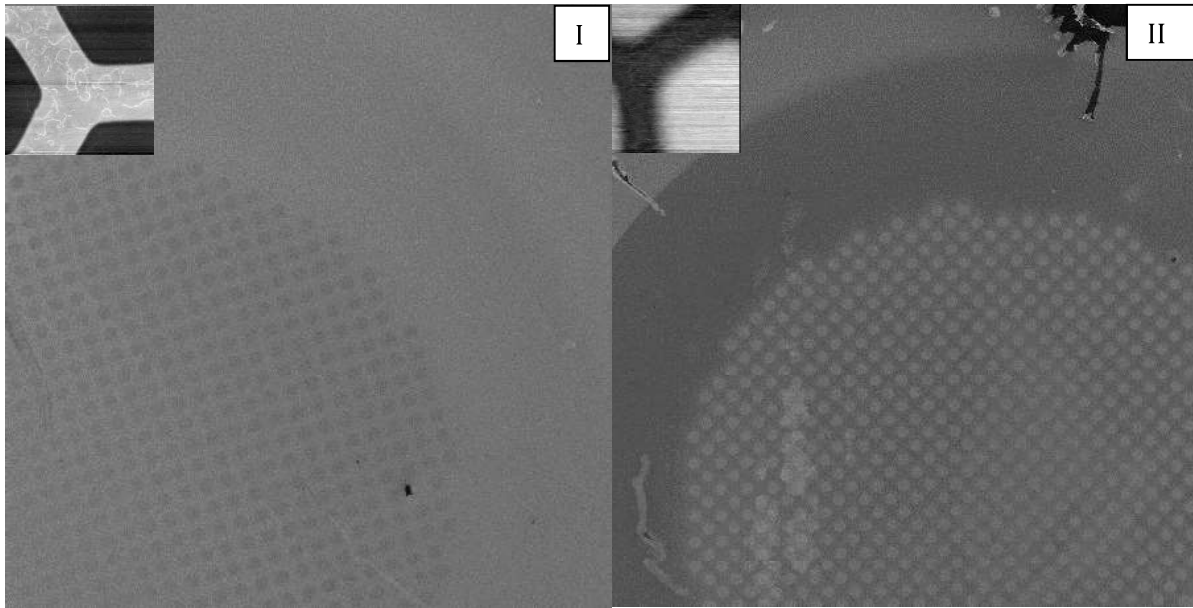


Abbildung 43: HIM Aufnahmen von strukturierten (A) TPT-SAM/-CNM und (B) CBPT-SAM/-CNM Proben (Field-of-View beträgt 2 mm). Arbeitsparameter: Strahlstrom 0,6 pA, Beschleunigungsspannung 35 keV und Arbeitsabstand 29,1 mm. Das jeweilige kleine Einsatzbild (50x50 µm²) zeigt die dazugehörige KPFM Abbildung im Grauton.

dass sie auf gleicher Höhe sind und dass durch das Drehen des Probentellers direkt zwischen den beiden strukturierten Bereichen gewechselt werden kann, ohne den Fokus oder andere Einstellungen für die Aufnahme des Bildes ändern zu müssen. In **Abbildung 43 I** und **II** sind HIM Aufnahmen von den strukturierten Proben abgebildet. Dort wurden zusätzlich Einsatzbildern von den zugehörigen KPFM Abbildungen eingefasst, um den Zusammenhang zu den KPFM Messungen zu schaffen. In Falle der TPT-SAM/-CNM Probe weisen die bestrahlten Bereiche ein dunkleres Signal auf. Ein dunkleres Signal kann Ursache dafür sein, dass die bestrahlten Bereiche isolierender sind als die unbestrahlten Bereiche (siehe **Kapitel 1.3**).^{34,35} Andererseits kann es an einer höheren Austrittsarbeit liegen. Im Falle der CBPT-SAM/-CNM Probe liefern die bestrahlten Bereiche ein helleres Signal als der Rest. Ein helleres Signal bedeutet bei HIM Aufnahmen eine höhere Ausbeute an Sekundarelektronen und gleichzeitig eine geringere Austrittsarbeit.^{294,295} Somit zeigen die HIM Aufnahmen den gleichen invertierten Kontrast auf, wie die KPFM Messungen.

KPFM an transferierten TPT-CNMs auf NC-Graphen:

Da CNMs durch das laterale Vernetzen zu einer mechanisch, stabilen 2D Membran umgewandelt werden, lässt sie sich auf beliebige Zielsubstrate transferieren. Diese Möglichkeit wurde bereits für die Funktionalisierung von Graphen in Feldeffekttransistoren⁸⁸ oder für die Integration von CNMs als Dielektrikum in Kohlenstoffnanokondensatoren genutzt (siehe **Kapitel 5**). Zum Zeitpunkt dieser Arbeit gab es noch keine Studie über die Änderung der Austrittsarbeit einer Elektrode durch das Aufbringen einer transferierten CNM. In diesem Abschnitt werden erste

Untersuchungen an transferierten CNMs auf NC-Graphen vorgestellt. **Abbildung 44 I** stellt das Höhenprofil zweier TPT–CNM Kanten dar. Der dunklere Bereich ist NC-Graphen, das aufgrund eines Defektes beim Transfer offengelegt wurde. Die CNM weist zwei unterschiedliche Arten von Falten auf. Große Falten, die sich durch das Umfallen von großen Randbereichen gebildet haben und dünne kanalartige Falten, die während des Eintrocknens der CNM auf das Substrat entstanden sind (**Abbildung 44 I** und **III**). Aufgrund des ersten Falls kann im Höhenprofil zwischen doppel-, drei- und mehrlagige Bereiche unterschieden werden. In den eingetrockneten Falten sammeln sich die meisten Verunreinigungen. Die Höhendifferenz zwischen dem NC-Graphen und der Einzellige CNM ist mit ca. 6 nm um ein Vielfaches höher als die Dicke einer TPT–CNM (ca. 1,3 nm). Da bei der Herstellung bewusst auf hohe Heiztemperaturen verzichtet wurde, können PMMA Verunreinigungen von mehr als 4 nm ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit könnte die Präsenz eines dünnen Wasserfilms sein, der sich zwischen CNM und NC-Graphen befindet.

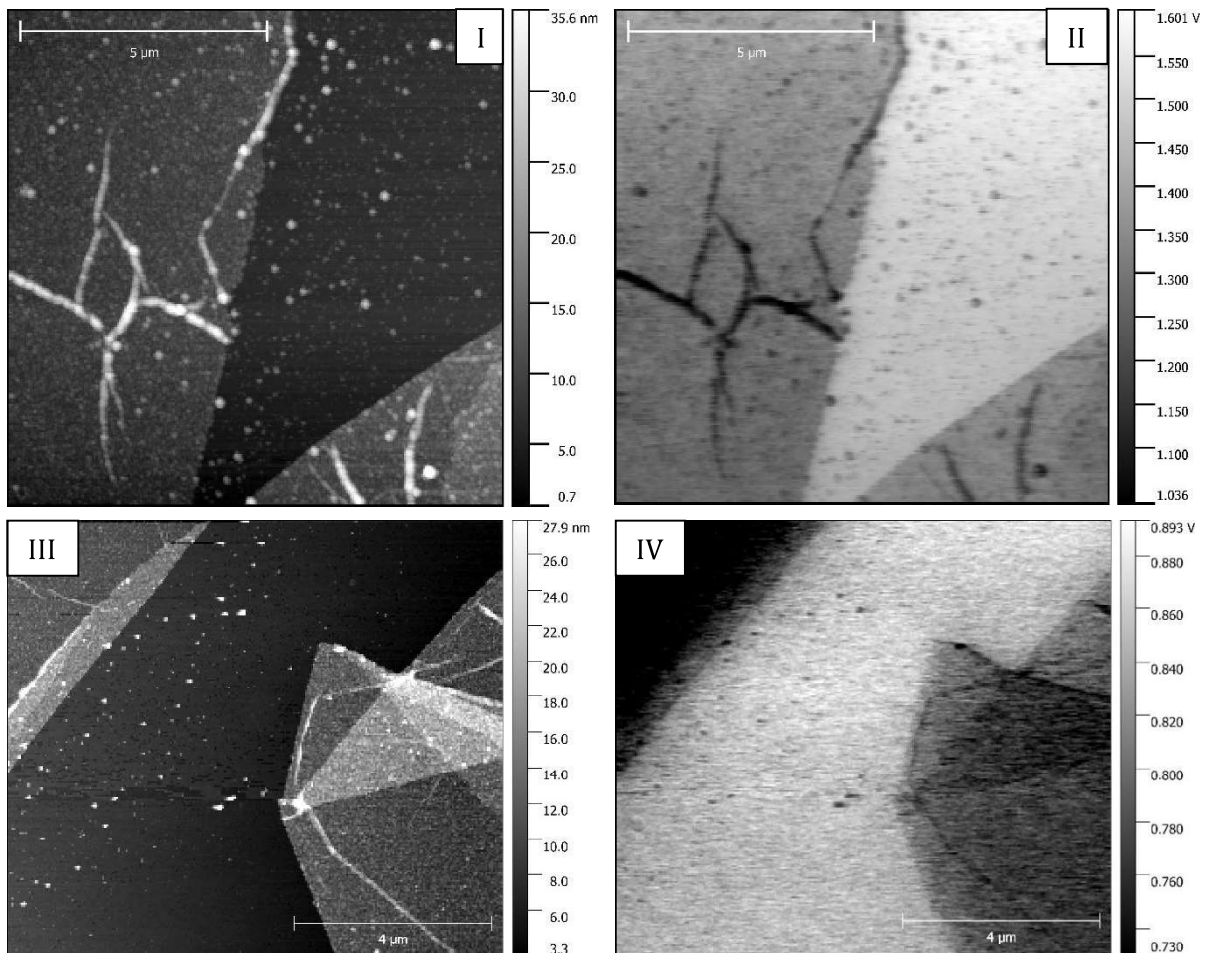


Abbildung 44: (A u. C) Höhenprofil einer transferierten TPT–CNM auf NC-Graphen. (B u. D) CPD-Abbildung einer transferierten CNM. Der freie NC-Graphenbereich weist ein höheres CPD Signal auf, als die CNM-bedeckten Bereiche. (Scanparameter: $f_0 = 163,13$ kHz, $U_{AC} = 500$ mV, Zeit/Linie 2s)

In der CPD-Abbildung (**Abbildung 44 II**) kann eindeutig zwischen den NC-Graphen- und CNM-Bereichen unterschieden werden. Reines NC-Graphen weist ein deutlich höheres CPD Signal auf

als die bedeckten Bereiche (900 - 1400 meV). Das bedeutet für die Austrittsarbeit, dass NC-Graphen mit 5,1 - 5,6 eV eine deutlich höhere Austrittsarbeit hat, als Pt/Ir oder Au(111)/Glimmer. Die Austrittsarbeit von Graphen ist sehr empfindlich gegenüber der Ladungsträgerdichte und der anliegenden Gate-Spannung. Daher schwanken die Messungen für eine Einzellige Graphen zwischen 4,41 eV und 4,57 eV.²⁸⁵ Das Bilden von Multilagen führt zu einer weiteren Abnahme der Austrittsarbeit. Weitere Arbeiten haben ein Austrittsarbeit von 4,89 - 5,16 eV bestimmt,²⁹⁶ die deutlich näher an der hier gemessenen Austrittsarbeit ist. In diesem Fall handelt es sich um Graphendomänen, die einen Durchmesser von ca. 5 nm haben. Diese Graphendomänen sind von amorphen Kohlenstoff umgeben, somit wird beim Abrastern der Probe immer der Einfluss von Graphen und amorphen Kohlenstoff gemessen. Daher liegt die Austrittsarbeit auch mit 5,1 - 5,6 eV deutlich höher, als für mikrokristallines oder exfoliertes Graphen. Interessanterweise führen Nanopartikel, die sich erst nach dem Transfer auf dem NC-Graphen befinden zu einer Abnahme der Austrittsarbeit. Es kann sich hierbei nur um PMMA Verunreinigungen, nichtaufgelöstes Gold oder Überreste vom K/I₂ handeln.

Mit zunehmender CNM-Zahl nimmt das CPD Signal ab, was in einer Abnahme der Austrittsarbeit resultiert. Im rechten Bereich von **Abbildung 44 IV** kann ein Unterschied zwischen der Einzel- und Doppellagen CNM gemacht werden. Die Falten, die in den meisten Fällen aus mehreren Lagen CNMs bestehen und deutlich dicker sind als Einzellagen CNMs, weisen die geringste Austrittsarbeit auf. DFT Simulationen an aromatische SAMs mit einer zusätzlichen organischen Halbleiterschicht aus Biphenylen zeigen, dass bei zwei Schichten mit gleichen elektronischen Eigenschaften die resultierende Austrittsarbeit gleich bleibt.²⁹⁷ In diesem Fall werden jedoch Multilagen untersucht, die durch das Falten der CNM entstanden sind. Dadurch sind immer zwei zueinander bzw. voneinander weg gedrehte CNMs vorhanden. Das macht es schwierig quantitative Aussage über den Einfluss der CNM und der Grenzschicht zu machen. Bisher gibt es noch keine quantitative Erklärung für diese Beobachtung. Es ist jedoch bekannt, dass CNMs auf Graphen für eine Abnahme der Ladungsverunreinigungen an der Oberfläche führen.⁸⁸ Obwohl die NC-Graphenprobe geerdet wurde, sorgt der erhöhte Flächenwiderstand nur für eine moderate Abfuhr an Ladungsträgern. Durch die Verringerung von Ladungsverunreinigungen kommt es zu einer geringeren CPD zwischen den bedeckten Bereichen und der Pt/Ir Spitze. Eine letzte Erklärung liefert die Präsenz von Wasser zwischen der CNM und dem NC-Graphen. Messungen an interkaliertem Wasser in Graphenoxid führen zu der Abnahme der Austrittsarbeit mit steigender Luftfeuchtigkeit.²⁹⁸ Adsorbiertes Wasser führt nämlich zur Änderung des lokalen Oberflächenpotentials, was sich in der CPD Messung widerspiegelt. Das würde die unerwartet hohe Höhendifferenz zwischen NC-Graphen und der CNM erklären.

Um einen tieferen Einblick in den Einfluss von Multilagen CNMs auf Graphen zu erlangen, sind weitere Arbeiten notwendig. Um definierte Kanten zu erhalten kann ein zusätzlicher

Strukturierungsprozess vor^{299,300} oder nach dem Transfer eingebaut werden. Durch das Stapeln von CNMs könnten dann Bereiche erstellt werden, die es erlauben mehrere Schichtdicken mit einer Messung aufzunehmen.¹⁹⁰ Weitere Temperatur- und Luftfeuchtigkeitsabhängige Messungen könnten Aufschluss über den Einfluss des Wasserfilms liefern.

4.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung

Dieses Kapitel beschäftigt sich mit dem Einfluss von SAMs und CNMs auf die Austrittsarbeit von Au(111) Oberflächen. Die Austrittsarbeit wurde mittels KPFM gemessen, da mit dieser Methode nicht nur Aussagen über die Austrittsarbeit, sondern auch über die Oberflächenbeschaffenheit gemacht werden können. OPT- und NBPT-SAMs weisen eine Abnahme der Austrittsarbeit auf. Für OPT-SAMs sinkt sie exponentiell mit steigender Phenylzahl. CBPT-SAMs steigern die Austrittsarbeit der Au(111) Probe. Das Bestrahlen mit niederenergetischer Elektronen führt bei den OPT- und NBPT-SAMs zu einem Anstieg und beim CBPT-SAM zur Abnahme der Austrittsarbeit. Das lässt sich durch die elektronische Entkopplung der CNM vom Substrat und dem Beschädigen der Endgruppendingole erklären. HIM Aufnahmen reproduzieren den inversen Kontrast zwischen TPT- und CBPT-SAM/-CNM. Transferierte TPT-CNMs auf NC-Graphen führen zu einer Abnahme der Austrittsarbeit. Da die CNM bei dem Transfer einige Prozessschritte durchläuft, ist es unmöglich die Ursache für die Abnahme zu verifizieren. Daher sind weitere systematische Studien in Kombination mit zusätzlicher oberflächensensitiven Analytik notwendig. Die naheliegendste Erklärung liefert die Präsenz eines dünnen Wasserfilms zwischen der CNM und der NC-Graphen Oberfläche.

5. Anwendung von CNMs als Dielektrikum in Kohlenstoff-Nanokondensatoren

Aromatische selbstorganisierende Monolagen (engl.: self-assembled monolayers, SAMs) lassen sich durch Bestrahlen mit niederenergetischer Elektronen (10 - 100 eV) zu 1 nm dünne dielektrische Kohlenstoffnanomembranen (engl.: carbon nanomembranes, CNMs) verwandeln. In diesem Kapitel wird die Herstellung und Charakterisierung eines Kohlenstoff-Nanokondensators (engl. all-carbon nanocapacitor, ACNCs) bestehend aus mehrlagigen CNMs als Dielektrikum und Graphen als leitfähige Elektroden beschrieben. Durch das Stapeln der CNMs konnte eine Variation der Dicke des Dielektrikums von 2 bis 22 nm erreicht werden. Die effektive Kondensatorfläche beträgt 1 bis 2500 μm^2 . Das dielektrische Verhalten des Nanokondensators wurde mit einem LCR-Meter vermessen und die gemessenen Spektren mit einem Ersatzschaltkreis, bestehend aus einem Kontaktwiderstand, der aufgrund des Graphen-Elektroden-Widerstandes anfällt, und einem dissipativen Kondensator, beschrieben. Aus spannungsabhängigen Impedanzmessungen konnte für sechslagige Quaterphenylthiol-CNM ACNCs (6xQPT-ACNC) eine Durchschlagsfestigkeit von bis zu 400 V/ μm gemessen werden .

5.1. Hintergrund

Hochgeordnete selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) aus organischen Molekülen bilden einen wichtigen Bereich der Molekularelektronik. Sie können als dielektrischer Film (Bandlücke: 6 - 10 eV) mit der Dicke eines Moleküls betrachtet werden. Eine wachsende Gemeinschaft von Wissenschaftlern hat sich der Untersuchung des Ladungstransports durch ein derartiges Ensemble von Molekülen verschrieben. Dabei sind viele ausgeprägte elektronische Effekte mit interessanten Eigenschaften zu Tage getreten, wie Gleichrichtung¹⁴⁸, nichtlineare/negative Widerstände²⁴⁹, Quanteninterferenz^{142,143} und die Anregung von Oberflächenplasmonen.³⁰¹ Die dielektrischen Eigenschaften von SAMs wurden bereits von mehreren unterschiedlichen Techniken untersucht.^{170,221,224,228,302} Dabei dienen die Methoden mehr der Charakterisierung des Materials und weniger der Anwendung in einem Energiespeicherelement. Um einen Kondensator zu bauen, der in elektronische Bauteile integrieren wird, muss das SAM-Dielektrikum zwischen zwei elektrischen Leitern platziert werden. Außerdem muss die Schichtdicke des Dielektrikums kontrollierbar sein, um etwaige Leckströme zu minimieren. Um besonders hohe Kapazitätsdichten zu erhalten, wird optimalerweise eine kontrollierbare und extrem dünne Schicht benötigt. Neben Langmuir-Blodgett (LB) Filmen,^{303,304} Blockcopolymeren³⁰⁵ und Polyelektrolyt-Filmen³⁰⁶ bieten sich Kohlenstoffnanomembrane (CNMs) als idealer Kandidat an. CNMs sind zweidimensionale Schichten, die durch das Vernetzen von aromatischen SAMs mit niederenergetischer Elektronen (10-100 eV) hergestellt werden.²⁹ Während unbehandelte SAMs ein Elastizitätsmodul von < 1 GPa haben,³⁰⁷ führt das Vernetzen zu einem Anstieg der mechanischen Eigenschaften, was sich auf das Elastizitätsmodul (10 - 20 GPa) und die Zugfestigkeit (ca. 600 MPa) auswirkt.^{53,54} Die Zunahme der mechanischen Stabilität sorgt auch dafür, dass CNMs freistehend über poröse Substrate (Lochgröße bis ca. 0,5 mm) stabil bleiben und daher als Trägersubstrat in Transmissionselektronenmikroskopen Anwendung finden.³⁰ Während die Dicke eines SAMs durch die intrinsischen Eigenschaften der Moleküle limitiert ist,¹⁴ können CNMs durch einen PMMA-gestützten Transfer gestapelt werden.¹⁹⁰ Dadurch können homogene Dielektrika mit variabler und definierter Dicke realisiert werden. Untersuchungen an Molekül-Tunnelkontakten bestehend aus SAMs und CNMs auf Gold mittels eutektischen Ga-In (EGaIn) Spitzen³⁴ und Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskopie³⁵ haben gezeigt, dass CNMs einen signifikant höheren elektrischen Widerstand aufweisen als unbehandelte SAMs.

Die Herstellung von stabilen und unschädlichen Topkontakten in Molekularelektronik birgt große Herausforderungen.³⁰⁸ Um das Eindringen von Metallatomen in die Molekülschicht zu vermeiden, werden Passivierschichten durch Belacken von leitfähigen Polymeren,³⁰⁹ Aufspütern von Kohlenstoffschichten mittels Elektronenstrahl-Deposition^{310,311} oder durch das Aufbringen von Multilagen Graphen^{182,312} zwischen die Molekülschicht und die Topelektrode eingearbeitet.

Aufgrund seiner optischen Transparenz und dem niedrigen Schichtwiderstand wird Graphen als vielversprechendes Elektrodenmaterial in der Molekularelektronik angesehen. Heterosysteme aus Graphen und anderen zweidimensionalen (2D) Materialien weisen interessante Eigenschaften auf, wie zum Beispiel eine erhöhte Elektronenmobilität,³¹³ einstellbare Bandlücke und Abschirmung von Feldern,³¹⁴ wie bei Metamaterialien.³¹⁵ Nanokondensatoren basierend aus Graphen und hexagonalem Bor-Nitrid (h-BN) zeigen einen Anstieg der Dielektrizitätskonstante mit abnehmender Dicke.³¹⁶ Einfache CNM/Graphen Heterostrukturen (HS) weisen ähnlich wie h-BN/Graphen HS, aufgrund der effektiven Abschirmung von Ladungsverunreinigungen, eine höhere Ladungsmobilität auf.³¹⁷ Die Kombination von ultradünnen CNM Dielektrika und Graphen in Nano-Kondensatoren verspricht ein Speichersystem, das eine hohe Kapazitätsdichte erreicht, und dabei ausschließlich aus Kohlenstoff besteht.

Für diesen Zweck wurden ACNCs hergestellt und vermessen. Multilagen CNMs mit unterschiedlicher Schichtdicke wurden von zwei CVD-Graphen- oder zwei nanokristallinen (NC) Graphenelektroden umschlossen. CNMs wurden aus einer Serie an Oligo(phenyl)thiolen (OPT), in diesem Fall Biphenyl- (BPT), p-Terphenyl- (TPT) und p-Quaterphenylthiol (QPT), hergestellt. Zwei-, drei-, sechs- und neunlagige CNMs wurden als Dielektrikum verwendet. Die Dicke der Schicht wurde durch die Anzahl der Einzelschichten bestimmt und die Kontaktfläche durch den überlappenden Bereich der Graphen-Elektroden ermittelt. Im letzten Abschnitt werden erste Ergebnisse an aminoterminierten CNMs in ACNCs vorgestellt.

5.2. Versuchsbeschreibung

Herstellung von CVD-Graphen und Erzeugung von dreilagigen Graphenelektroden:

Einzellagen CVD Graphen (engl.: single-layer graphene, SLG) wurde auf 25 µm dicken Kupferfolien (Alfa Aesar, 99,8%) gewachsen. Dabei wurden die Kupferfolien in einem Quarz-Rohrfen (Gero F40-200) bei einem Druck von ca. 1×10^{-3} mbar evakuiert und das Graphen mittels Gasphasenabscheidung mit Methan (Reinheit 4,5) gewachsen. Bei laufendem Heizvorgang (Heizrate 150°C/h) wurde das Quarzrohr mit Wasserstoff (Reinheit 5,3, 50 sccm Fluss, ca. 1 mbar) gespült. Um die Kristallgröße der Kupferfolien zu maximieren, wurde ein zusätzlicher Heizvorgang von 30 min bei 1015°C durchgeführt, bevor der Wasserstofffluss auf 10 sccm reduziert und Methan eingelassen wurde. Während des Wachstumsvorgangs herrschte für 15 min ein Gesamtdruck von ca. 2 mbar. Um das Diffundieren des Kohlenstoffs in das Kupfer zu vermeiden, wird der Heizvorgang abrupt beendet und mit einer Abkühlrate von 250°C/min auf Raumtemperatur abgekühlt. Bis zu einer Temperatur von 250°C blieb der Wasserstoff- und Methanfluss erhalten. Um die Oxidation des SLGs zu vermeiden geschah die letzte Phase der Graphenherstellung unter Wasserstoffatmosphäre. Zur Verringerung der Polymethylmethacrylat (PMMA) Verunreinigungen zwischen den Graphenschichten, wurde das PMMA nur auf die oberste

Graphenschicht aufgetragen. Mit einem „Top-Down“ Verfahren wurden die Graphenschichten aufeinandergestapelt und auf SiO₂/Si oder Si₃N₄/Si transferiert. Dafür wurde das PMMA/SG Schichtsystem von der Kupferfolie getrennt und auf eine weitere Graphenlage transferiert, die sich noch auf einer Kupferfolie befand. Die Probe wurde bei ca. 160°C geheizt, um das Wasser zwischen den Graphenlagen loszuwerden. Um das Graphen von der Kupferfolie abzulösen wurde die Kupferfolie mit Ammoniumperoxodisulfat geätzt. Dann wurde das PMMA in Aceton aufgelöst und eine neue PMMA-Schicht aufgebracht. Dieses PMMA/SG/SG Schichtsystem wurde in einem weiteren Nass-Transfer-Schritt auf die nächste Graphenlage transferiert. Nachdem drei SG Schichten aufeinandergestapelt wurden, wurde das gesamte Schichtsystem auf das Zielsubstrat (SiO₂/Si oder Si₃N₄/Si) transferiert und das PMMA aufgelöst.

Herstellung von nanokristallinen Graphen:

Für die Herstellung von nanokristallinem (NC von engl. nanocrystalline) Graphen wurde SiO₂ mit ca. 12 nm dicken CNMs (zur Verfügung gestellt von CNM Technology) bei 1150°C unter Argon- und Wasserstoffatmosphäre (Verhältnis 9:1) getempert (Heizrate 150°C/h). Dafür wurde der Quarz-Rohröfen verwendet, der bei der Herstellung von CVD-Graphen im Einsatz war.

Präparation von Kohlenstoffnanomembrane:

Die hier verwendeten Präkursor Moleküle wurden von Sigma Aldrich (BPT) erworben oder speziell synthetisiert (TPT und QPT). Für die Herstellung von den SAMs wurden Glimmer (engl.: mica) Substrate mit 300 nm thermisch aufgedampftem Gold (Georg Albert PVD-Coatings, Germany) verwendet. Die Substrate wurden vor der Verwendung für 5 min mit einem UV/Ozonreiniger (UVOH 150 LAB FHR) von adsorbierten Verunreinigungen gesäubert. Im zweiten Reinigungsschritt wurden die Goldsubstrate für eine halbe Stunde in Ethanol gelegt, abgespült und im letzten Schritt mit Stickstoff getrocknet. Nach dem Reinigungsprozess wurden die Au(111)/Glimmer Proben in eine ca. 10 mM Lösung (DMF) der jeweiligen Präkursor Moleküle eingelegt. BPT-SAMs benötigten 72 h bei Raumtemperatur um eine dichte Monolage zu bilden, während TPT- und QPT-SAMs sich nur bei Temperaturen von ca. 70°C im DMF auflösten und einen dichten Film auf dem Gold formten. Dafür reichen 24 h in einem evakuierten Glaskolben aus, um einen dichtgepackte Monolage zu bilden. Das Vernetzen der SAMs (50 mC/cm²) wurde in einer Hochvakuumkammer (5×10⁻⁸ mbar) mithilfe Elektronen aus einer Floodgun (100 eV) umgesetzt.

Raman-Spektroskopie:

Die Raman Spektren wurden mit einem LabRAM Aramis Raman Mikroskop aufgenommen. Dazu wurde ein Helium-Neon Laser mit einer Anregungswellenlänge von 633 nm und einer Ausgangsleistung von ca. 17 mW verwendet.

Abbildung mit Rastersondenmikroskopie:

Alle STM Abbildungen wurden mit einem Omicron Multiscan Variable Temperature STM aufgenommen. Als Spitze wurde eine chemisch geätzte Wolframspitze verwendet, die vorher mit Argonplasma angespitzt wurde. Die Probe wurde geerdet und an der Spitze wurde eine Spannung von -300 mV angelegt. Der Tunnelstrom wurde bei 40 pA konstant gehalten.

Abbildung mit Helium Ionen Mikroskop:

Die Helium Ionen Mikroskop Aufnahmen wurden mit einem Carl Zeiss Orion Plus aufgenommen. Der Ionenstrahl wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 29-37 kV beschleunigt. Die Sekundarelektronen wurden mit einem Everhart-Thornley Detektor detektiert. Nähere Details stehen in der Bildbeschriftung.

Impedanzmessungen:

Die Impedanzmessungen wurden bei Raumtemperatur mit einem LCR Meter (Agilent 4285A) mit einem Frequenzbereich von 75 kHz bis 30 MHz, einer DC-Spannungsquelle von bis zu 40 V und einem DC-Strom von bis zu 10 mA durchgeführt. Für die Messungen wurde eine 4-Terminal Paar Konfiguration mit zwei Kelvin-Spitzen (5 µm Spitzenradius mit Abstand von 25 µm zwischen den jeweiligen Spitzenpaaren), die an einem Spitzenhalter der Marke DCP-100, Cascade Microtech, befestigt waren. Die Kelvin-Spitzen sind über zwei BNC zu SSMC Kabel (1 m Länge) mit dem LCR Meter verbunden. Ein Schalter zwischen dem LCR Meter und den Spitzen erlaubt es den Strom zwischen den jeweiligen Kelvin-Spitzen zu messen, um somit zu überprüfen, ob ein Kontakt hergestellt wurde. Die Proben wurden auf einen isolierenden Probenhalter montiert und das Si-Substrat geerdet, um parasitäre Kapazitäten zu vermeiden.

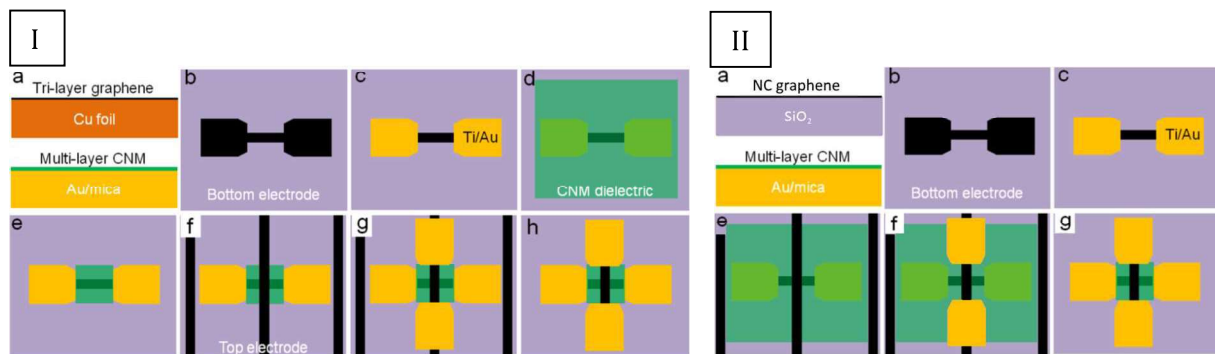


Abbildung 45: Schematische Darstellung der Herstellungsprozesse für den ACNC. (links) Herstellungsprozess I. (rechts) Herstellungsprozess II.

5.3. Ergebnisse und Diskussion

Die beiden unterschiedlichen Herstellungsprozesse der Graphen-CNM-Graphen Kondensatoren werden in **Abbildung 45** schematisch dargestellt. Für die Herstellung der Graphen-Elektroden

wurden zwei Vorgangsweisen verfolgt. Zum einen wurde ein Schichtsystem aus drei Monolagen CVD-Graphen und zum anderen NC-Graphen aus getemperten CNMs (ca. 9 nm) verwendet. Im Folgenden wird jeder Kondensator durch eine Abkürzung beschrieben, die mit der Anzahl der CNM-Lagen (2,3,6,9 oder 12) beginnt, gefolgt von der Art der CNM (BPT, TPT, QPT oder NBPT) und der Art des Graphens (CVD oder NC). Abgerundet wird die Abkürzung mit ACNC, damit klar ist, dass es sich dabei um einen fertig hergestellten Kondensator handelt. Ein ACNC aus sechs Lagen QPT-CNMs mit CVD-Graphenelektroden wird somit durch 6xQPT-CVD-ACNC abgekürzt.

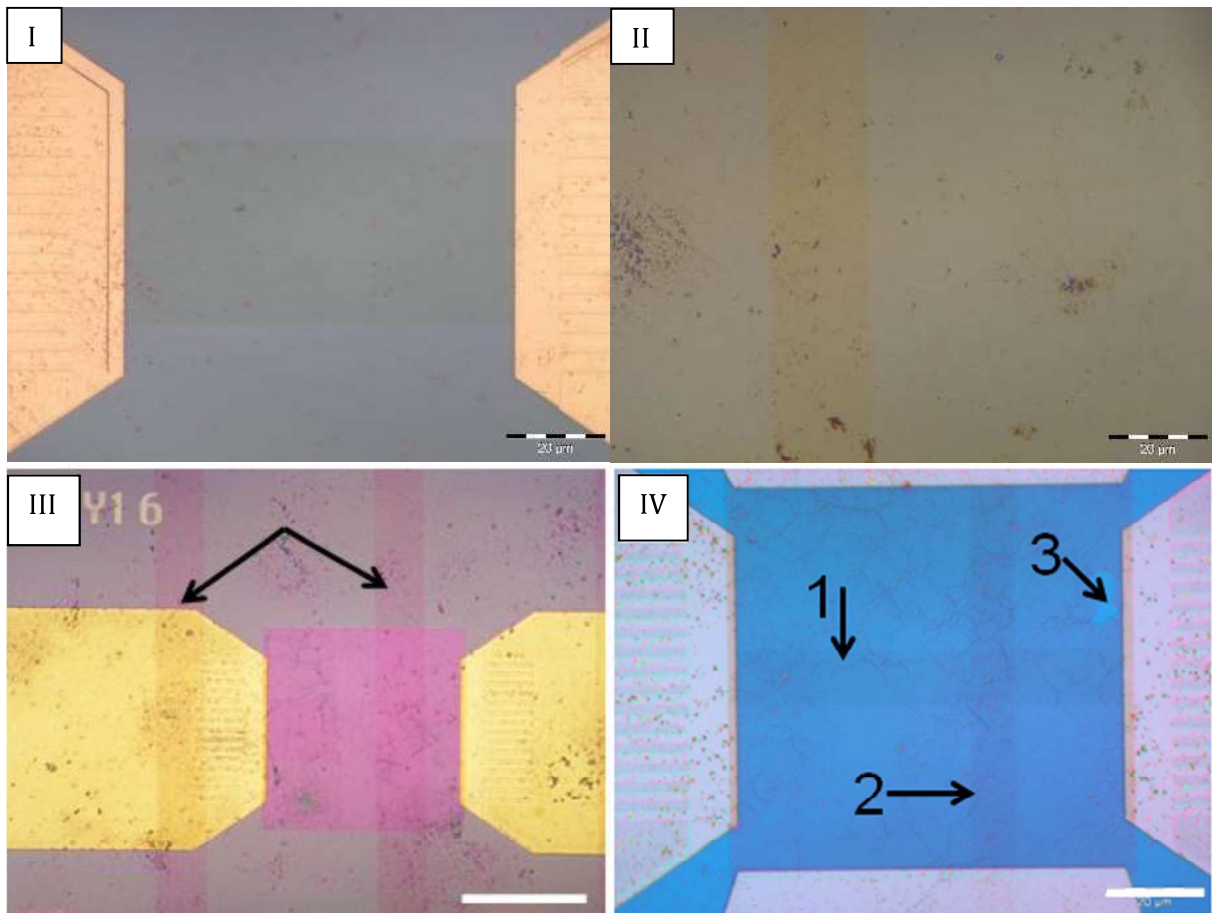


Abbildung 46: Optische Charakterisierung des Prozessverlaufs für CVD-Graphen. (I) Kontaktierte Graphen-Bodenelektrode. (II) Strukturierte Graphen-Topielektrode auf SiN_x. (III) Transferierte Topielektrode auf die Multilagen CNMs (rechteckiges Fenster) (IV) Fertig prozessierter Kondensator (weißer Messbalken entspricht 50 µm).

Herstellungsprozess I (Abbildung 45 I):**

Für die Herstellung von CVD-Graphen wurde Graphen auf Kupferfolien bei Niederdruck und einer Temperatur von 1050°C mithilfe von Methan gewachsen. Die Graphen Dreifachlage wurde durch einen „Top-Down“ Ansatz und Nasstransfer realisiert (Abbildung 45 Ia). Diese wurden auf SiO₂/Si, das als Zielsubstrat dient, und Si₂N₃ transferiert um dort separate strukturiert zu werden.

** Alle Proben wurden von Kathrin Störr, Dr. Peter Hinze und Dr. Thomas Weimann (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) strukturiert, geätzt und mit Goldelektroden versehen.

Aufgrund seiner Impermeabilität gegenüber Wasser mussten die CVD-Graphenschichten bei erhöhten Temperaturen ($> 180^{\circ}\text{C}$) an Luft und in Vakuum getrocknet werden, da Wassereinschlüsse zu Defekten in den Elektroden führen. Nachdem das Graphen auf das SiO_2/Si transferiert wurde, unterlief es einen Strukturierungsprozess (Hantel-Struktur), bestehend aus Elektronenstrahl-Lithografie und Sauerstoffplasma-Ätzen (**Abbildung 45 Ib**). In einem zusätzlichen Strukturierungsprozess wurden Goldkontakte (10 nm Ti Haftvermittler + 50 nm Gold) auf die Graphenelektroden angebracht (**Abbildung 45 Ic, Abbildung 46 I**). Die Verfärbungen haben ihren Ursprung in metallischen Verunreinigungen. Die Länge der Graphenstreifen beträgt $80\ \mu\text{m}$ und die Breite variiert zwischen 1 und $50\ \mu\text{m}$. Die CNMs, die als Dielektrikum dienen, wurden aus aromatische SAMs auf Au/Glimmer Substraten hergestellt und mit einer ähnlichen Transfer-Methode, wie bei den CVD-Graphen Multischichten, gestapelt (**Abbildung 45 Ia**) und auf die Bottom-Elektroden transferiert (**Abbildung 45 Id**). Dort wurde die CNM in $82 \times 82\ \mu\text{m}^2$ Felder strukturiert (**Abbildung 45 Ie**). Die Topielektrode wurde aus den Graphenschichten, die auf das $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ transferiert wurden, hergestellt. Diese wurden zu parallelen

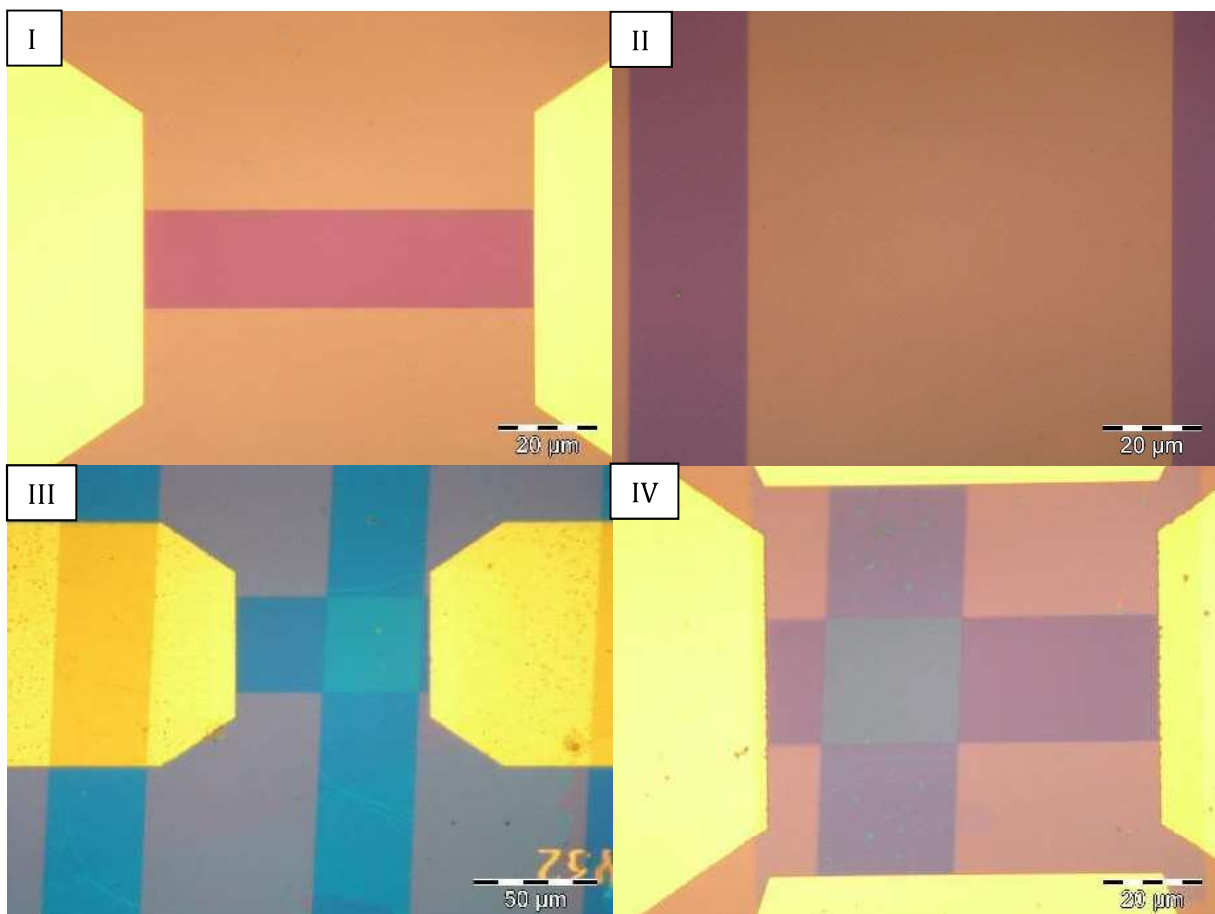


Abbildung 47: Optische Charakterisierung des Prozessverlaufs für NC-Graphen. (I) Kontaktierte Graphen-Bodenelektrode. (II) Strukturierte Graphen-Topielektrode auf SiO_2 . (III) Transferierte Topielektrode auf die noch unstrukturierten Multilagen CNMs (IV) Fertig prozessierter Kondensator.

Streifen mit einer Breite von 1 bis 50 μm strukturiert (**Abbildung 46 II**). Danach wurden die Streifen mit PMMA stabilisiert, mittels Fluorwasserstoff von dem Nitrid gelöst und auf das Zielsubstrat transferiert (**Abbildung 45 If, Abbildung 46 III**). Das Ausrichten der Graphenstreifen wurde manuell und mit Hilfe von Markern durchgeführt. Im letzten Schritt wurden weitere Goldelektroden angebracht (**Abbildung 45 Ig**) und die Graphenlinien voneinander durch reaktives Ionenätzen getrennt, um Kurzschlüsse zu vermeiden (**Abbildung 45 Ih**). Auf jeden Chip konnten somit 850 elektrisch isolierte Kondensatoren mit Kondensatorflächen von 1 - 2500 μm^2 realisiert werden (**Abbildung 46 IV**).

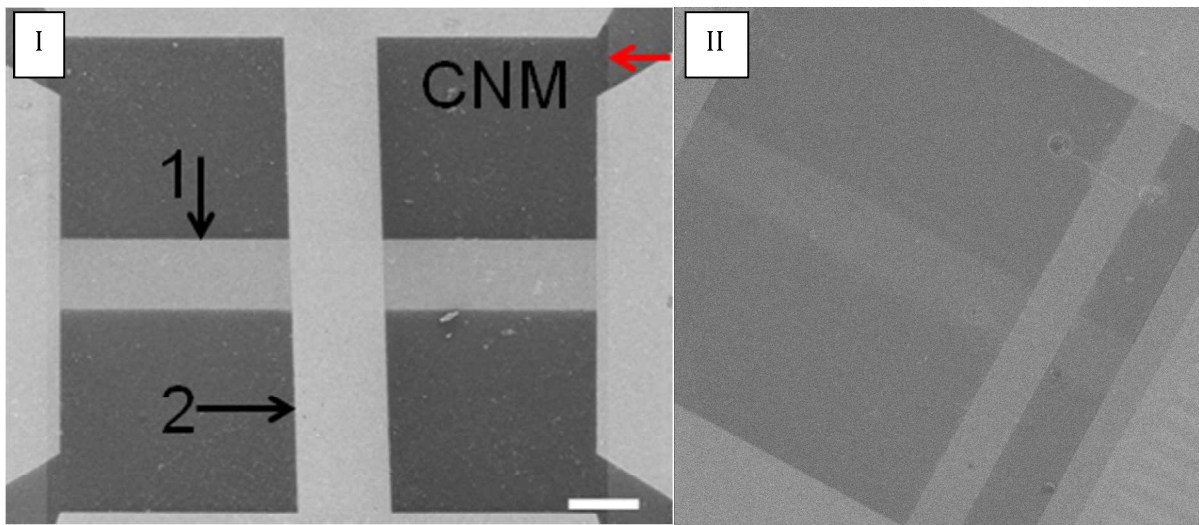


Abbildung 48: HIM-Aufnahmen von fertige ACNCs aus (I) CVD-Graphen (weißer Messbalken entspricht 10 μm) und (II) NC-Graphen (Field-of-View 85 μm). Zu sehen sind die Bodenelektrode (1), die Topelektrode (2) und die Kante der CNM (roter Pfeil). Für die Bilder wurde eine Beschleunigungsspannung von 29 kV und ein Strahlstrom von 0,4 pA eingestellt.^{††}

Herstellungsprozess II (**Abbildung 45 II**):

Bei der Herstellung von NC-Graphens wurde ca. 12 nm dicke CNM direkt auf dem SiO_2 -Zielsubstrat bei 1150°C und Argon-/Wasserstoffatmosphäre getempert, was zu der Bildung von kristallinen Graphenphasen in der amorphen Schicht führt (**Abbildung 45 IIa**). Ein Transfer der Bodenelektroden ist somit nicht notwendig, was zu einer Verringerung der Verunreinigung durch Metalle oder PMMA führt. Der Strukturierungsprozess der Bodenelektrode (**Abbildung 47 I**) bleibt identisch zu dem von CVD-Graphen (**Abbildung 45 IIb+c**). Die Dicke des NC-Graphen liegt bei 9 ± 1 nm, daher liefern die Elektroden im Lichtmikroskop einen deutlich stärkeren Kontrast. Die Topelektroden wurden auf einem weiteren SiO_2/Si Substrat mit gleicher Methode hergestellt und zu Linien strukturiert (**Abbildung 47 II**). Nach der Herstellung wurden die Substrate im Rohofen bei 400°C und Wasserstoff-/Argonatmosphäre von PMMA-Verunreinigungen gereinigt.

^{††} Die HIM-Aufnahmen wurden von Daniel Emmrich und Michael Westphal angefertigt.

Das Dielektrikum wurde vorher in Dreierpacks zusammengestapelt (**Abbildung 45 IIa**). Um weitere Verunreinigungen durch PMMA zu vermeiden, wurde auch hier das „Top-Down“ Verfahren verwendet, bei dem nur die obere Schicht in Kontakt mit dem PMMA kommt. Diese Dreierpacks werden nacheinander auf das Zielsubstrat transferiert. Im letzten Schritt wurden die Graphenstreifen mithilfe von Fluorwasserstoff von dem SiO₂/Si abgelöst und auf das Graphen mit den CNMs transferiert (**Abbildung 45 IIe, Abbildung 47 III**). Dabei wurde wiederum ein PMMA-gestützter Nass-Transfer verwendet. Nachdem alle Schichten auf das Zielsubstrat aufgebracht worden sind, wurden in einem letzten Strukturierungsprozess die letzten Elektroden aufgebracht (**Abbildung 45 II f, Abbildung 47 IV**). Um die einzelnen Kondensatoren voneinander elektrisch zu isolieren, wurden diese mit PMMA belackt und die Graphenstreifen durch Sauerstoffplasma voneinander getrennt. Im gleichen Prozessschritt wurden die CNMs zu rechteckigen Fenstern strukturiert (**Abbildung 45 II g**). Für beide Herstellungsprozesse wurden Mikroskopaufnahmen gemacht, die jeden einzelnen Schritt dokumentieren. Durch die Verwendung einer 300 nm dicken SiO₂ Schicht als isolierendes Material liefern das Graphen und die CNM einen optischen Kontrast, was es einfach macht die einzelnen Herstellungsprozesse zu dokumentieren. In **Abbildung 48** sind Helium Ionen Mikroskop Aufnahmen von fertigen Kondensatoren aus (I) CVD-Graphen und (II) NC-Graphen dargestellt. Im HIM werden die Sekundärelektronen aus der Oberfläche mit einem Everhart-Thornley (ET) Detektor detektiert. Dadurch geben leitfähige Materialien ein hohes Signal (hell) und isolierende Materialien, auf denen es zu positiver Aufladungen kommt, ein geringes Signal (dunkel). Ein zusätzliches Bestrahlen der Probe mit einer Floodgun zur Kompensation der Ladungen, führt zu einer optimalen Darstellung der hellen Graphen- und Goldelektroden, sowie die dunkle CNM auf dem isolierenden SiO₂. **Abbildung 48 II** wurde ohne Ladungskompensation aufgenommen. Eine deutlich geringere Verunreinigung durch metallische Nanopartikel ist erkennbar. Da die Topelektrode manuell per Hand transferiert wurde, ist es unumgänglich, dass ein kleiner Winkelversatz zwischen den Elektrodenstreifen entsteht.

Untersuchung der Elektrodeneigenschaften:

Zur Überprüfung der Graphenqualität wurden unterschiedliche Analyseverfahren angewendet. Raman-Spektroskopie wurde zur Bestimmung der Zusammensetzung und Kristallinität verwendet. Mit Hilfe von Rastertunnelmikroskopie (engl.: scanning tunneling microscopy, STM) konnte die Kristallitgröße der Graphendomänen bestimmt werden. Für die Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit wurden Rasterkraftmikroskopie (engl.: atomic force microscopy, AFM) und Helium Ionen Mikroskopie (HIM) Aufnahmen verwendet.

Raman-Spektroskopie an dreilagigem CVD-Graphen liefert die typischen Graphencharakteristiken (**Abbildung 49 I**), nämlich die G, 2D- und D-Banden. Die Intensität der 2D-Bande nimmt mit steigender Graphenlagenzahl ab und verschiebt sich zu höheren

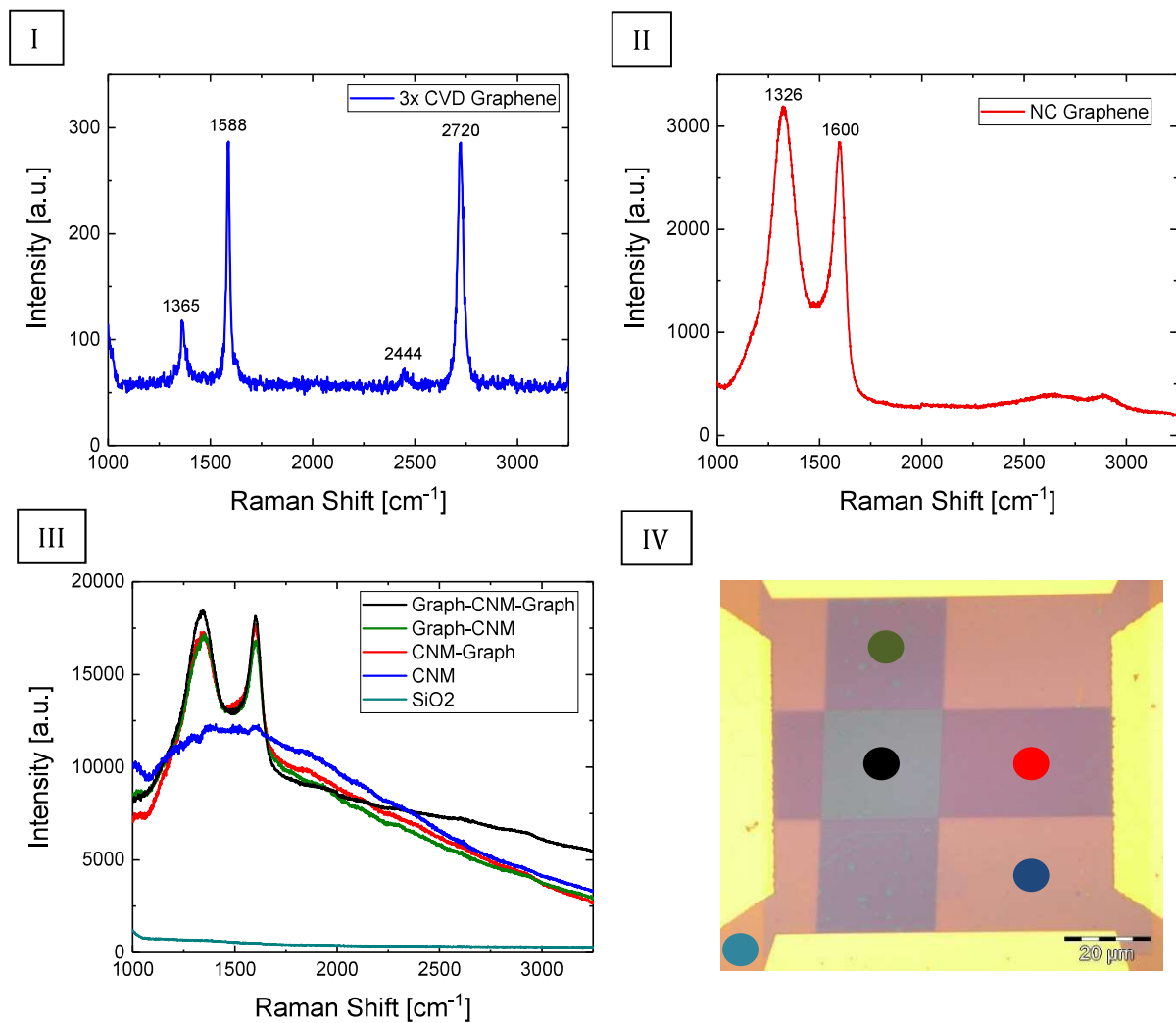


Abbildung 49: Raman-Spektroskopie an (I) dreilagiges CVD-Graphen, (II) NC-Graphen, (III) unterschiedlichen Positionen auf dem ACNC. Alle Proben befanden sich auf SiO₂. (IV) Optisches Bild eines ACNC mit Markierungen, die Stellen symbolisieren, an denen Raman Messungen durchgeführt wurde. Die Farbe der Punkte stimmt mit der Farbwahl der Spektren überein.##

Wellenzahlen. Für SLG liegt die Position der 2D-Bande bei 2678 cm^{-1} und die Intensität der 2D-Bande ist doppelt so groß, wie die Intensität der G-Bande.³¹⁸ Die 2D-Bande des hier verwendeten dreilagigen CVD-Graphens liegt bei 2720 cm^{-1} und die G-Bande bei 1588 cm^{-1} . Das 2D/G Verhältnis zwischen den beiden Banden liegt bei ~ 1 . Das stimmt mit den Erwartungen für mehrlagiges Graphen überein.³¹⁹ Eine zusätzliche Bande bei 1365 cm^{-1} deutet auf ungeordneten Kohlenstoff hin. Die Bande bei 2444 cm^{-1} hat ihren Ursprung aufgrund eines 2-Phononen Prozesses, bestehend aus einem transversalen optischen und longitudinalen akustischen Beitrag, und wird als G*-Bande bezeichnet. Das Raman Spektrum von NC-Graphen besteht aus zwei dominanten Banden bei niedrigeren Wellenzahlen und zwei Banden im Bereich von 2500 - 3000 cm^{-1} (**Abbildung 49 II**). Diese Charakteristik lässt sich durch nanometergroße, einzel- und mehrlagige Graphenbereiche erklären, die sich in einer amorphen und ungeordneten Kohlenstoffmatrix befinden. Ähnliche

Alle verwendeten Messungen wurden von Daniel Emmrich und Walter Enns durchgeführt.

Charakteristik weisen Graphenoxid, Graphennanobänder und einzellige pyrolierte CNMs auf.^{49,92,320,321} Des Weiteren findet man die gleiche Charakteristik als Zwischenstufe von pyrolierten CNMs auf katalytisch aktiven Kupfer wieder.⁵² Mit steigender Heiztemperatur wachsen die nanokristallinen Graphendomänen zusammen, die G-Bande verschwindet und die Intensität der 2D-Bande steigt an. In **Abbildung 49 III** sind Ramanspektren zusammengefasst, die an einen ACNC mit NC-Graphenelektroden durchgeführt wurden. Die Farbe der Spektren stimmen mit den Farben der Punkte in **Abbildung 49 IV** überein, die dort die Position der Messung darstellen sollen.

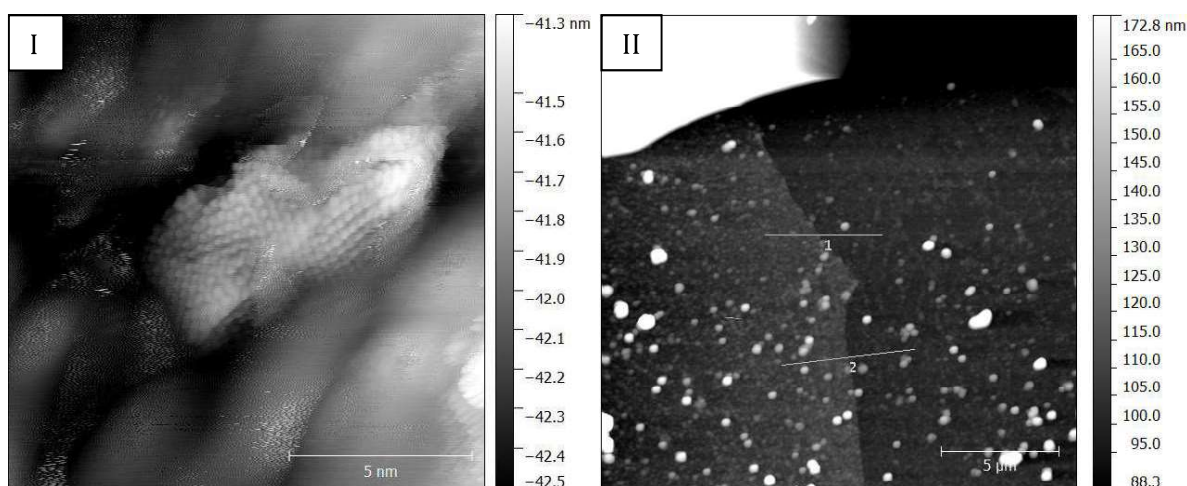


Abbildung 50: (I) Eine $15 \times 15 \text{ nm}^2$ Aufnahme des STM^{§§} Topographiekanals eines MLG Bereiches. Man erkennt an der typischen „three-for-six“ Charakteristik, dass es sich hierbei um Multilagen handelt.⁶⁰ (II) AFM Topographie Aufnahme einer strukturierten CVD-Graphenelektrodenkante (links Graphen, rechts SiO_2).

Das Ramansignal von CNMs liefert eine unbestimmte Autolumineszenz, die sich laut Schwan et al. aus den Vibrationsmoden von sp^2 Kohlenstoff, aromatische Ringe, nanokristalline Diamanten und sp^3 Kohlenstoff zusammensetzt.³²² Beim NC-Graphen sind die G- und D-Bande eindeutig zu erkennen. Auf das NC-Graphensignal wirkt zusätzlich der Einfluss der CNM, da sich diese entweder auf, unter oder zwischen den Graphenstreifen befindet, so dass das gemessene Signal aus einer Superposition des CNM- und NC-Graphenbeitrags besteht.

CVD-Graphen besitzt typischerweise intakte Graphenbereiche im $100 \text{ }\mu\text{m}$ Bereich. Hochaufgelöste Transmissionselektronenmikroskopie Aufnahmen an NC-Graphen zeigen Graphendomänen mit Durchmesser von 2 bis 5 nm, die von amorphen Kohlenstoff umgeben sind.⁴⁹ STM Daten im Rahmen an dem hier verwendeten NC-Graphen bestätigt diese Beobachtung (**Abbildung 50 I**). Da nicht nur Einzelschichten, sondern eine 9 nm Dicke CNM pyroliert wurde, kommt es zur Bildung von Graphen Multilagen. Dies ist an der „three-for-six“ Charakteristik zu erkennen. Die tritt

^{§§} Alle STM-Abbildungen wurden von Patrick Stohmann und Dr. Sascha Koch aufgenommen.

nämlich immer dann auf, wenn die eine Hälfte der Kohlenstoffe aus der ersten Lage auf die unteren Kohlenstoffe der zweiten Lage liegen und die andere Hälfte in den Fehlstellen sitzen. Dieses Verhalten wird bei Graphit und Multilagengraphen beobachtet.⁶⁰ Der Abstand der Kohlenstoffatome liegt bei $0,25 \pm 0,02$ nm.

Eine wichtige Eigenschaft für einen Kondensator ist die Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden. Aufgeraute oder verunreinigte Elektroden sind eine Ursache für „Dead-layer“ Kapazitäten oder für erhöhte Leckströme. Zur Verifizierung der Oberflächenbeschaffenheit wurde AFM und HIM an transferierten CVD-Graphen- und direkt aufgebraute NC-Graphenelektroden durchgeführt. AFM Aufnahmen an einer strukturierten CVD-Graphenelektrode (**Abbildung 50 II**) zeigen die Präsenz von vermehrten Nanopartikeln (NP) auf. Die Oberflächenrauigkeit ist mit einem RMS-Wert von 17,8 nm deutlich rauer als die Oberfläche von NC-Graphen (RMS = 0,17 nm, siehe **Anhang 11**). Außerdem fällt auf, dass auch die mit Sauerstoffplasma strukturierten Bereiche

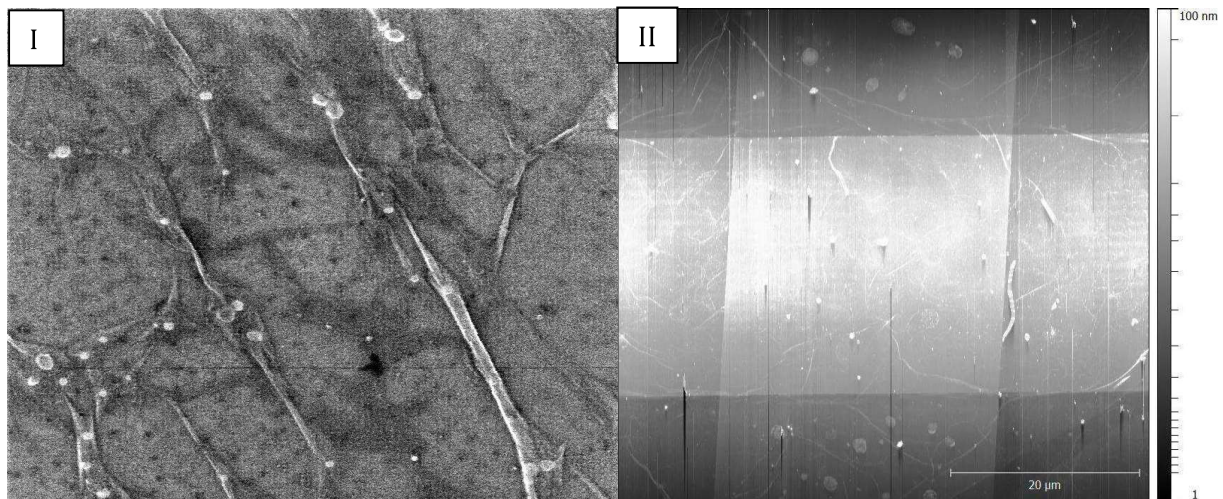


Abbildung 51: (I) HIM Aufnahme von zweilagigem CVD-Graphen (1 µm Field-of-View, 32,7 kV und 0,3 pA). (II) AFM Abbildung, aufgenommen im Kontaktmodus, von einem ACNC mit 3-Lagen QPT-CNM. (Farbskala wurde logarithmisch gewählt)

Nanopartikel aufweisen, was dafürspricht, dass es sich hierbei um metallische und nicht organische Partikel handelt. Während des Graphenwachstums bilden sich Kupfernanopartikel und andere NP aus metallischen Verunreinigungen aus der Kupferfolie, die von Graphen umgeben sind. Das Graphen dient als Barriere gegen das Ammoniumperoxodisulfat und verhindert das Auflösen der NP. Zusätzlich lagert sich Silizium vom Quarzglas auf der Probenoberfläche an, das sich nicht durch das Ammoniumperoxodisulfat auflösen lässt. HIM Aufnahmen an doppel-lagigem CVD-Graphen mit einem Field-of-View von 1 µm liefern eine NP-Dichte von ca. $40 \text{ NP}/\mu\text{m}^2$ (**Abbildung 51 I**). Dabei wurden nur NP mit einem Mindestdurchmesser von 20 nm berücksichtigt. Die Dichte der NP steigt mit der Anzahl der gestapelten CVD-Graphenlagen weiter an. Die Präsenz von NPs ist aber nicht die einzige Ursache für die Rauheit. Eine AFM- und XPS-

Studie an PMMA auf CNMs, die mit unterschiedlichen Temperaturen behandelt wurde, führt zu dem Schluss, dass das Tempern von PMMA bei $T > 90^\circ\text{C}$ zu schwer zu entfernenden Rückständen führt (siehe **Anhang 12**). Um die Zerstörung der Graphenelektrode nach dem Auflösen des PMMA-Stabilisators durch Wassereinschlüsse zu verhindern, sind derartige Heizvorgänge essentiell. Eine Möglichkeit um dieses Problem zu umgehen ist das Herstellen von Graphenelektroden direkt auf dem Zielsubstrat. CNMs lassen sich auf Gold, Kupfer, Siliziumnitrid, Siliziumoxid und freistehend in NC-Graphen umwandeln, so können metallische Verunreinigungen und ein Transferschritt vermieden werden. In AFM Aufnahmen eines ACNC bestehend aus 3-Lagen QPT-CNMs, konnten detailliertere Erkenntnisse der Oberflächenbeschaffenheit gewonnen werden. Die 9 nm dicken Graphenelektroden weisen eine sehr geringe Rauigkeit auf. Zusätzlich sind keine der erkennbaren Falten den Graphenelektroden zuzuordnen. Die Falten, die eingetrockneten Kanälen ähneln, stammen von den transferierten CNMs. Auch hier sind vereinzelt NP zu erkennen, diese können jedoch keinen metallischen Charakter haben, sondern stammen von PMMA-Überresten. Somit können sie sich nur zwischen dem Dielektrikum und der Topelektrode oder auf der Topelektrode befinden. Im ersten Fall können sie dazu führen, dass in den weiteren CNM-Schichten Defekte entstehen. Der größere Abstand zwischen den Elektroden führt zu einer Reduzierung der gemessenen Kapazitätsdichte.

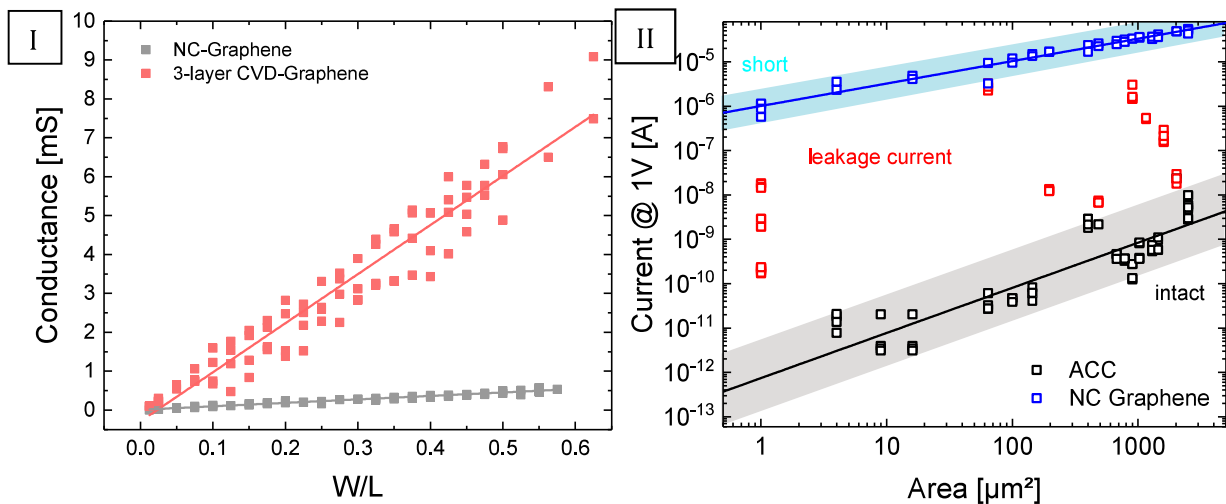


Abbildung 52: (I) Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Streifenbreite/Streifenlänge für CVD-Graphen und NC-Graphen. (II) Übersichtskarte für die ermittelten Leckströme. Die Stromkarte zeigt die Bereiche, in denen funktionierende ACNCs, ACNCs mit erhöhtem Leckstrom und kurzgeschlossene ACNCs liegen.

DC-Vermessung der ACNCs:

Alle ACNCs wurden vor der elektrischen und dielektrischen Vermessung mit einem Lichtmikroskop auf Defekte hin kontrolliert. Ein ACNC gilt als intakt, wenn neben der optischen Unversehrtheit die elektrische Intaktheit der beiden Graphenelektroden gewährleistet ist. DC-

Messungen liefern für die CVD Graphenelektroden einen Widerstand von $794 \pm 27 \Omega/\square$ (**Abbildung 52 A**). Ähnlich große Widerstände von $2100 \Omega/\square$ für einzel- und $350 \Omega/\square$ für vierlagiges CVD-Graphen wurden bereits veröffentlicht.³²³ NC-Graphen hingegen weist einen um das 14-fache höheren Flächenwiderstand von $11.235 \pm 444 \Omega/\square$ auf, trotz seiner Dicke von ca. 9 nm. **Abbildung 52 II** stellt eine Übersicht über alle vermessenen 6xTPT-ACNCs dar. Es wurde der bei einer Spannung von 1 V gemessene Strom in Abhängigkeit von der Kontaktfläche aufgetragen. Die blauen Symbole (Quadrate) stehen für die Messungen entlang der Graphenstreifen. Alle Werte im hellblauen Bereich wurden als kurzgeschlossener Kondensator behandelt. Im grauen Bereich befinden sich alle Messwerte, die eine Abhängigkeit von der Kontaktfläche zeigen und somit spezifisch für die CNM sind. Die restlichen Kästchen (rot) liegen zwischen den beiden erwähnten Bereichen und weisen aufgrund von Defekten wie z.B. Verunreinigungen erhöhte Leckströme auf.

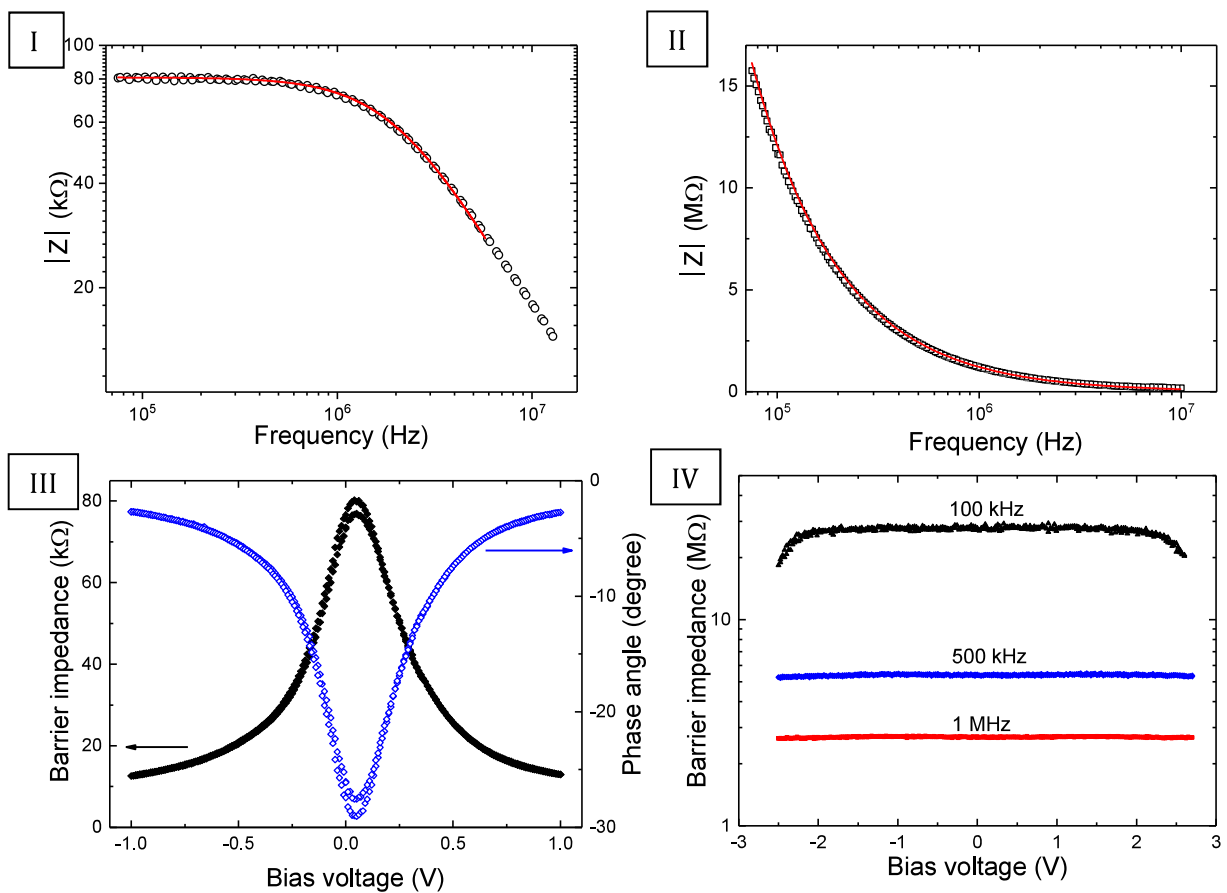


Abbildung 53: Bode-Abbildung eines 6 lagigen QPT-ACNCs mit (I) hohem dissipativen ($A = 576 \mu m^2$) und (II) geringem Leckstrom ($A = 36 \mu m^2$). Man beachte die unterschiedlichen Einheiten auf der Y-Achse. (III) Spannungsabhängiges Verhalten des Scheinwiderstands (schwarz) und der Phase (blau) eines ACNCs mit erhöhtem Leckstrom (siehe A). (IV) Spannungsabhängiges Verhalten des Scheinwiderstands eines komplett isolierenden ACNCs (siehe B).

Impedanzmessung an ACNCs mit CVD-Graphenelektroden***:

Eine Auswahl intakter ACNCs wurde mittels Impedanzspektroskopie vermessen. In **Abbildung 53 I** und **II** wird der frequenzabhängige Scheinwiderstand eines ACNCs mit 6-Lagen QPT-CNMs (6xQPT-CVD-ACNCs) und mit einer Kontaktfläche von ca. $576 \mu\text{m}^2$ bzw. $36 \mu\text{m}^2$ dargestellt. Unter Verwendung eines vereinfachten Ersatzschaltbildes aus einem Reihenwiderstand R_s und einem Kondensator C_p mit einem Parallelwiderstand R_p , wurden der Widerstand der Graphenstreifen, die Kapazität des Kondensators und der Leckstrom bestimmt:

$$Z(\omega) = R_s + \left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{i\omega C_p} \right)^{-1} \quad 5-1$$

Mit Hilfe der Winkelfrequenz ($\omega = 2\pi f$) kann das Model an die Messdaten angefitet werden (rote Linie). Für den ersten Fall (I) konnte eine Kapazität von 1,01 pF, ein paralleler Widerstand von 76.049Ω und ein Graphenwiderstand von 4998Ω bestimmt werden. Das asymptotische Verhalten des Scheinwiderstands für kleine Frequenzen gegen die Summe des Serien- und Parallelwiderstands ist deutlich sichtbar. Der zweite Fall umfasst einen Kondensator mit einer Elektrodenfläche von $43,9 \mu\text{m}^2$ und einer Kapazität von 0,13 pF. Der parallele Widerstand kann nicht mit dem zur Verfügung stehenden Frequenzbereich aufgelöst werden. Aus den Messungen kann unter Verwendung von $C_{meas} = \epsilon_0 \epsilon_r \cdot A/d$ (Kapazität eines klassischen Plattenkondensators mit Fläche A und Dicke d) die resultierende Dielektrizitätskonstante ϵ_r bestimmt werden. Die Ausbeute der Kondensatoren hängt von zwei Aspekten ab. Zum einen spielt die Anzahl der CNMs eine Rolle und zum anderen die Reinheit der Graphenelektroden. Kupferverunreinigungen in Form von Kupfernanopartikeln zwischen den Graphenelektroden führen während der Herstellung zu Defekten in den CNMs und so zu erhöhten elektrischen Feldern während der Messungen. Dies führt zu einer Vielzahl an kurzgeschlossenen Kondensatoren bzw. Kondensatoren mit erhöhtem Leckstrom. Daher konnten bei 6xQPT-CVD-ACNCs Flächen von bis zu $770 \mu\text{m}^2$, bei 6xTPT- und 6xBPT-CVD-ACNCs jeweils nur ca. $55 \mu\text{m}^2$ und $3 \mu\text{m}^2$ große Kontakte realisieren werden. Bei der Herstellung des NC-Graphen auf SiO_2 , entstehen keine Verunreinigungen durch Metalle, so konnten intakte Kondensatoren mit einer Kontaktfläche von bis zu $2500 \mu\text{m}^2$ vermessen werden. Impedanzspektroskopie unter Verwendung einer zusätzlichen Gleichspannung liefert Informationen über die Stabilitäts- und die Isoliereigenschaften des Dielektrikums. In **Abbildung 53 III** ist der Scheinwiderstand und die Phase eines ACNCs mit hohem Leckstrom in Abhängigkeit von der Spannung aufgetragen. Der

*** Die Impedanzmessungen an den CVD-ACNCs wurden von Emanuel Marschewski und Xianghui Zhang durchgeführt.

Scheinwiderstand nimmt exponentiell mit der Spannung ab und konvergiert gegen den Serienwiderstand. Die Phase fällt direkt ab und konvergiert gegen 0° . Ein ähnliches Verhalten wurde für eine einzelne SAMs in **Kapitel 2** beobachtet. Dort wurde der Leckstrom vom Tunnelstrom dominiert. Für ACNCs mit geringen Leckströmen bleibt der Scheinwiderstand konstant in einem Bereich von -2 bis 2 V, unabhängig welche Frequenz angelegt wird.

Abbildung 54 I trägt die Kapazität in Abhängigkeit des A/d Verhältnisses auf und liefert aus der Geradensteigung eine Dielektrizitätskonstante von $2,2 \pm 0,1$. Das ist etwas geringer als der ermittelte Wert für eine Einzellage auf Gold (**Kapitel 2**). Um zu überprüfen, ob eine Reduzierung der Kapazität durch eine sogenannte „Dead-layer“ (deutsch: Totschicht) eintritt, wurde die inverse Kapazitätsdichte in Abhängigkeit von der Dicke d aufgetragen. Verunreinigungen, Defekte und Stress zwischen Elektrode und Dielektrikum sind mögliche Ursachen von „Dead-layer“. Eine zusätzliche Reihenkapazität C_{DL} verursacht demzufolge basierend auf

$$\frac{1}{C_{meas}} = \frac{1}{C_{DL}} + \frac{1}{C_{CNM}(1/d)} = \frac{1}{C_{DL}} + \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} d, \quad 5-2$$

den dickenunabhängigen Offset bei $\sim 200 \text{ m}^2/\text{F}$ bzw. $50 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ (siehe **Abbildung 54 II**). Als mögliche Erklärung für die Grenzschicht-Kapazität dienen PMMA-Verunreinigungen, intrinsische Eigenschaften der Grenzschicht oder Quantenkapazitäten der Graphenelektroden.³⁰⁵ Wang et al. ermittelte $0,8 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ für Graphen mit Silberadsorbate.³²⁴ Zhan et al. berechneten einen Wert von $1,3 \text{ } \mu\text{F}/\text{cm}^2$ mittels Dichtefunktionaltheorie Simulationen.³²⁵ Dabei dürfen die extrinsischen Eigenschaften der Graphen-CNM Grenzschicht, die metallischen Verunreinigungen und Falten des Graphens nicht unterschlagen werden. Dies sind typische Ursachen für Fehlfunktionen in

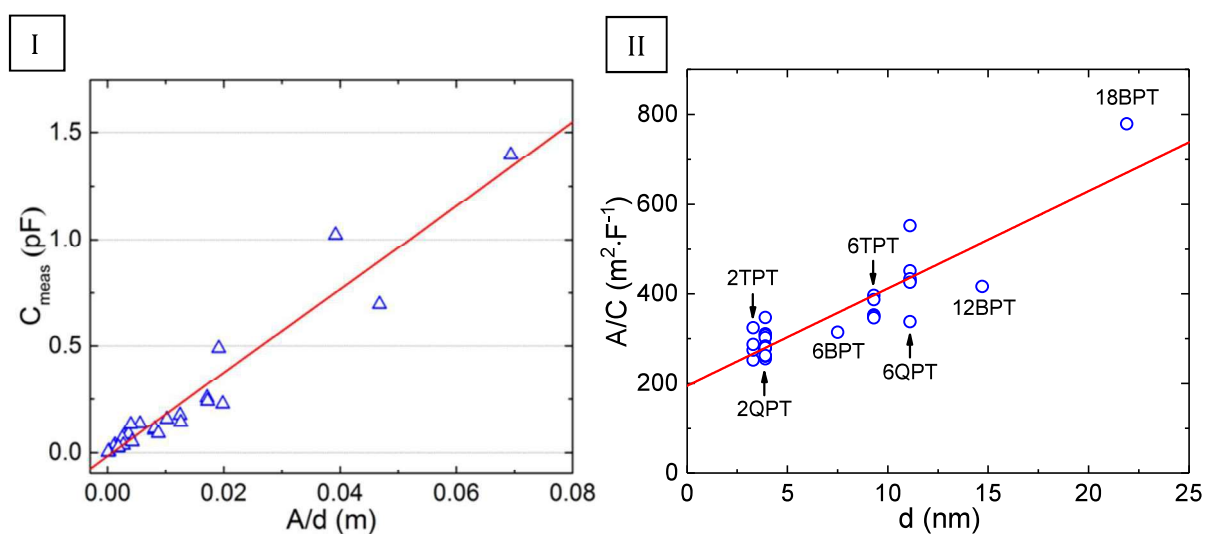


Abbildung 54: (I) Auftragung der ermittelten Kapazität in Abhängigkeit der Kontaktfläche. (II) Auftragung der Kapazitätsdichte invers zur Dicke des Dielektrikums (OPT-CNMs) zur Bestimmung der „Dead-layer“ Kapazität und der Dielektrizitätskonstante.

elektronischen Bauteilen auf Basis von Graphen. Falten entstehen zum Beispiel durch Reste von Wasser zwischen CNM und Substrat, das beim Trockenvorgang nicht verdampft. Das sorgt für eine Verschlechterung der dielektrischen Eigenschaften der CNM und ist in vielen Fällen Ursprung von erhöhten Leckströmen. Mit Berücksichtigung der „Dead-layer“ Kapazität erhält man für CNMs eine Dielektrizitätskonstante von $5,2 \pm 0,4$. Impedanzmessungen an Alkanthiol-Tunnelkontakten liefern Dielektrizitätskonstanten von 2,0 bis 3,6.^{171,184,221,224,229,230,170,228} Mit Mikrowellen Hohlraum Störmessungen (engl.: microwave cavity perturbation measurements) an Biphenyl und p-Terphenyl Kristallen konnten Dielektrizitätskonstanten von 2,88 und 2,98 gemessen werden. Theoretische Berechnungen basierend auf der Clausius-Mosotti Relation oder auf Dichtefunktionaltheorie sagen für TPT-SAMs eine Dielektrizitätskonstante von 3,9 vorher.²²² Buck et al. haben elektrochemische Messungen an Biphenyl-SAM mit einer zusätzlichen Alkankette zwischen dem Biphenyl und dem Thiol durchgeführt und dabei eine Dielektrizitätskonstante von ca. 5 abgeschätzt.¹⁷¹ Untersuchungen, die den Einfluss Elektronenbestrahlung aromatischer SAMs mit Hilfe von EGaln und Impedanzspektroskopie aufklären, liefern für CNMs eine Dielektrizitätskonstante von $2,67 \pm 0,40$ (siehe **Kapitel 2**).

Impedanzmessung an ACNCs mit NC-Graphenelektroden:

Zur Bestimmung des Einflusses der Kupfernanopartikeln und PMMA Verunreinigungen auf den Leckstrom, der „Dead-layer“ Kapazität und der Dielektrizitätskonstanten, wurden ACNCs mit NC-Graphenelektroden hergestellt und mit Impedanzspektroskopie vermessen. Als Dielektrikum sind 3- und 6-Lagen TPT-CNMs verwendet worden. Der ACNC mit 6-Lagen CNM wurde speziell so hergestellt, dass es in der Topelektrode/CNM Grenzschicht und zwischen den einzelnen CNM Schichten zu keine PMMA-Verunreinigungen kommt. Dafür wurde die Topelektrode nach dem strukturieren direkt auf eine CNM/Au transferiert. Dieses Schichtsystem wurde dann im nächsten Schritt auf eine weitere CNM transferiert. Das wurde solange wiederholt, bis sechs TPT-CNMs aufeinandergestapelt wurden. Das ganze Schichtsystem wurde dann auf die Bodenelektrode transferiert. Aufgrund des Strukturierungsprozesses ist die Oberfläche der Bodenelektrode mit PMMA in Kontakt gekommen. Um möglichst viele Verunreinigungen zu entfernen wurde der Chip vor der weiteren Prozessierung bei 400°C in Argonatmosphäre geheizt. Die gemessenen Messwerte für diesen Chip zeigen gute Übereinstimmungen mit den restlichen 6 TPT-CNMs ACNCs, bei denen zwei 3er TPT-CNMs Stapel und die Topelektrode aufeinander transferiert wurden. Daher wurden alle weiteren Proben mit dem vereinfachten Herstellungsprozess hergestellt (siehe **Versuchsbeschreibung**).

Die DC Messungen konnten bereits zeigen, dass der Leckstrom deutlich niedriger ausfällt (**Abbildung 52 II**) und dass die Ausbeute von großflächigeren Kondensatoren höher ist. Alle Messungen wurden wie bereits oben erklärt mit einem Ersatzschaltbild aus Serien-, Parallelwiderstand und -kondensator beschrieben. Auch für dieses System kann zwischen

isolierenden ACNCs und ACNCs mit erhöhten Leckströmen unterschieden werden (siehe **Abbildung 53** und die ausführlichen Erläuterungen im vorherigen Abschnitt). In **Abbildung 55 I** ist die Kapazität von 3- und 6-Lagen TPT–CNM in Abhängigkeit der Fläche/Dicke aufgetragen (rote Dreiecke). Dabei wurden die Ergebnisse für den ACNC aus CVD-Graphen und 6-Lagen TPT–CNM mit abgebildet (blaue Kästchen). Die Steigung liefert eine Dielektrizitätskonstante von $3,30 \pm 0,04$ für die ACNCs mit NC-Graphenelektroden und $2,51 \pm 0,12$ ACNCs mit Elektroden aus CVD-Graphen. Die höhere Dielektrizitätskonstante kann ein Indikator für einen geringeren Einfluss der „Dead-layer“ sein, die bei CVD-Graphenelektroden beobachtet wurden. Durch die Minimierung der PMMA Verunreinigungen zwischen den Elektroden und die gleichzeitige Zunahme der Kapazitätsdichte lässt sich die Verunreinigung durch das Transfermedium als eine mögliche Ursache für die „Dead-layer“ identifizieren. Trotzdem ist die gemessene Dielektrizitätskonstante immer noch deutlich geringer als die zuvor bestimmte $5,2 \pm 0,4$. Somit gibt es weitere Gründe für die Existenz der „Dead-layer“, wodurch weitere Untersuchungen und Optimierungen notwendig sind, um die maximale Kapazitätsdichte zu erhalten.

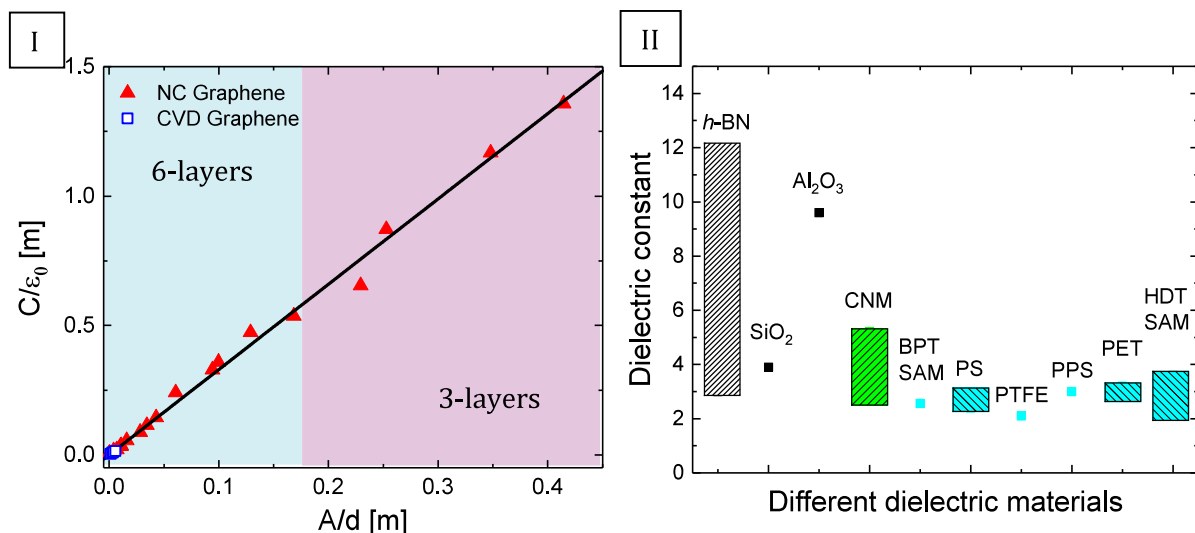


Abbildung 55: (I) Auftragung der Kapazität von 3-lagigen (Magenta Bereich) und 6-lagigen (Cyan Bereich) TPT–CNMs in Abhängigkeit zu der Fläche/Dicke des Dielektrikums. (II) Übersicht über die Dielektrizitätskonstante von Nanodielektrika.

In **Abbildung 55 II** sind die Dielektrizitätskonstanten von CNMs, bekannte anorganische Dielektrika (hBN, SiO_2 , Al_2O_3) und Polymere aufgetragen. CNMs weisen mit einer Dielektrizitätskonstante von $5,2 \pm 0,4$ deutlich bessere dielektrische Eigenschaften als organische Polymere auf. Es zeigt eine bessere Performance als SiO_2 , doch eine schlechtere als Al_2O_3 oder hBN, dessen Dielektrizitätskonstante aufgrund einer negativen Quantenkapazität mit abnehmender Dicke zunimmt.³¹⁶

Impedanzmessungen an aminoterminierten CNMs Dielektrika:

In einer weiteren Reihe wurden die TPT–CNM Dielektrika gegen ca. 20% dünnere NBPT–CNMs mit Aminoterminierung ausgetauscht. Sie formen dichte Filme und sind aufgrund ihrer Aminoterminierung funktionalisierbar. Das macht sie interessant als Dielektrikum, dessen dielektrische Eigenschaften durch das Ankoppeln von Molekülen eingestimmt werden kann. Für die Herstellung der Multischichten wurde das gleiche Herstellungsverfahren wie bei ACNCs aus NC-Graphen verwendet (siehe **Versuchsbeschreibung**). Es wurde ein Chip hergestellt und vermessen, auf dem sich vier Bereiche mit einer Schichtdicke von 3, 6, 9 und 12 Lagen NBPT–CNMs befindet. Im ersten Schritt wurden die hergestellten ACNCs auf ihre optische Unversehrtheit überprüft (**Abbildung 56 I**), danach wurden eine Reihe optisch intakte ACNCs auf

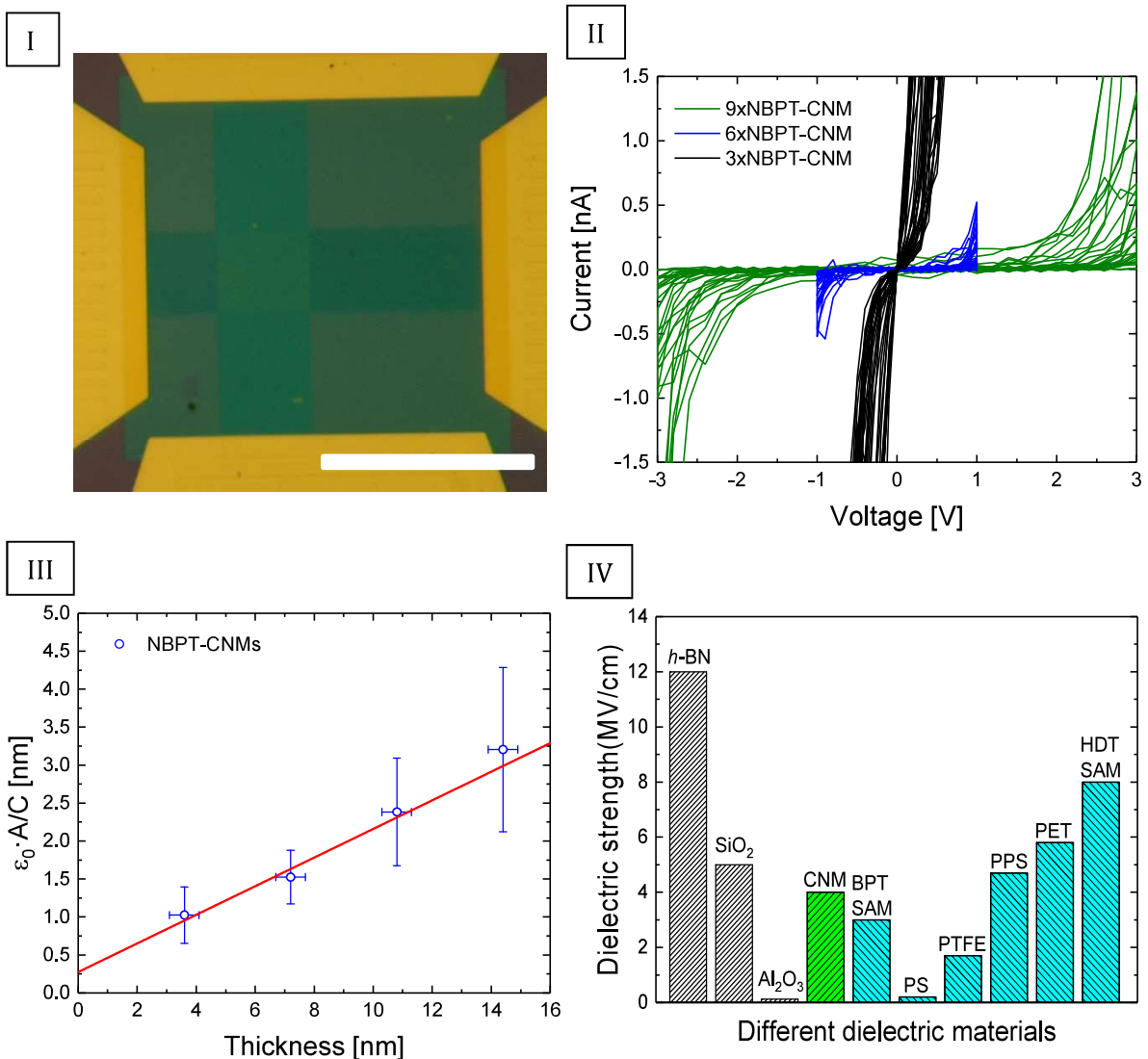


Abbildung 56: (I) Optische Aufnahme eines 9 lagigen ACNCs (9xNBPT-NC-ACNC, Skalenbreite 50 µm). (II) I-V Charakteristik für einzelne ACNC mit unterschiedlicher CNM-Dicke. Der Bereich, in dem kein Stromfluss detektiert wird, steigt mit zunehmender CNM-Schichtdicke an. (III) Auftragung der Kapazitätsdichte invers zur Dicke des Dielektrikums (NBPT–CNMs) zur Bestimmung der „Dead-layer“ Kapazität und der Dielektrizitätskonstante. (IV) Übersicht über die Durchschlagsfestigkeit von anorganischen und organischen Nanodielektrika.

ihre elektrischen Eigenschaften untersucht. In **Abbildung 56 II** sind die DC-Messungen für 3, 6 und 9 Lagen zusammengefasst. Der Bereich ohne Leckstrom vergrößert sich mit zunehmender Schichtdicke von 0 V und 0,7 V für 3 und 6 Lagen, auf ca. 2 V für 9 Lagen NBPT–CNMs ansteigt. Impedanzspektroskopie liefert Informationen über die Kapazität des ACNCs. In **Abbildung 56 III** ist die inverse Kapazitätsdichte in Abhängigkeit zu der Dicke des Dielektrikums aufgetragen. Der Offset im Schnittpunkt mit der Y-Achse ist ein Indikator für eine „Dead-layer“ Kapazität. In diesem Fall hat C_{DL} aber mit 0,25 nm und $31 \text{ m}^2/\text{F}$ bzw. $3,22 \text{ }\mu\text{F}/\text{cm}^2$ einen deutlich geringeren Einfluss als bei CVD-ACNCs. Die aus der Steigung ermittelte Dielektrizitätskonstante beträgt $5,3 \pm 0,6$ und ist somit vergleichbar mit dem ermittelten Wert von $5,2 \pm 0,4$ für TPT–CNMs. Das deckt sich mit den Ergebnissen, die mittels EGaln-Tunnelkontakten ermittelt wurden (siehe **Kapitel 2**). Dort wurden zwar deutlich geringere Dielektrizitätskonstanten ermittelt, es konnte aber kein Unterschied zwischen der Dielektrizitätskonstante von NBPT–, BPT– oder TPT–CNM beobachtet werden. Diese Ergebnisse unterstützen die bereits zuvor aufgestellte These, dass nämlich durch die Reduzierung von PMMA und NP Verunreinigungen, der Einfluss einer „Dead-layer“ minimiert werden kann.

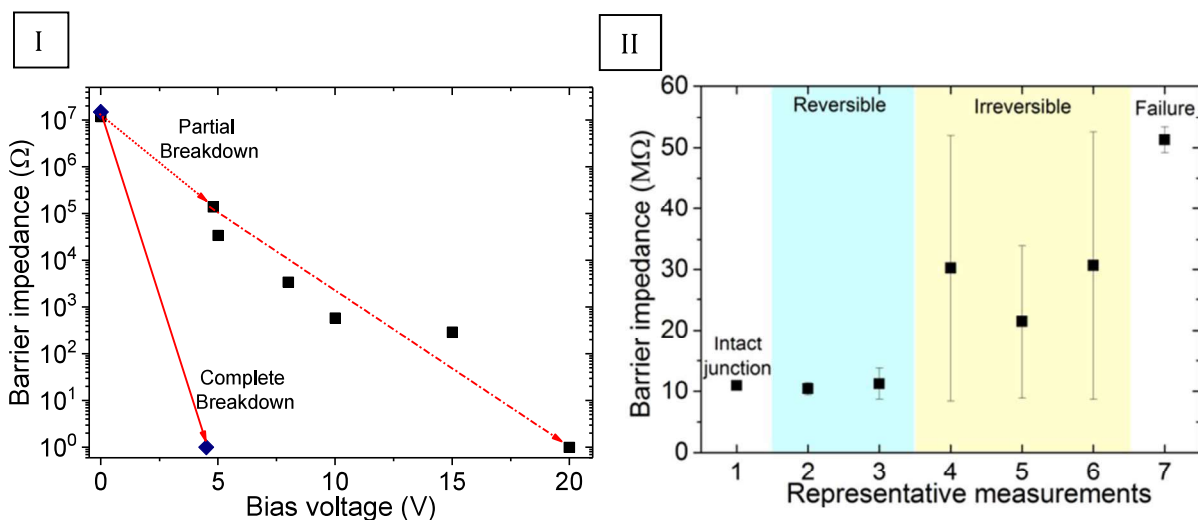


Abbildung 57: Bestimmung der Durchbruchsspannung für 6 lagige QPT-ACNCs mit CVD-Graphenelektroden. Dabei gibt es zwei unterschiedliche Durchbruchsspannungen. (I) Zum einen kann es zu einem spontanen und kompletten Durchschlag kommen und zum anderen besteht der Durchschlag aus mehreren Teildurchschlägen. (II) Des Weiteren kann es beim Anlegen einer erhöhten Spannung zu irreversiblen Schäden in der Graphenelektrode kommen. Bis 3 V ist der Kondensator noch stabil (1-3), ab 3,6 V kommt es zu irreversiblen Schäden und die Messungen werden instabil und für höhere Spannungen kommt es zur Zerstörung der Graphenelektroden.

Dielektrische Durchschlagsspannung und Zersetzung der Graphenelektroden:

Zur Bestimmung der Durchschlagsspannung von ACNCs (Übersicht in **Abbildung 56 IV**) wurde eine variable Gleichspannung zusätzlich zur Wechsellspannung, die für die Messung der Impedanz benötigt wird, angelegt. Der Scheitelwert der Wechsellspannung wurde auf 50 mV und die

Frequenz auf 100 kHz festgelegt. In **Abbildung 57 I** und **II** stellen drei selektive Messungen das Verhalten des sechs lagigen QPT-ACNCs (6xQPT-CVD-ACNCs) beim Anlegen einer erhöhten Spannung dar. (1) Der Kondensator bleibt bis zur Durchschlagspannung stabil, danach kommt es zu einem Kurzschluss und der gemessene Widerstand entspricht dem der Graphenelektroden. (2) Im zweiten Fall durchläuft der Kondensator mehrere partielle Durchschläge, die nicht direkt zum Kurzschluss führen, jedoch den Leckstrom stufenweise erhöhen. Dadurch wird die Durchschlagsspannung zu höheren Spannungen verschoben (hier 20 V). (3) Bei einer letzten Reihe von ACNCs kommt es durch das Anlegen einer Gleichspannung nicht zu einem Kurzschluss, sondern zu einem irreversiblen Zusammenbruch der Graphenelektrode. Durch das Erhöhen der Spannung wird das System erst instabil, bis die Graphenelektroden ihre Leitfähigkeit komplett verliert. Die ersten beiden Zustände wurden nur bei ACNCs mit CVD-Graphenelektroden beobachten. Eine Erklärung dafür sind die Präsenz von Kupfer- und Siliziumnanopartikeln und atomaren Kupferüberresten. Im zweiten Fall kommt es nur schrittweise zu Durchschlägen, da sich durch das Erhöhen der Spannung immer weitere Kupferfilamente formen, die zu einer Zunahme des Leckstroms führen.

Im ACNC aus NC-Graphene existieren, bedingt durch den Herstellungsprozess, keine metallischen Verunreinigungen. Dort wurde daher auch nur der dritte Fall, sprich der Zusammenbruch der Graphenelektrode, beobachtet. Die Umwandlung des Graphens wirkt sich nach Anlegen von ca. 10 V auch auf die optischen Eigenschaften aus. **Abbildung 58 I** zeigt eine optische Aufnahme eines intakten ACNC vor der Charakterisierung und **Abbildung 58 II** nach dem Anlegen einer erhöhten Gleichspannung. Man erkennt die Verfärbung des Graphens in direkter Umgebung des Kondensators. HIM Aufnahmen (**Abbildung 58 III**) zeigen die nicht mehr leitfähigen Bereiche der oberen und unteren Graphenstreifen. Die Goldelektroden wurden vor der Aufnahme des Bildes durch Heliumionenbeschuss aufgeladen, so verfärbten sich die Graphenelektroden dunkel. Eine Nahaufnahme widerlegt die Vermutung, dass durch das Anlegen der erhöhten Spannung Material aufgeplatzt ist (**Abbildung 58 IV**). Die Falten sind in der oberen Elektrode zu erkennen, die Kanten von den Graphenstreifen deuten darauf hin, dass sich das Graphen immer noch auf bzw. unter dem Dielektrikum befindet. Sollte es zum Delaminieren der einzelnen Schichten gekommen sein, würde das mit dem optischen Mikroskop eindeutig erkennbar sein. Punktuelle Vermessung des defekten ACNCs mit Raman-Spektroskopie deuten darauf hin, dass die nanokristallinen Graphenphasen im defekten Graphenbereiche durch die hohe Feldstärke zerstört wurden (**Abbildung 58 V**). Das erklärt die abrupte Abnahme der Leitfähigkeit. Da dieses Verhalten für CVD- und NC-Graphenelektroden beobachtet wurde, scheint es sich um ein universales Problem von Graphen zu handeln. Die Durchschlagsspannung definiert die Spannung, bei der es zu einem Durchschlag der Isolationsschicht kommt. Der ermittelte Wert für CNMs liegt bei ca. 4 MV/cm. Das stimmt mit den Messwerten von Hg-BPT-SAM/BPT-SAM-Ag

Tunnelkontakten überein, die Werte um 3 MV/cm liefern. (**Abbildung 56 IV**). Dieser Wert ist deutlich höher als der von Al_2O_3 und liegt nahe bei SiO_2 . Im Vergleich zu dem anorganischen 2D

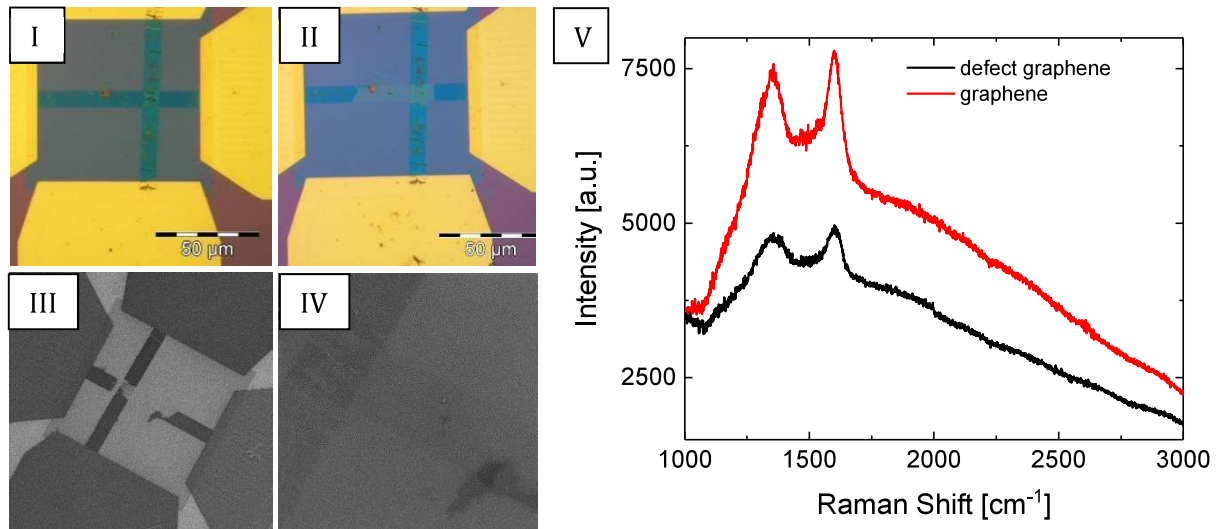


Abbildung 58: (I) Mikroskopaufnahme eines intakten ACNCs. (II) Mikroskopaufnahme nachdem die Graphenelektrode defekt wurde. (III) HIM Aufnahme des defekten ACNCs. (IV) Vergrößerung des ACNCs. (V) Raman-Spektroskopie an den intakten und defekten Graphenbereichen.

Material hBN ist die Durchschlagsfestigkeit von CNMs mit 4 MV/cm nur ein Drittel von den durch CP-AFM ermittelten 12 MV/cm.³²⁶ Durchschlagmessungen mit EGaIn Tunnelkontakten an Monolagen CNMs lassen für Multilagen CNMs deutlich höhere Werte erwarten (siehe **Kapitel 2**). Mögliche Erklärungen für die Abweichung könnten die Präsenz der stabilisierenden Galliumoxidschicht, Wasser in den Grenzschichten oder topographische Fehlstellen der Graphenelektroden liefern. Die bereits erwähnten metallischen Nanopartikel sorgen für eine Zersetzung der dielektrischen Eigenschaften. Generell kann aber nicht von einem linearen Anstieg der Durchschlagsspannung mit steigender Schichtdicke ausgegangen werden. Das führt dazu, dass ein N-fach gestapeltes System zwar höhere Spannungen standhalten kann, jedoch keine N-fache höhere Durchschlagsspannung besitzt, als ein 1-fach gestapeltes System.

5.4. Zusammenfassung/Schlussfolgerung

In diesem Abschnitt der Arbeit konnte die Herstellung eines Kondensators aus Kohlenstoffelektroden und -dielektrikum mithilfe von Elektronenstrahlithografie nachgewiesen werden. Es konnte gezeigt werden, dass NC-Graphenelektroden geeignet sind, um einen sanften elektrischen Kontakt zu CNMs herzustellen, wobei zusätzlich großflächigere Kondensatoren realisiert werden konnten als mit CVD-Graphenelektroden. Die Beschreibung frequenzabhängiger Impedanzspektren mit äquivalenten Ersatzschaltbild liefert eine lineare Abhängigkeit der Kapazität von der Kondensatorfläche. Die ermittelte Dielektrizitätskonstante für TPT-CNMs beträgt $3,30 \pm 0,4$, bei Berücksichtigung der „Dead-layer“ $5,2 \pm 0,4$. Ähnlich große Werte liefern Messungen an Kondensatoren mit NBPT-CNMs Dielektrikum. Die Durchschlagsfestigkeit steigt bei mehrschichtigen Kondensatoren bis auf 4 MV/cm an. Die vermessenen Kondensatoren können in zwei Gruppen eingeteilt werden. Kondensatoren mit hohen Leckströmen und nichtlineare, spannungsabhängige Kapazitäten und Kondensatoren, die bis mehrere Volt (maximal 2.5 V für 9xNBPT-NC-ACNCs) keinen messbaren Leckstrom aufweisen. Es konnten zwei Durchschlagprozesse identifiziert und der Ursprung der Zersetzung der Graphenelektrode aufgefunden gemacht werden. Diese Ergebnisse bilden einen Ansatz der Vielfalt aus der Kombination von zweidimensionalen Materialien in der Molekularelektronik.

6. Zusammenfassung

Diese Arbeit hat sich mit den elektrischen und dielektrischen Eigenschaften von aromatischen CNMs beschäftigt, um eine mögliche Anwendung in ACNCs zu verifizieren.

Im ersten Teil wurde der Einfluss von niederenergetischer Elektronen auf die elektrischen Eigenschaften von OPT-SAMs mittels Gleichstrommessungen untersucht. Dabei konnte nach dem Bestrahlen ein Anstieg des Tunnelwiderstands gemessen werden. Diese Zunahme hat seinen Ursprung in der Modifizierung der Grenzschicht zwischen der organischen Schicht und der Bodenelektrode.

Die Ergebnisse aus dem ersten Teil konnten im zweiten Teil mit Impedanzspektroskopie-Messungen reproduziert werden. Die neue Grenzschicht wirkt sich auch auf die gemessene Kapazität aus. Nach dem Bestrahlen nimmt die Kapazitätsdichte, aufgrund des Auftretens einer Dead-layer Kapazität zwischen dem Dielektrikum und der Elektrode, ab. Extrahiert man diese Kapazität so erhält man eine Dielektrizitätskonstante, die annähernd so groß ist wie die von OPT-SAMs.

Um den Einfluss der Bestrahlung auf die Schichtdicke und die lokale Leitfähigkeit von CNMs zu bestimmen wurden im dritten Teil Tunnelkontakte mit einem CP-AFM hergestellt und vermessen. Der Anstieg des Tunnelwiderstands konnte mit dieser Methode beobachtet werden. Ein Anstieg der Dicke konnte nicht verifiziert werden. Dafür konnten lokale Strommessungen zeigen, dass nicht vernetzte Stellen in der CNM zu erhöhten Strömen führen.

Der vierte Abschnitt beschäftigt sich mit der Auswirkung von Elektronenstrahlung auf die Austrittsarbeit von aromatischen Molekülen auf Au(111). Dafür wurden KPFM-Messungen an OPT-SAMS und Biphenylthiolen mit unterschiedlichen Endgruppen durchgeführt. Das Bestrahlen mit Elektronen sorgt bei allen Systemen, bis auf CBPT-SAMs, für einen Anstieg der Austrittsarbeit. Eine Erklärung für die Zunahme der Austrittsarbeit ist die Modifizierung des Bindungsdipols und der Verlust des Moleküldipols. CBPT-SAMs auf Au(111) steigern die effektive Austrittsarbeit, aufgrund eines in die Goldfläche zeigendes Dipols in der Cyanogruppe. Durch das Bestrahlen nimmt das Dipol ab und die Austrittsarbeit nähert sich der ursprünglichen Austrittsarbeit des Goldes an.

Im letzten Abschnitt werden Ergebnisse zu ACNCs mit unterschiedlich dicken CNM-Dielektrika und zwei verschiedenen Graphensorten vorgestellt. Für die Beschreibung der Impedanz wurde ein Ersatzschaltbild aus einem Serienwiderstand und einen dissipativen Kondensator verwendet. Dickenabhängige Messungen offenbaren wieder das Auftauchen einer Dead-layer Kapazität. Dieser Effekt kann durch die Minimierung von metallischen Nanopartikeln und PMMA-Verunreinigungen minimiert werden.

7. Anhang

1. XPS an QPT-SAM und -CNM

Zur Überprüfung der Qualität von QPT-SAMs und -CNMs wurde XPS an frischhergestellten Proben durchgeführt (Herstellingsprotokoll siehe **Kapitel 1**). Das Vernetzen der SAMs wurde direkt nach der Untersuchung mit XPS in der gleichen Anlage ($p \approx 10^{-9}$ mbar) ausgeführt. Im S2p Signal lässt sich eindeutig ein Schwefel-Duplett (162,10 eV und 163,3 eV) identifizieren. Nach dem Vernetzen erscheint ein weiteres Duplett mit geringerer Intensität bei höheren Energien (163,4 eV und 164,6 eV, **Abbildung 59 I**). Das ist ein typisches Merkmal für vernetzte aromatische SAMs.³⁷ Durch das Vernetzen werden S-Au Bindungen gebrochen und es entstehen organische Sulfide (R-S-R) oder goldstabilisierte Dithiole (R-S-S-R). Trotz Herstellung unter Stickstoffatmosphäre und Verwendung von getrocknetem DMF kann ein geringes O1s-Signal um ca. 532 eV detektiert werden (**Abbildung 59 II**). Das ist üblich bei einer Nassphasen-Präparation. Nach dem Bestrahlen nimmt das Signal ab, zusätzlich nimmt die Dicke und das Kohlenstoffsignal nach dem Vernetzen ab (**Abbildung 59 III**).

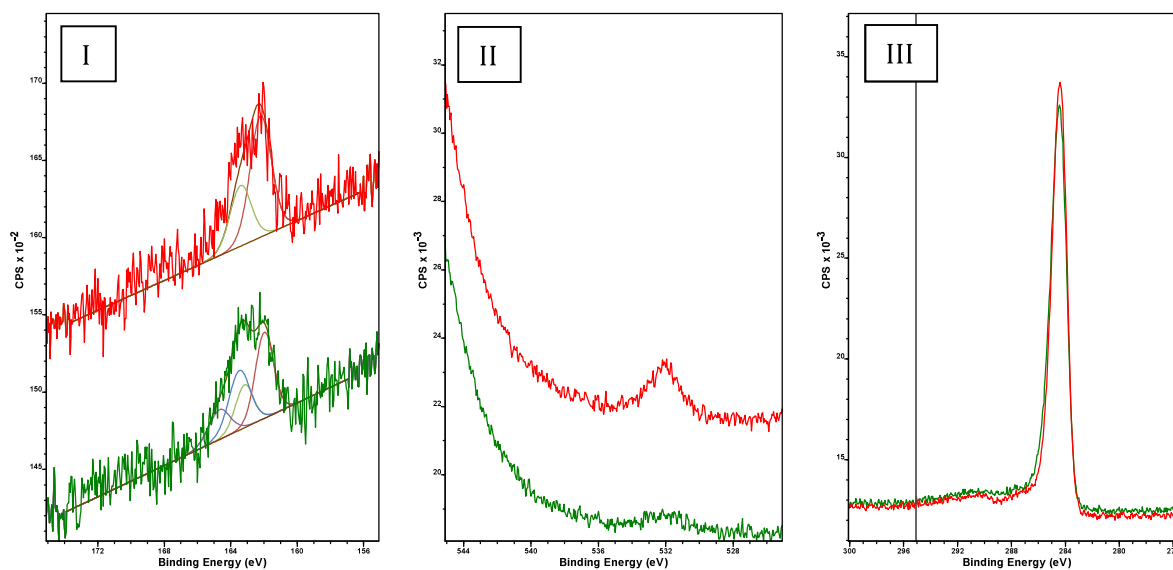


Abbildung 59: XPS-Spektren der unterschiedlichen Elemente: (I) S2p (II) O1s und (III) C1s von QPT-SAM (rote Linie) und QPT-CNM (grüne Linie).

2. Gleichrichtungsverhältnis aller Tunnelkontaktmessungen

Zur Bestimmung des Gleichrichtungsverhältnisses (RR) der jeweiligen Systeme, wurden die RR-Werte für alle Messungen bestimmt und in einem Histogramm aufgetragen. Mit Hilfe einer Gauß-Verteilung wurden der Erwartungswert und die Standardabweichung bestimmt.

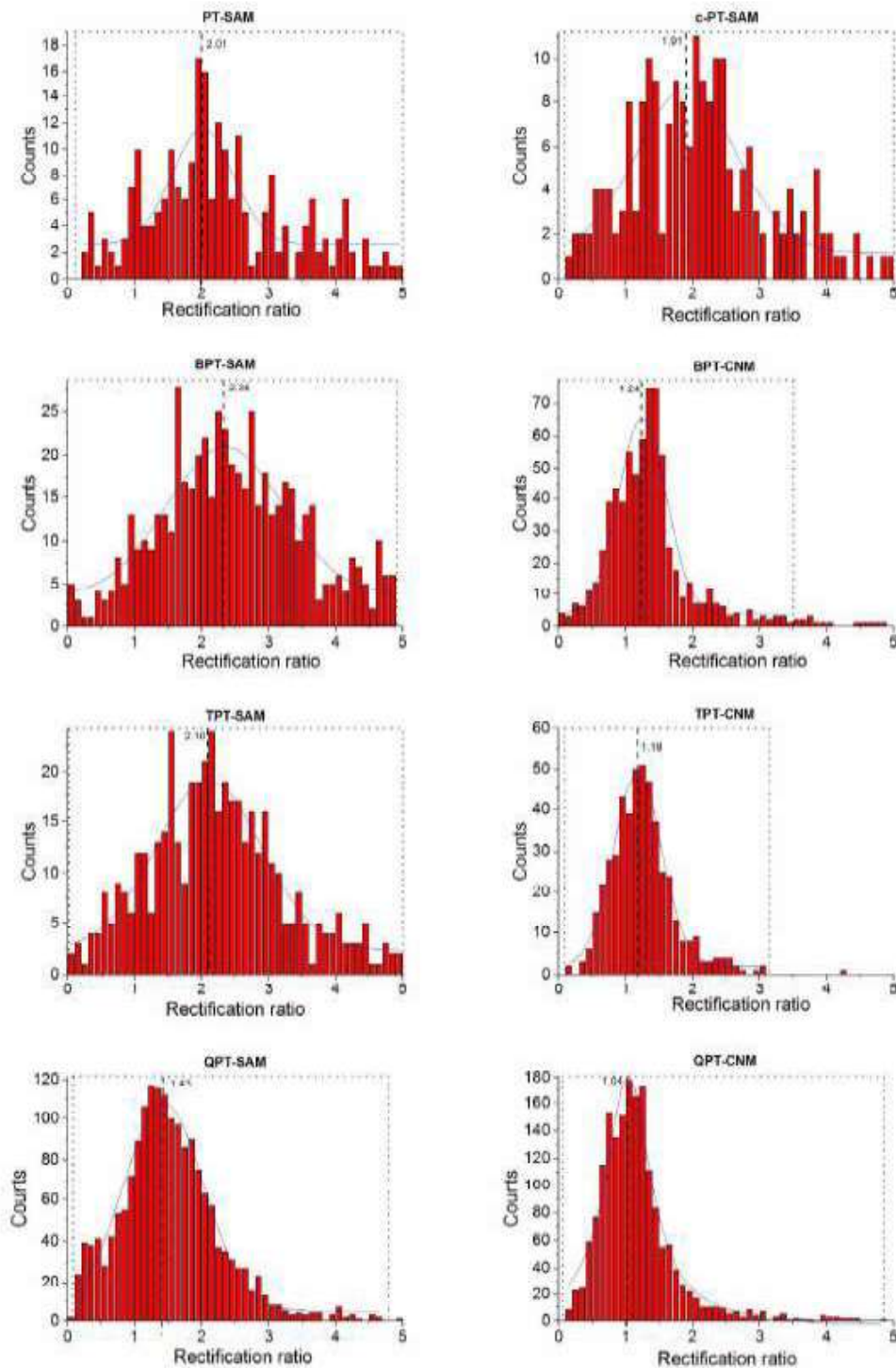


Abbildung 60: Übersicht über das RR-Verhältnis aller SAM- und CNM-Tunnelkontakte.

3. Kalibrationsmessungen an HOPG

Zur Bestimmung des Widerstands und der Fowler-Nordheim Charakteristik von Galliumoxid (Ga_2O_3) wurden EGaIn-Spitzen hergestellt, mit gereinigtem (exfoliertem) HOPG in Kontakt gebracht und die Strom-Spannungs-Kennlinie vermessen. Das Verhalten der Strom-Spannungs-Kennlinie über einen Messbereich von ± 1 V ist linear (**Abbildung 61 I**). Variiert man die Kontaktfläche und trägt den gemessenen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit der inversen Kontaktfläche auf, so erhält man aus der Steigung einen spezifischen Widerstand von $1,98 - 2,32 \text{ m}\Omega\text{cm}^2$ und einen zusätzlichen flächenunabhängigen Kontaktwiderstand von $20,07 - 20,67 \Omega$ (**Abbildung 61 I**). Dieser Wert stimmt mit dem von Simeone et al. veröffentlichten Wert überein.¹²⁷ In der Fowler-Nordheim-Darstellung kann im Messbereich von ± 1 V kein charakteristisches Minimum detektiert werden.

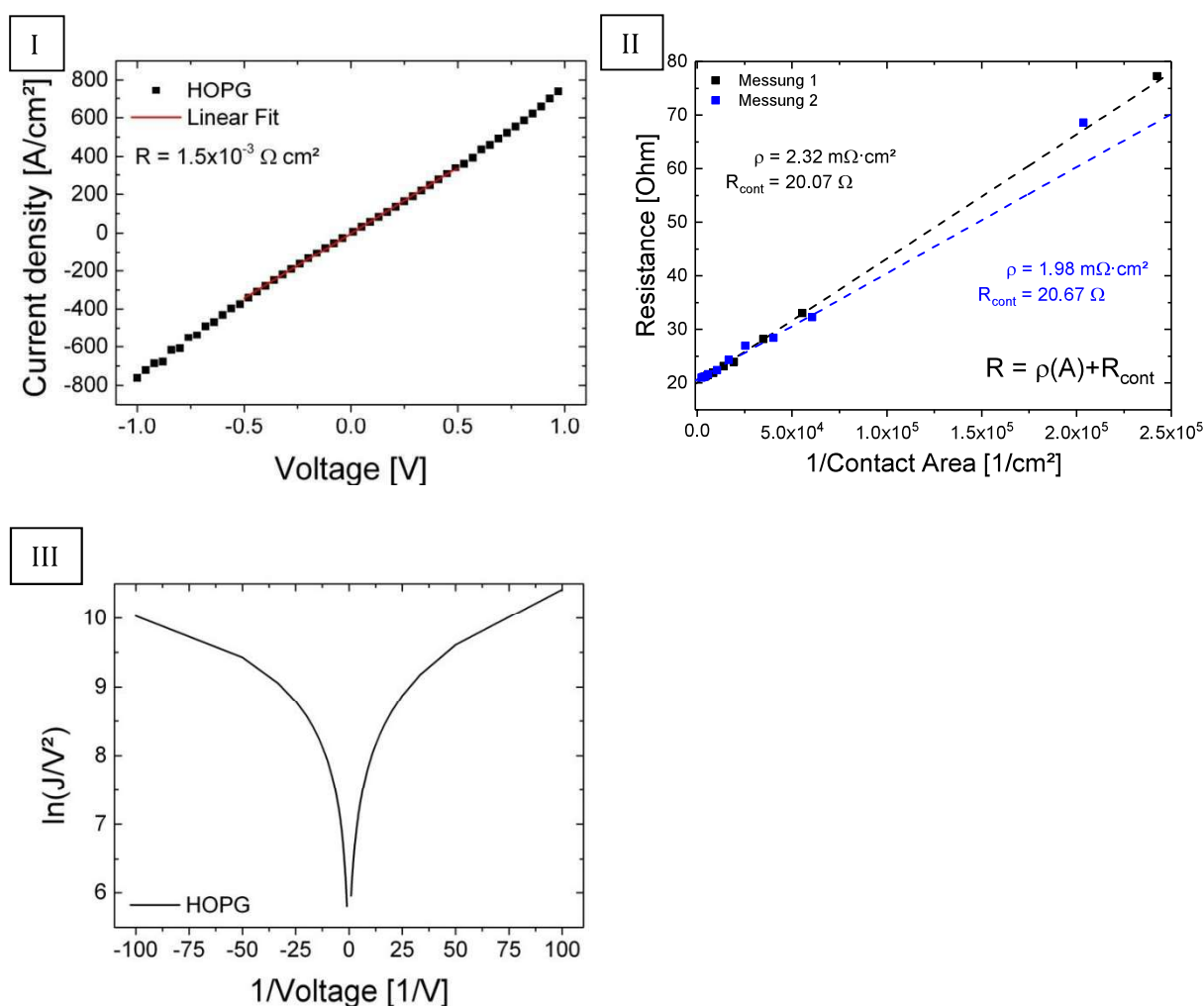


Abbildung 61: (I) I-V Charakteristik eines HOPG//Ga₂O₃/EGaIn Kontakts. (II) Flächenabhängige Widerstandsmessungen. (III) F-N-Diagramm eines HOPG//Ga₂O₃/EGaIn für einen Messbereich von ± 1 V.

4. Kalibrationsmessungen an Alkanthiolen und großflächigen TPT–CNMs

Da EGaIn-Spitzen eine Oberflächenrauheit aufweisen und somit nicht die gesamte Spitze im elektrischen Kontakt ist, wurden drei Sorten von Kalibrationsmessungen durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die Kalibrationsmessungen an Alkanthiolen und TPT–CNM mit großflächigen EGaIn-Tropfen, die keine Falten aufweisen, vorgestellt. Im ersten Teil wurden Alkanthiole ($n_c = 10, 12, 14, 15, 18$) auf Au/Glimmer hergestellt und mit EGaIn-Tunnelkontakten vermessen. Dafür wurden Impedanzmessungen durchgeführt. Aus denen kann dann unter Anwendung eines Ersatzschaltbildes (siehe **Kapitel 2**) den Tunnelstrom (**Abbildung 62 I**) und die Kapazität (**Abbildung 62 II**) ermitteln. Alle Widerstände der verwendeten Tunnelkontakte liegen auf einer Geraden, die mit einer Abklingkonstante von $0,75 \pm 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ und einem Kontaktwiderstand von $\log(R_0/\Omega\text{cm}^2) = -5,63$ beschrieben wird. Die Abklingkonstante stimmt mit den bekannten Literaturwerten für Alkanthiolen ($0,73 - 1,10 \text{ \AA}^{-1}$) überein. Eine Auftragung der inversen Kapazitätsdichte in Abhängigkeit von der Moleküllänge liefert basierend auf der Steigung der Geraden eine Dielektrizitätskonstante von $1,67 \pm 0,15$. Dieser Wert liegt mit einer Abweichung von ca. 26% deutlich unterhalb den niedrigsten veröffentlichten Wertes (2,1 - 2,7).^{171,184,221,224,229,230}

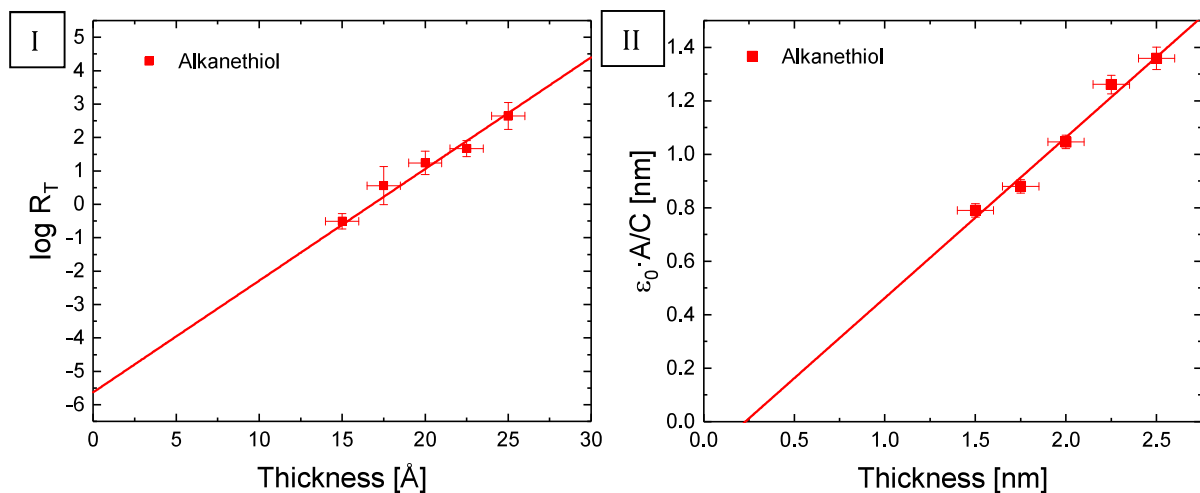


Abbildung 62: (I) Auftragung des Tunnelwiderstands in Abhängigkeit der Moleküllänge in einer halblogarithmischen Abbildung. Die Steigung der Geraden beschreibt die Abklingkonstante und der Schnittpunkt mit der Y-Achse den Logarithmus des Kontaktwiderstands. (II) Auftragung von A/C in Abhängigkeit von der Moleküllänge. Aus dem Inversen der Steigung erhält man eine Dielektrizitätskonstante von $1,67 \pm 0,15$ und eine vernachlässigbar kleine Dead-layer von $-(1,38 \pm 1,03) \cdot 10^{-10} \text{ F/cm}^2$.

Zusätzlich wurden großflächige Tunnelkontakte aus EGaIn-Tropfenelektroden an TPT–CNMs durchgeführt. Bei dieser Art von Elektroden entstehen keine Falten während der Herstellung. Somit sind sie deutlich flacher als EGaIn-Spitzen (siehe **Abbildung 63 I bis III**). Dabei wurde auf das Formen einer Spitze verzichtet und ein EGaIn-Tropfen in Kontakt mit der CNM gebracht. Das ist aufgrund der höheren mechanischen Stabilität nur für CNMs und nicht für SAMs möglich. Die

Messungen liefern eine Kapazitätsdichte von $1,47 \pm 0,15 \text{ F/cm}^2$, was im Vergleich zu den gemessenen $1,17 \pm 0,01 \text{ F/cm}^2$ für EGaIn-Spitzen ca. 21% größer ist. Somit muss die effektive Kontaktfläche für EGaIn-Tunnelkontakte um 21 - 26% nach unten korrigiert werden.

5. Optische Kalibrationsmessungen zur Bestimmung der Kontaktfläche

In einer weiteren Kalibrationsreihe von EGaIn-Spitzen wurde die Struktur eines EGaIn-Tunnelkontaktes mit Hilfe eines inversen Lichtmikroskops durch einen Glas-Objektträger untersucht (**Abbildung 63 I und II**). Die Oberfläche der EGaIn-Spitze besteht aus helle und dunkle Bereiche. Die dunklen Ringe bilden sich während des Spitzenziehens und sind Falten. Der zentrale dunkle Fleck ist ein Whisker, der häufig während der Spitzenbildung entsteht. Misst man die Fläche der hellen und dunklen Bereiche (ImageJ Fiji, Threshold Color), so kommt man zu einem Faltenanteil von 18-20%. Nimmt man an, dass diese Bereiche keinen Kontakt zur Molekülschicht oder elektrisch isolierend sind, dann müsste nur ein Fünftel des optischen Kontakts berücksichtigt werden. Das stimmt mit den übrigen Kalibrationsmessungen und den Beobachtungen in anderen Arbeiten überein.¹⁴⁸ Simeone et al. berichteten von einer Abweichung von ca. 12%.¹²⁷ **Abbildung 63 III und IV** zeigen die Bildung eines großflächigen EGaIn-Tunnelkontakts mit einem EGaIn-Tropfen. Dieses Verfahren wurde auch für die Kalibrationsmessungen in **Anhang 5** verwendet.

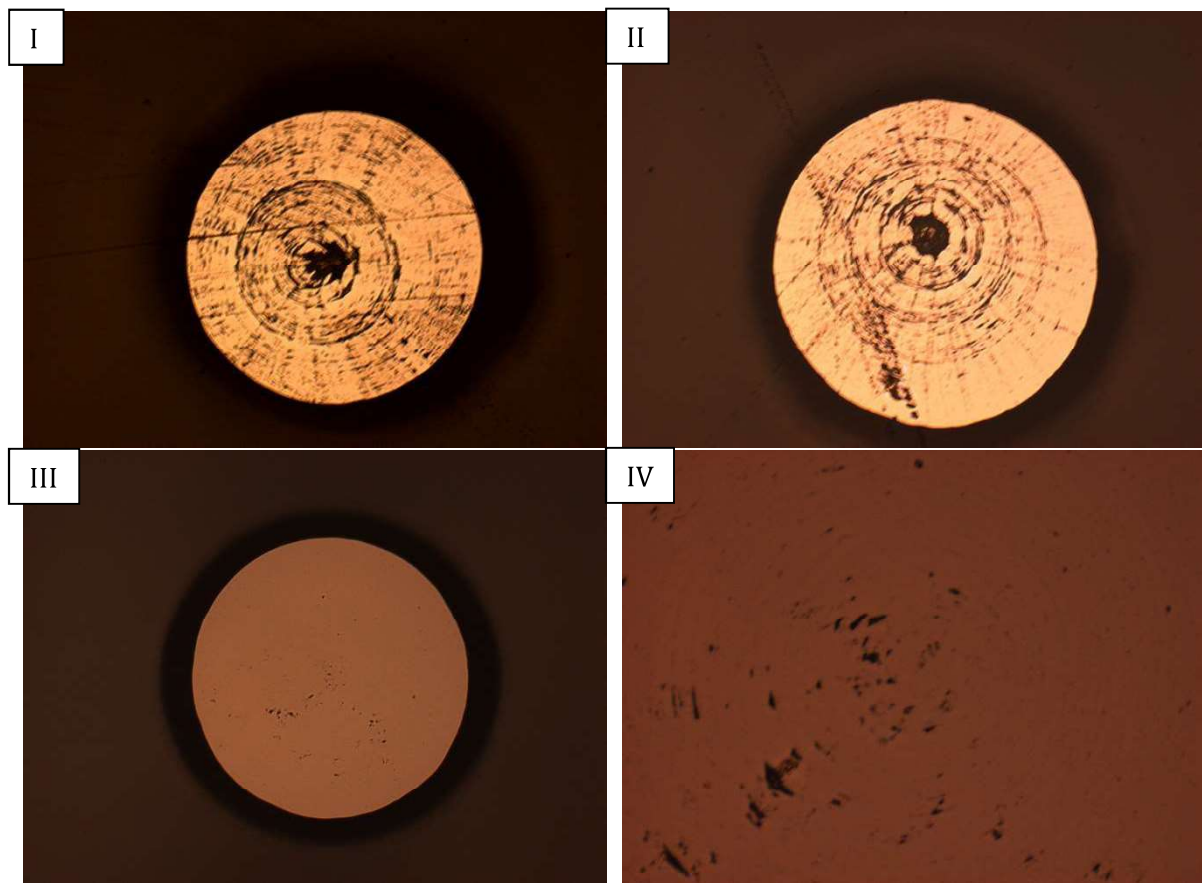


Abbildung 63: (I u. II) Inverse Lichtmikroskopieaufnahmen von einem Kontakt bestehend aus einer EGaIn-Spitze und einem transparenten Glas-Objektträger (Field-of-view). (III) Hier wurde anstelle einer EGaIn-Spitze ein Tropfen verwendet, der einen deutlich glatteren Kontakt formt (Field-of-view). (IV) Zoom-In eines großflächigen Kontakts. Dies Spitze wurde vor der Aufnahme bereits für mehrere Kontakte verwendet. Dadurch haben sich Ringfalten gebildet (Field-of-view).

Die dunklen Bereiche stammen von Verunreinigungen auf dem Objektträger. Um einen geringeren Einfluss von Falten oder Whisker zu bekommen, sollte für mechanisch stabile

Tunnelkontakte lieber zu den EGaIn-Tropfen gewechselt werden. Werden mit einem Tropfen mehrere Kontakte geformt, so entstehen nach jedem Kontakt immer neue Falten (siehe Ringe in der Vergrößerung **Abbildung 63 IV**). Daher wurden EGaIn-Spitzen in Dielektrizitätsmessungen nur einmal verwendet.

6. Überblick aller Durchbruchsspannungen von TPT-SAM und -CNM

Überblick aller Durchschlagsspannungsmessungen. Dafür wurden EGaIn-Tunnelkontakte hergestellt und zusätzlich zur Wechselspannung mit fester Frequenz eine Gleichspannung angelegt. Diese wurde dann solange erhöht, bis ein irreversibler elektrischer Durchschlag detektiert wurde. In **Abbildung 64 I** und **II** sind alle Messungen der Phase und des Scheinwiderstands für TPT-SAM und -CNM zusammengefasst. Die Ermittlung aller BDVs ergibt im Mittel eine Durchschlagsspannung von $2,71 \pm 0,24$ V für SAMs und $2,47 \pm 0,27$ V für CNMs.

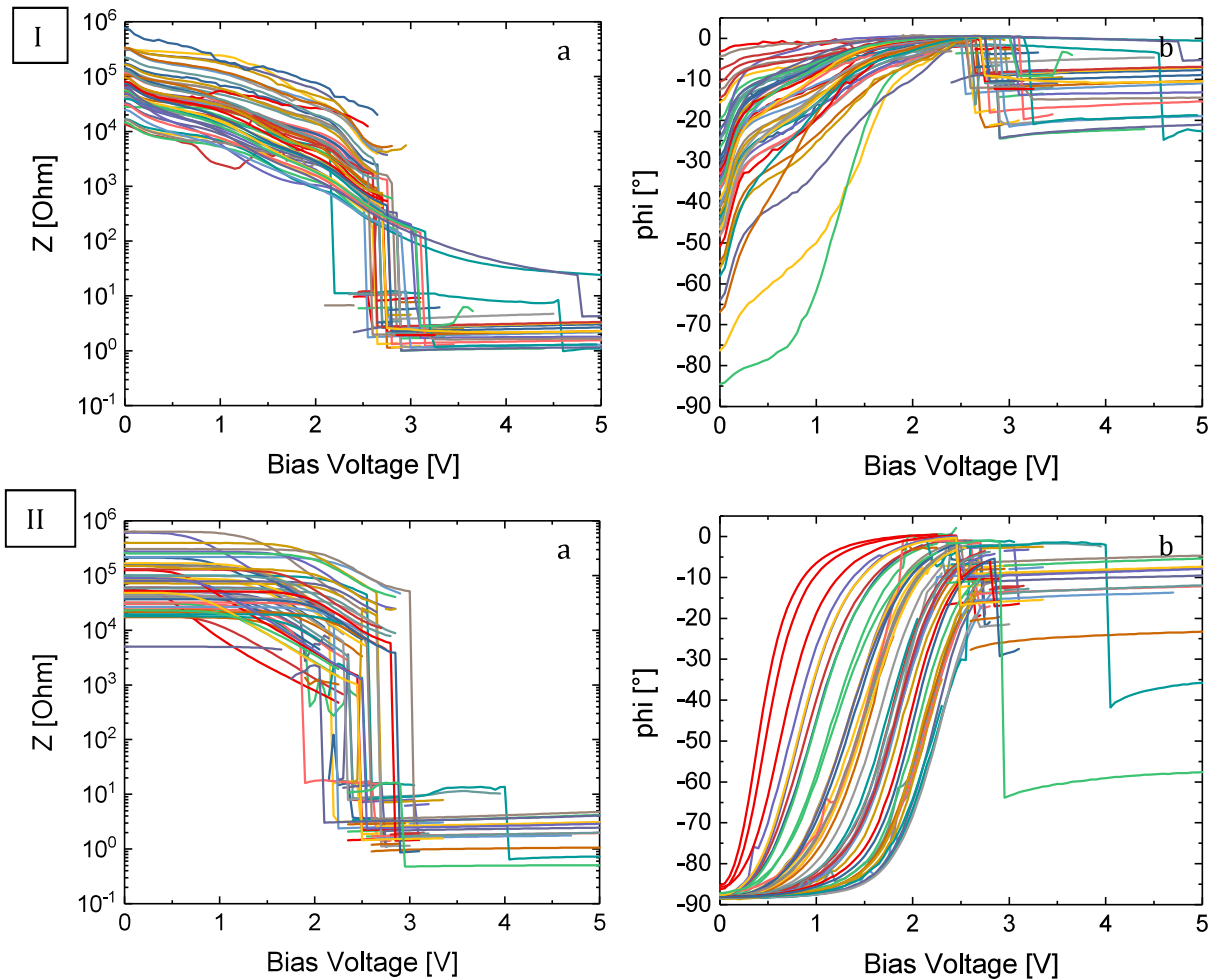


Abbildung 64: Übersicht aller Durchschlagsspannungsmessungen an (I) TPT-SAM und (II) -CNM. Dabei wurde a. der Scheinwiderstand und b. die Phasenverschiebung in Abhängigkeit von der angelegten Gleichspannung aufgetragen.

7. Statistische Auswertung aller Übergangsspannungen von NBPT-SAM und -CNM auf Au/Glimmer und Au/Si

Überblick über alle gemessenen I - V Kurven und jeweils 20 Messungen an Tunnelkontakten in der F-N-Darstellung.

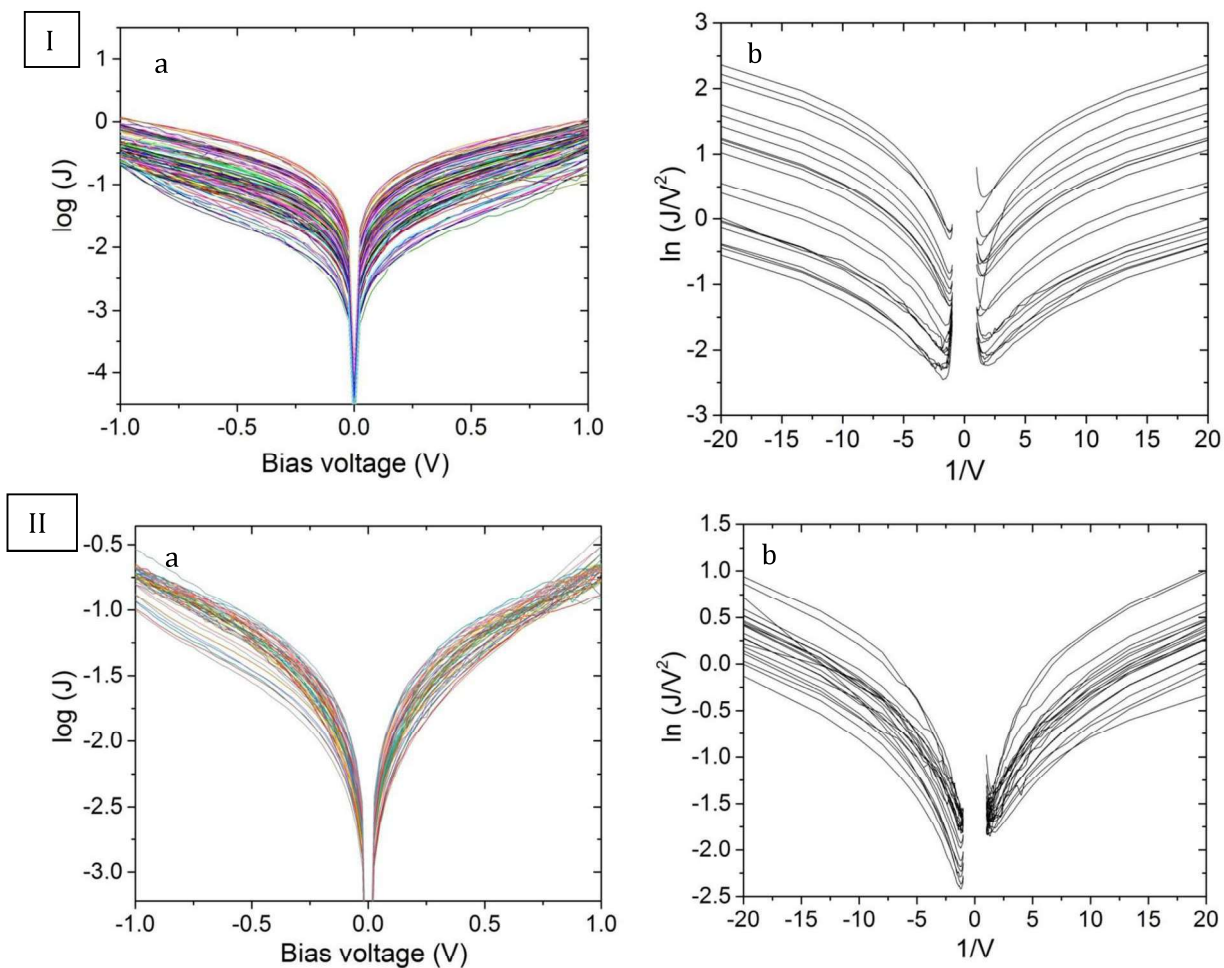


Abbildung 65: (I) a. J - V Kurven von unbehandelten NBPT-SAM auf Au(111)/Glimmer. b. Fowler-Nordheim Darstellung von 20 Molekül-Tunnelkontakten. (II) a. J - V Kurven von unbehandelten NBPT-SAM auf Au(111)/Si. b. Fowler-Nordheim Darstellung von 20 Molekül-Tunnelkontakten.

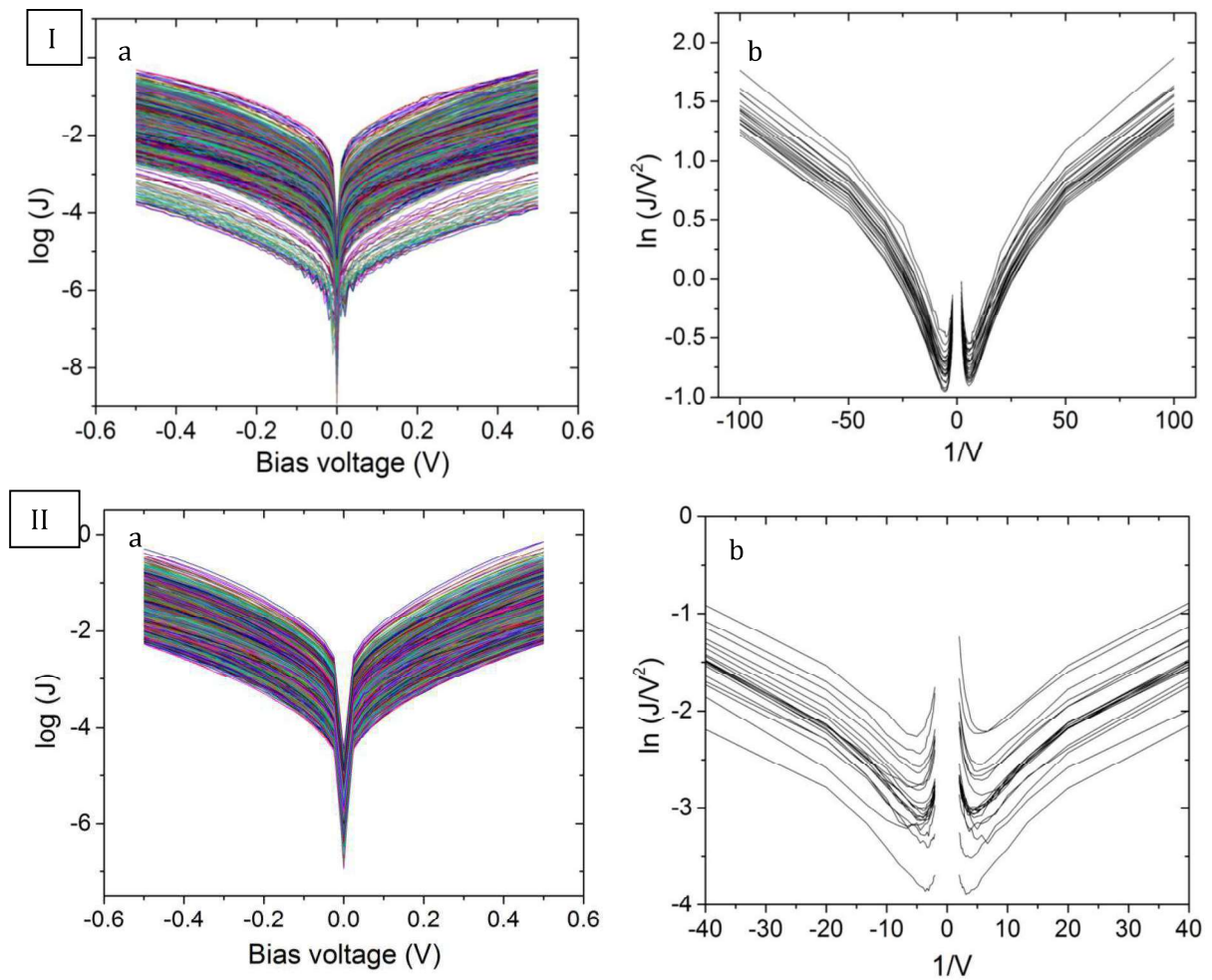


Abbildung 66: (I) a. J-V Kurven von NBPT-CNM auf Au(111)/Glimmer. b. Fowler-Nordheim Darstellung von 20 Molekül-Tunnelkontakten. (II) a. J-V Kurven von unbehandelten NBPT-CNM auf Au(111)/Si. b. Fowler-Nordheim Darstellung von 20 Molekül-Tunnelkontakten.

8. Bestimmung des „Bearing Volumes“ von Au/Glimmer und Au/Si

Das „Bearing Volume“ BV (Einheit in nm^3) ist ein Maß für die Rauheit der Oberfläche. Oberflächen mit großer Rauheit und vielen Bereichen, die nicht in Kontakt mit einer Topoelektrode kommen, haben einen hohen BV -Wert.³²⁷ Das Bearing Volume setzt sich zusammen aus der RMS -Rauheit (über eine Fläche von $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ bestimmt), der Korngröße A_{gr} (aus der sich die Fläche der Korngrenzen $A_{gb} = \pi(R_{gr} + d_{gb})^2 - \pi(R_{gr})^2$ ermitteln lässt mit dem Kornradius R_{gr} und den Durchmesser der Korngrenzen d_{gb}) und der Anzahl der Körner N_{gr} .²⁶⁵ Daher fasst es alle relevanten topographischen Eigenschaften in einem Wert zusammen. Es verhält sich wie folgt:

$$BV = N_{gr} A_{gb} RMS \quad 7-1$$

Eine weitere Möglichkeit die Fläche der Korngrenzen zu bestimmen bietet die Software Gwyddion. Dort kann mit Hilfe der Treshold-Funktion der tiefer liegende Bereich der Korngrenzen ausgewählt und die anteilige Fläche bestimmt werden. Man erhält somit für jede Probe zwei BV -Werte. Für Au/Glimmer liegt der BV -Wert, der mit Gwyddion Software ermittelt wurden bei $(1,47 \pm 0,95) \cdot 10^4 \text{ nm}^3$, und $(1,97 \pm 0,03) \cdot 10^4 \text{ nm}^3$ für die berechneten Werte. Diese Werte sind geringer als die niedrigsten veröffentlichten BV -Werte von Yuan et al.²⁶⁵ Die Werte von Au/Si liegen bei $(0,87 \pm 0,06) \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ und $(1,82 \pm 0,40) \cdot 10^6 \text{ nm}^3$ und sind deutlich höher als die Au/Glimmer Probe. Gleichzeitig stimmen sie mit den BV -Werten bei raue Proben mit vielen Korngrenzen überein ($2 - 20 \cdot 10^6 \text{ nm}^3$). Man würde somit für SAMs auf Au/Si einen höheren Tunnelstrom und eine niedrigere Abklingkonstante erwarten.

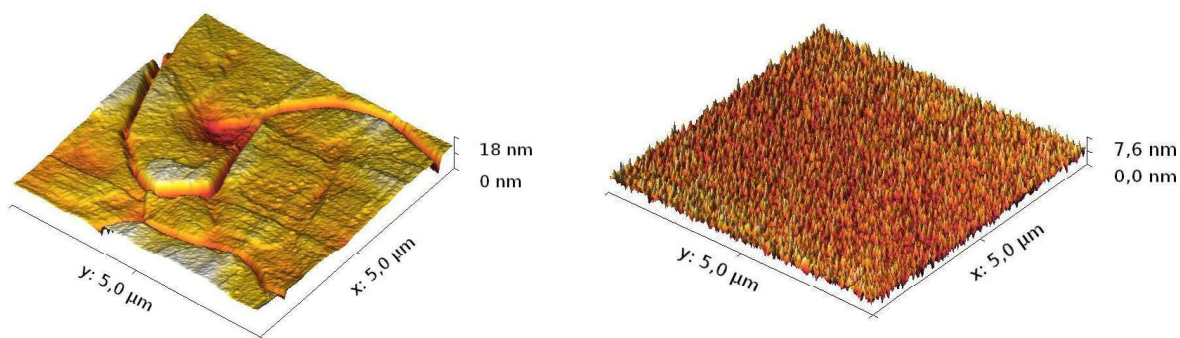


Abbildung 67: 3D Darstellung der Oberfläche von (I) Au/Glimmer und (II) Au/Si, die mit AFM aufgenommen wurde. Während das Au auf Glimmer flache Terrassen bildet, die größer als $25 \mu\text{m}^2$ werden können, wächst die Goldschicht auf dem Silizium in Form von Körnern mit einem typischen Durchmesser von ca. 100 nm .

9. Kalibrationsmessungen an Au(111) mit KPFM

Für die Bestimmung der absoluten Austrittsarbeit der SAMs wurde vor und nach jeder CPD-Messung eine Kalibrationsmessung an einer reinen Au(111)/Glimmer Referenzprobe durchgeführt. Hier werden zwei Beispielmessungen gezeigt. Aus den flachen Bereich wurde dann im nächsten Schritt die CPD ermittelt, die dann für die Kalibration der Pt/Ir-Spitze verwendet wurde. Somit kann jede Änderung der Spitze während der Messungen sichergestellt werden.

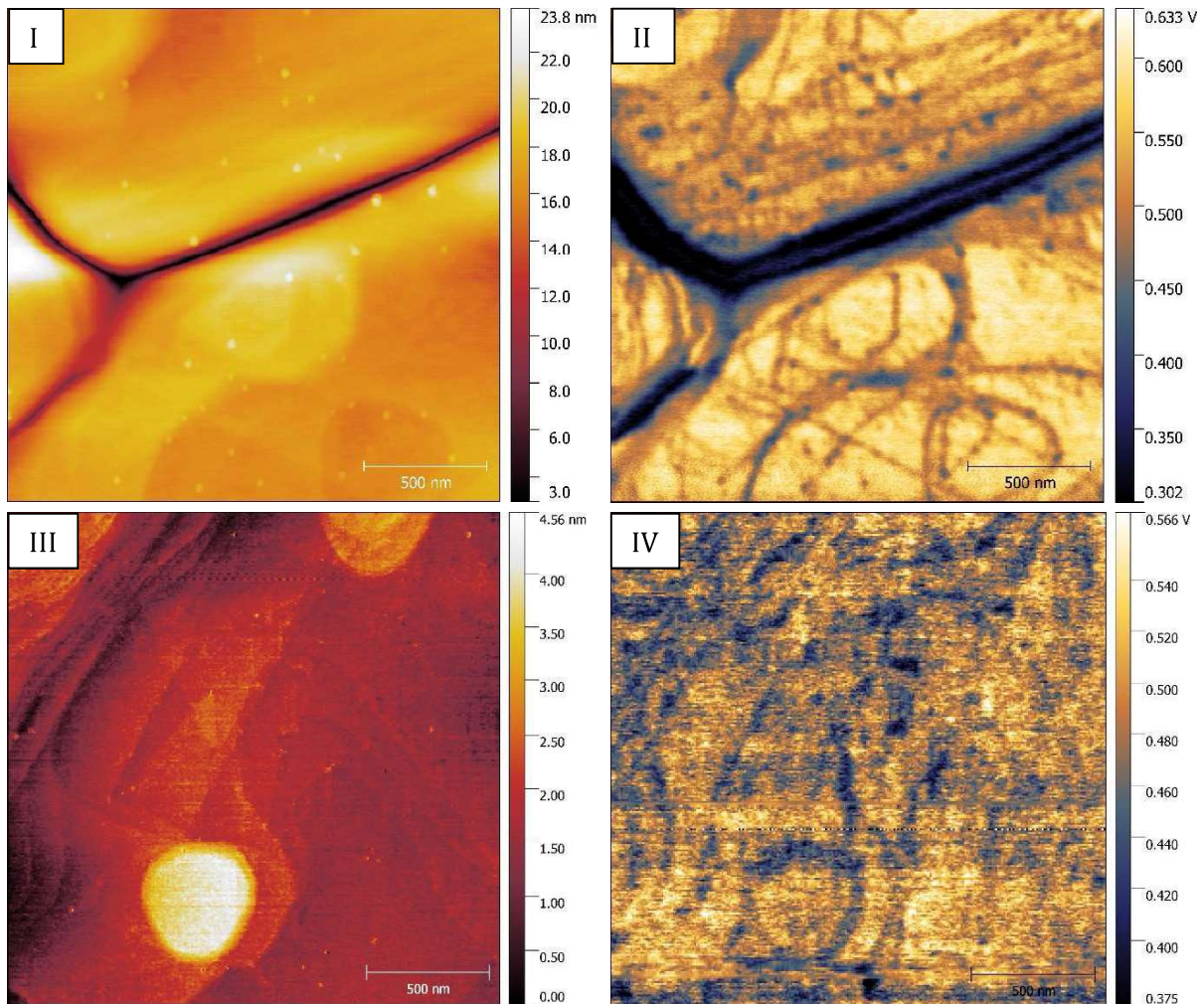


Abbildung 68: (I) a. Höhenprofil und b. CPD-Signal von unbehandelten Au(111)/Glimmer. (II) a. Höhenprofil und b. CPD-Signal von Au(111)/Glimmer, dass über Nacht bei 250°C in der Glovebox geheizt wurde.

10. Zusammenfassung aller Höhenprofile und Austrittsarbeit- Abbildungen von strukturierten SAMs

In diesem Abschnitt werden alle Höhenprofile mit den dazugehörigen CPD-Abbildungen (Rohdaten) zusammengefasst. Die Bestimmung der CPD-Änderung durch das Vernetzen wurde durch Linienprofile bestimmt.

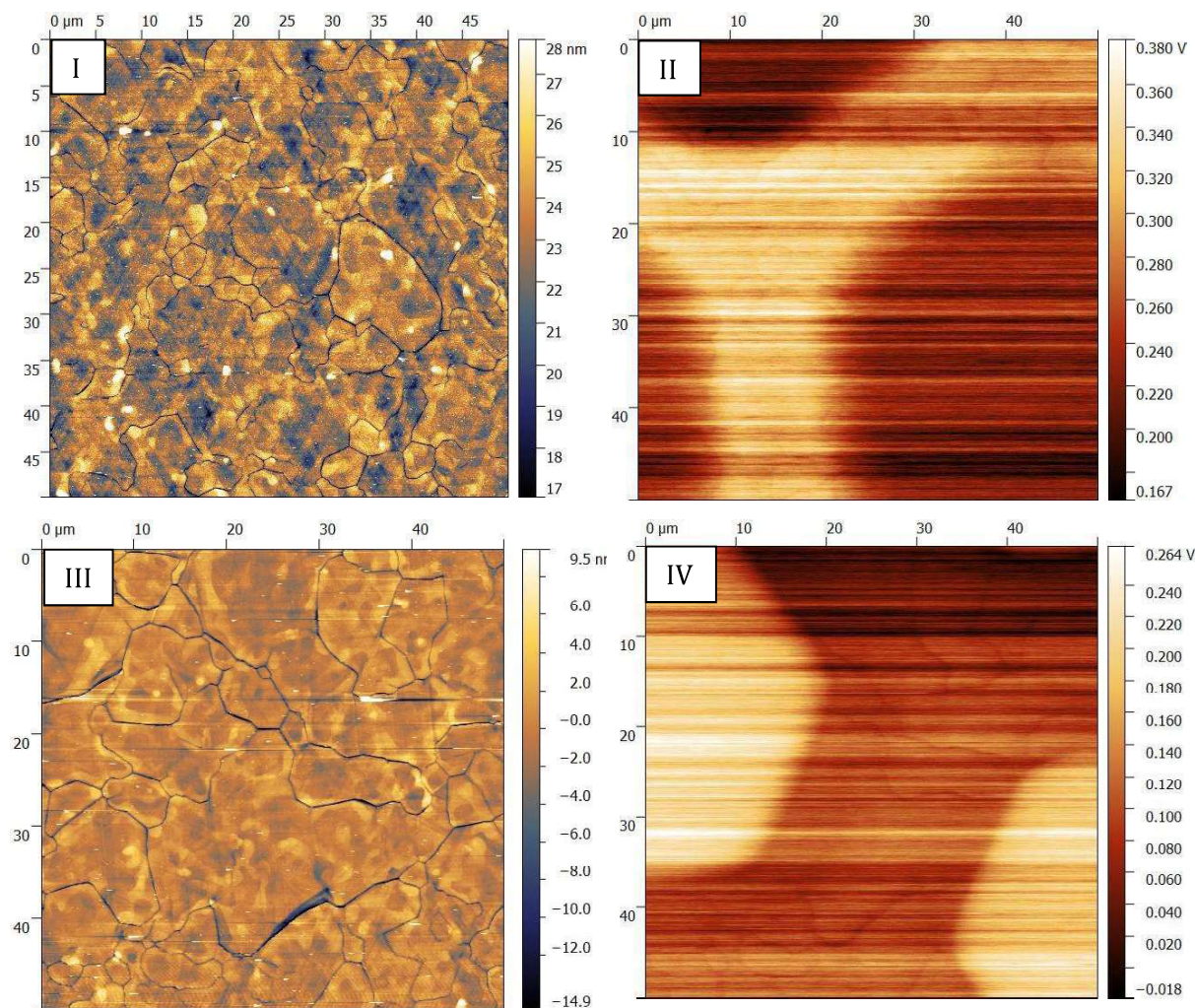


Abbildung 69: (I u. III) Höhenprofil und (II u. IV) CPD Signal von CBPT und NBPT-SAM/-CNM. (Scanparameter: 163,13 kHz, Amplitude 30mV, Zeit/Linie 2s)

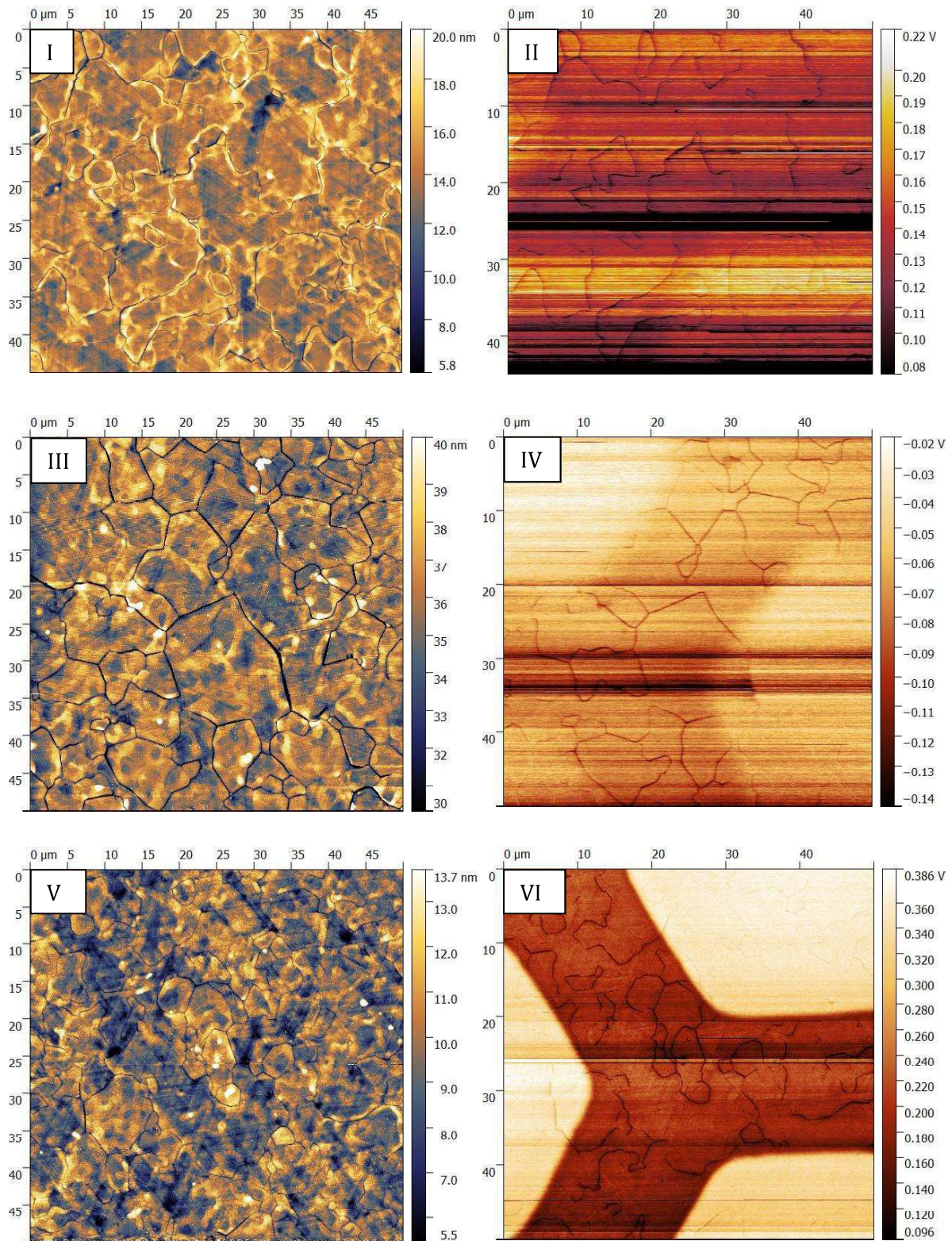


Abbildung 70: Übersicht über alle gemessenen Höhenprofile und CPD-Signale der OPT-SAMs/-CNM. (I u. II) PT-, (III u. IV) BPT- und (V u. VI) TPT-SAMs/-CNMs. (Scanparameter: 163 - 166 kHz, Amplitude 25 - 30mV, Zeit/Linie 4s)

In mehreren Nahaufnahmen (**Abbildung 71**) wurde die Änderung des Höhenprofils nach dem Bestrahlen untersucht. Es konnte kein Anstieg der Schichtdicke detektiert werden.

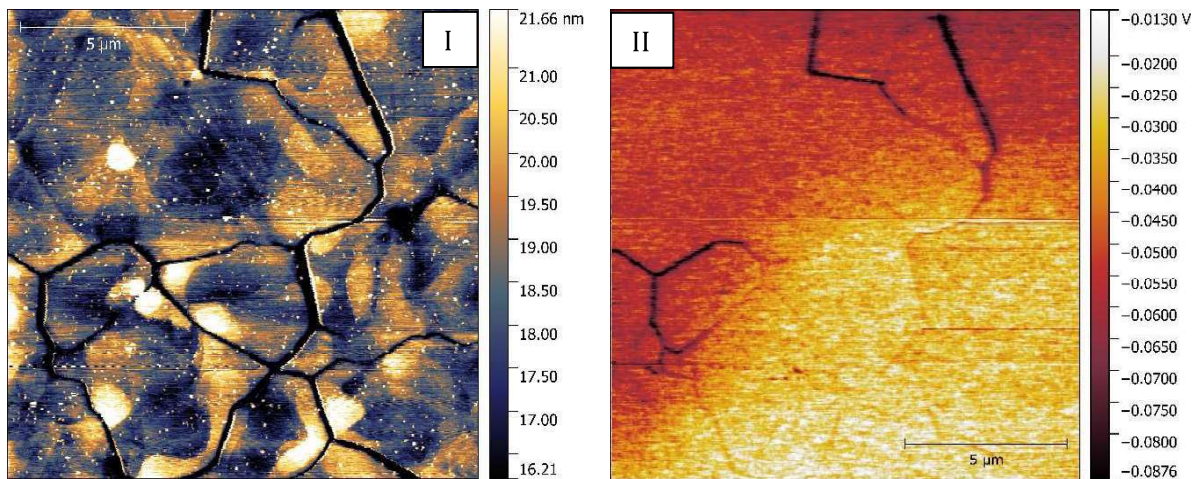


Abbildung 71: Nahaufnahme von strukturierten BPT-SAMs/-CNMs vom A) Höhenprofil und B) CPD Signal. Im Höhenprofil können die beiden unterschiedlichen Bereiche nicht unterschieden werden. (Scanparameter: 166 kHz, Amplitude 25 mV, Zeit/Linie 1s)

11. AFM-Messungen zur Bestimmung der Oberflächenrauheit von strukturiertem NC-Graphen

Zur Bestimmung der *RMS*-Rauheit der NC-Graphenelektroden wurden AFM-Messungen im Kontaktmodus durchgeführt. Die Schichtdicke beträgt 9 ± 1 nm (**Abbildung 72 I**) und die *RMS*-Rauheit ist mit ca. 150 pm (**Abbildung 72 II**) geringer im Vergleich zu den gemessenen Werte für CVD-Graphenelektroden (siehe **Kapitel 5**). Aufgrund von nm-großen Rückständen auf dem SiO₂ liegt die gemessene *RMS*-Rauheit bei ca. 600 pm. Die Nanopartikel können PMMA-Verunreinigungen oder Ätزرückstände vom NC-Graphen sein.

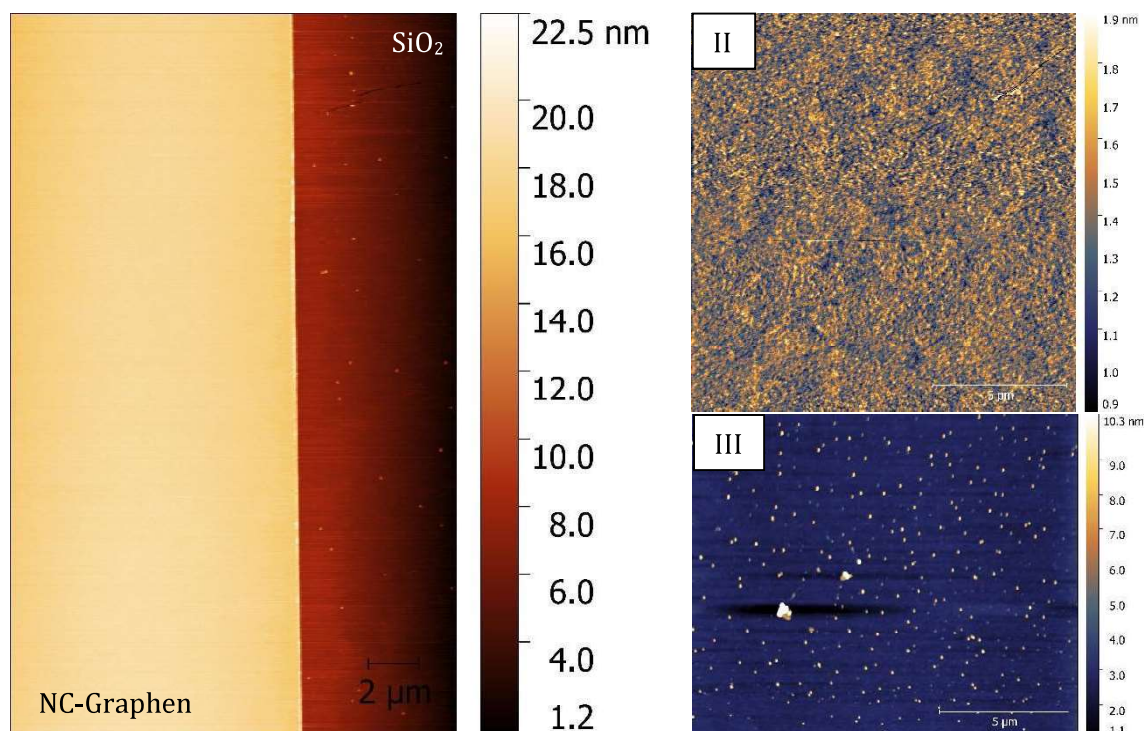
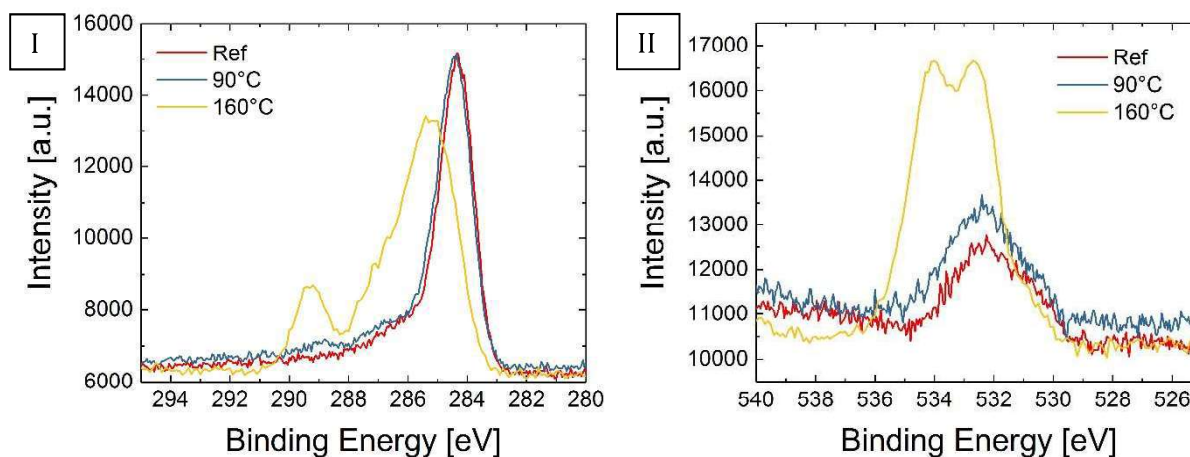


Abbildung 72: AFM Höhenprofil von einer strukturierten NC-Graphen Topelektrode: (I) Übersichtsbildung zur Bestimmung der Schichtdicke, (II) Abbildung der NC-Graphen und (III) SiO₂ Oberfläche zur Bestimmung der *RMS*-Rauheit.

12. AFM und XPS Untersuchungen an PMMA-Verunreinigungen bei TPT–CNMs

Durch den Transfer von CNMs oder Graphen kann es immer wieder zu PMMA-Verunreinigungen kommen. Wenn sich diese Verunreinigungen zwischen den Kondensatorelektroden befinden, führen sie zu Defekten in den ultradünnen Schichten oder zu einer verringerten Kapazitätsdichte. Um den Einfluss der Heiztemperatur auf die Rückstände von PMMA-Verunreinigungen zu quantisieren, wurde eine temperaturabhängige Versuchsreihe durchgeführt. XPS-Messungen (**Abbildung 73**) und AFM-Untersuchungen an der Oberfläche von CNMs, die mit PMMA im Kontakt waren, zeigen einen Anstieg der Rückstände mit steigender Temperatur (**Abbildung 74**). Ab einer Heiztemperatur von 160°C kann eine eindeutige PMMA-Charakteristik im C1s- und O1s-Signal nachgewiesen werden (vgl. mit ^{328,329}).



*Abbildung 73: (I) C1s- und (II) O1s-Spektrum einer TPT–CNM, nachdem PMMA aufgebracht (siehe **Methoden 2.7**), die Probe auf einer Heizplatte geheizt und das PMMA wieder für eine Stunde in Aceton aufgelöst wurde. Die Heiztemperatur wurde zwischen 90°C und 160°C Stufenweise erhöht. Jede Probe war nur einmal mit PMMA im Kontakt.*

AFM-Untersuchungen zeigen, dass bei einer Heiztemperatur von 90°C bereits Rückstände beobachtet werden können, die nicht vollständig durch das Auflösen mit Aceton entfernt werden können. Bei einer Heiztemperatur von 160°C hat sich bereits ein körniger Film mit einer Dicke von ca. 2,7 nm gebildet (Dicke mit XPS bestimmt). Außerdem befinden sich grobe PMMA Verunreinigungen in der Größenordnung von 10 - 100 nm auf der Oberfläche.

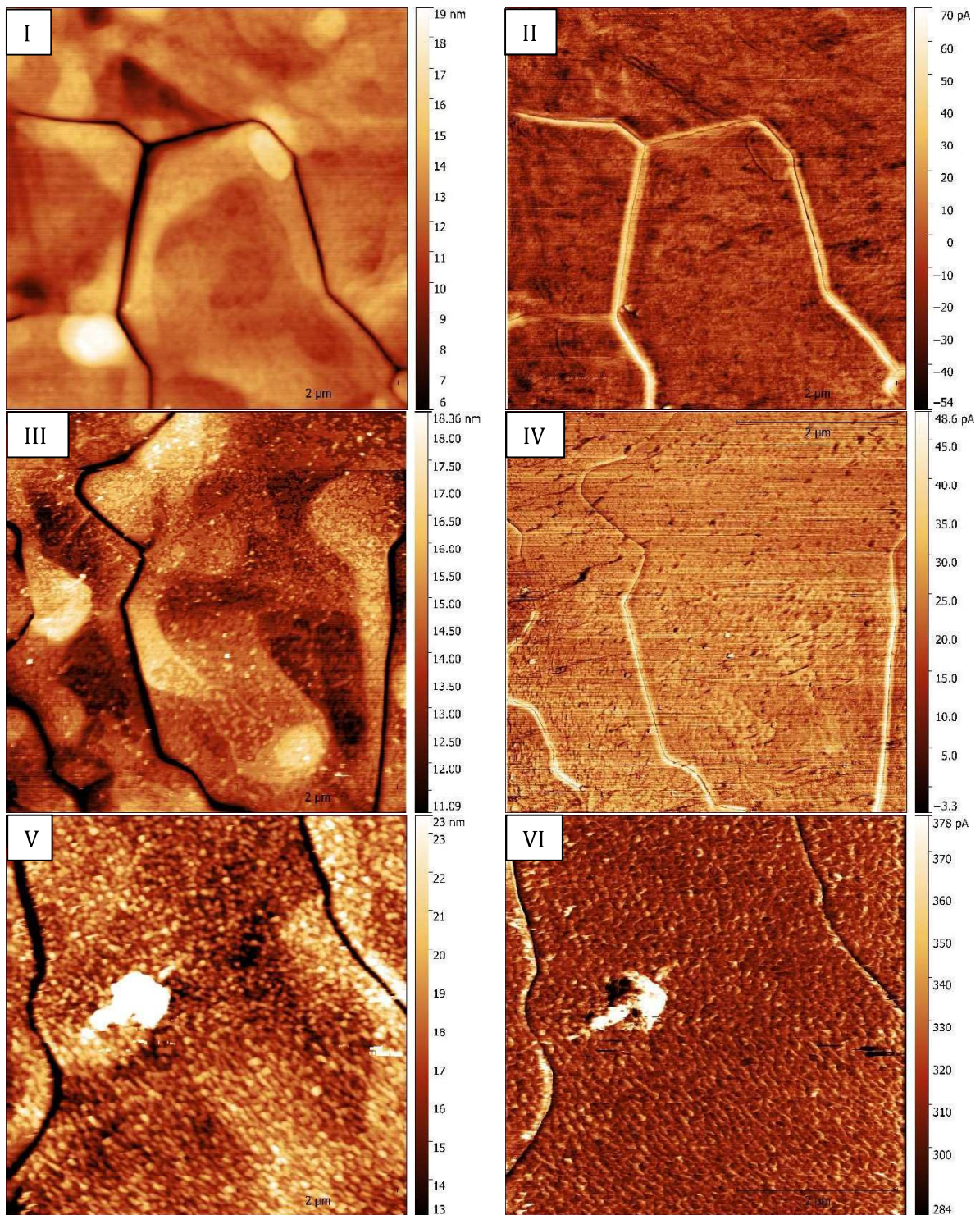


Abbildung 74: Referenzmessungen an einer TPT-CNM zur Bestimmung des (I) Höhenprofils und der (II) Lateral-Force. Zur Untersuchung der PMMA-Rückstände wurden TPT-CNMs mit PMMA belackt und bei unterschiedlichen Temperaturen geheizt. Nachdem das PMMA wieder aufgelöst wurde, sind AFM Untersuchungen an den unterschiedlich geheizten Proben durchgeführt worden: Höhenprofil einer TPT-CNM, die bei (III) 90°C und (V) 160°C geheizt wurde mit den jeweiligen Lateral-Force Messungen (IV u. VI).

8. Abkürzungen

4-BrBPT	4-Brom-Biphenylthiol
AFM	Rasterkraftmikroskop
Au	Gold
BDV	Durchschlagsspannung
BPT	Biphenylthiol
CBPT	Cyano-Biphenylthiol
CNM	Carbon Nanomembran
CP-AFM	Leitfähigkeits-Rasterkraftmikroskop
CPE	Constant Phase Element
CPD	Kontaktpotentialdifferenz
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
Cu	Kupfer
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	N,N-Dimethylformamid
EGaIn	Eutektisches Gallium Indium
FN	Fowler-Nordheim
HF	Fluorwasserstoff
HIM	Heliumionen Mikroskop
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
HOPG	hochgeordnetes pyrolytisches Graphit
HREELS	Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie
HRTEM	Hochauflösungs- Transmissionselektronenmikroskopie
IRRAS	Infrarot-Reflexions-Absorptions- Spektroskopie
KPFM	Kelvin-Sonden-Kraftmikroskopie
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
NBPT	Nitro-Biphenylthiol
NC-Graphen	Nanokristallines Graphen
NEXAFS	Near edge X-ray absorption fine structure
OPT	Oligo(phenyl)thiol
PMMA	Polymethylmethacrylat
PT	Phenylthiol

QPT	Quaterphenylthiol
RR	Gleichrichtungsverhalten
SAM	Self-assembled Monolayer
STM	Rastertunnelmikroskop
TPDMT	Terphenyl-dimethanthiol
TPT	Terphenylthiol
TV	Übergangsspannung
TVS	Übergangsspannungsspektroskopie
UPS	Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie
VRH	Variable-Range Hopping
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Literaturverzeichnis

1. Bigelow, W. C., Pickett, D. L. & Zisman, W. A. Oleophobic monolayers. *Journal of Colloid Science* **1**, 513–538 (1946).
2. Sagiv, J. Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 92–98 (1980).
3. Nuzzo, R. G. & Allara, D. L. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 4481–4483 (1983).
4. Whitesides, G., Mathias, J. & Seto, C. Molecular self-assembly and nanochemistry. A chemical strategy for the synthesis of nanostructures. *Science* **254**, 1312–1319 (1991).
5. Kankate, L., Turchanin, A. & Golzhauser, A. On the release of hydrogen from the S-H groups in the formation of self-assembled monolayers of thiols. *Langmuir* **25**, 10435–10438 (2009).
6. Schwartz, D. K. Mechanisms and kinetics of self-assembled monolayer formation. *Annual review of physical chemistry* **52**, 107–137 (2001).
7. Turchanin, A. & Götzhäuser, A. Carbon nanomembranes from self-assembled monolayers. Functional surfaces without bulk. *Progress in Surface Science* **87**, 108–162 (2012).
8. Ulman, A. Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers. *Chem. Rev.* **96**, 1533–1554 (1996).
9. Boulas, Davidovits, Rondelez & Vuillaume. Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers. *Physical review letters* **76**, 4797–4800 (1996).
10. Wang, W., Lee, T. & Reed, M. A. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Phys. Rev. B* **68**, 10 (2003).
11. Sabatani, E., Cohen-Boulakia, J., Bruening, M. & Rubinstein, I. Thioaromatic monolayers on gold. A new family of self-assembling monolayers. *Langmuir* **9**, 2974–2981 (1993).
12. Feng, D.-Q. *et al.* Electronic structure and polymerization of a self-assembled monolayer with multiple arene rings. *Phys. Rev. B* **74**, 263 (2006).
13. Bashir, A., Azzam, W., Rohwerder, M. & Terfort, A. Polymorphism in self-assembled terphenylthiolate monolayers on Au(111). *Langmuir* **29**, 13449–13456 (2013).
14. Angelova, P. *et al.* A universal scheme to convert aromatic molecular monolayers into functional carbon nanomembranes. *ACS nano* **7**, 6489–6497 (2013).
15. Callow, M. E. *et al.* Use of Self-Assembled Monolayers of Different Wettabilities To Study Surface Selection and Primary Adhesion Processes of Green Algal (Enteromorpha) Zoospores. *Applied and Environmental Microbiology* **66**, 3249–3254 (2000).
16. Laibinis, P. E. *et al.* Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold. *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 7152–7167 (1991).
17. Küller, A. *et al.* Electron-beam lithography with aromatic self-assembled monolayers on silicon surfaces. *J. Vac. Sci. Technol. B* **22**, 1114 (2004).

-
18. Turchanin, A. *et al.* Molecular Self-Assembly, Chemical Lithography, and Biochemical Tweezers. A Path for the Fabrication of Functional Nanometer-Scale Protein Arrays. *Adv. Mater.* **20**, 471–477 (2008).
 19. Hutt, D. A. & Liu, C. Oxidation protection of copper surfaces using self-assembled monolayers of octadecanethiol. *Applied Surface Science* **252**, 400–411 (2005).
 20. Christophis, C., Grunze, M. & Rosenhahn, A. Quantification of the adhesion strength of fibroblast cells on ethylene glycol terminated self-assembled monolayers by a microfluidic shear force assay. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**, 4498–4504 (2010).
 21. Prime, K. & Whitesides, G. Self-assembled organic monolayers. Model systems for studying adsorption of proteins at surfaces. *Science* **252**, 1164–1167 (1991).
 22. Zharnikov, M. & Grunze, M. Modification of thiol-derived self-assembling monolayers by electron and x-ray irradiation. Scientific and lithographic aspects. *J. Vac. Sci. Technol. B* **20**, 1793 (2002).
 23. Huang, J. & Hemminger, J. C. Photooxidation of thiols in self-assembled monolayers on gold. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 3342–3343 (1993).
 24. Götzhäuser, A. *et al.* Nanoscale patterning of self-assembled monolayers with electrons. *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 3414 (2000).
 25. Tiberio, R. C. *et al.* Self-assembled monolayer electron beam resist on GaAs. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 476–478 (1993).
 26. Beyer, A. *et al.* Imaging of carbon nanomembranes with helium ion microscopy. *Beilstein journal of nanotechnology* **6**, 1712–1720 (2015).
 27. Turchanin, A. *et al.* Fabrication of molecular nanotemplates in self-assembled monolayers by extreme-ultraviolet-induced chemical lithography. *Small* **3**, 2114–2119 (2007).
 28. Meyerbroker, N. & Zharnikov, M. Modification of nitrile-terminated biphenylthiol self-assembled monolayers by electron irradiation and related applications. *Langmuir* **28**, 9583–9592 (2012).
 29. Eck, W., Küller, A., Grunze, M., Völkel, B. & Götzhäuser, A. Freestanding Nanosheets from Crosslinked Biphenyl Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **17**, 2583–2587 (2005).
 30. Nottbohm, C. T. *et al.* Novel carbon nanosheets as support for ultrahigh-resolution structural analysis of nanoparticles. *Ultramicroscopy* **108**, 885–892 (2008).
 31. Ai, M. *et al.* Carbon nanomembranes (CNMs) supported by polymer: mechanics and gas permeation. *Advanced materials* **26**, 3421–3426 (2014).
 32. Kankate, L. *et al.* Vapor Phase Exchange of Self-Assembled Monolayers for Engineering of Biofunctional Surfaces. *Langmuir* **33**, 3847–3854 (2017).
 33. Rhinow, D. *et al.* Ultrathin conductive carbon nanomembranes as support films for structural analysis of biological specimens. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**, 4345–4350 (2010).
 34. Penner, P. *et al.* Charge Transport through Carbon Nanomembranes. *J. Phys. Chem. C* **118**, 21687–21694 (2014).

-
35. Zhang, X., Marschewski, E., Penner, P., Beyer, A. & Götzhäuser, A. Investigation of electronic transport through ultrathin carbon nanomembrane junctions by conductive probe atomic force microscopy and eutectic Ga–In top contacts. *Journal of Applied Physics* **122**, 55103 (2017).
 36. Thorman, R. M., Kumar T P, R., Fairbrother, D. H. & Ingólfsson, O. The role of low-energy electrons in focused electron beam induced deposition. Four case studies of representative precursors. *Beilstein journal of nanotechnology* **6**, 1904–1926 (2015).
 37. Turchanin, A. *et al.* Molecular mechanisms of electron-induced cross-linking in aromatic SAMs. *Langmuir* **25**, 7342–7352 (2009).
 38. Geyer, W. *et al.* Electron-induced crosslinking of aromatic self-assembled monolayers. Negative resists for nanolithography. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2401–2403 (1999).
 39. Tai, Y., Shaporenko, A., Eck, W., Grunze, M. & Zharnikov, M. Depth distribution of irradiation-induced cross-linking in aromatic self-assembled monolayers. *Langmuir* **20**, 7166–7170 (2004).
 40. Eck, W. *et al.* Generation of Surface Amino Groups on Aromatic Self-Assembled Monolayers by Low Energy Electron Beams—A First Step Towards Chemical Lithography. *Advanced materials* **12**, 805–808 (2000).
 41. Cyganik, P. *et al.* Modification and stability of aromatic self-assembled monolayers upon irradiation with energetic particles. *J. Phys. Chem. B* **109**, 5085–5094 (2005).
 42. Feng, D., Losovyj, Y., Tai, Y., Zharnikov, M. & Dowben, P. Engineering of the electronic structure in an aromatic dithiol monomolecular organic insulator. *J. Mater. Chem.* **16**, 4343 (2006).
 43. Tai, Y., Shaporenko, A., Grunze, M. & Zharnikov, M. Effect of irradiation dose in making an insulator from a self-assembled monolayer. *The journal of physical chemistry. B* **109**, 19411–19415 (2005).
 44. Turchanin, A., El-Desawy, M. & Götzhäuser, A. High thermal stability of cross-linked aromatic self-assembled monolayers. Nanopatterning via selective thermal desorption. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 53102 (2007).
 45. Meyerbroeker, N., Waske, P. & Zharnikov, M. Amino-terminated biphenylthiol self-assembled monolayers as highly reactive molecular templates. *The Journal of chemical physics* **142**, 101919 (2015).
 46. Koch, S. *et al.* Amplified cross-linking efficiency of self-assembled monolayers through targeted dissociative electron attachment for the production of carbon nanomembranes. *Beilstein journal of nanotechnology* **8**, 2562–2571 (2017).
 47. Chesneau, F., Hamoudi, H., Schüpbach, B., Terfort, A. & Zharnikov, M. Modification of Self-Assembled Monolayers of Perfluoroterphenyl-Substituted Alkanethiols by Low-Energy Electrons. *J. Phys. Chem. C* **115**, 4773–4782 (2011).
 48. Amiaud, L. *et al.* Low-energy electron induced resonant loss of aromaticity: consequences on cross-linking in terphenylthiol SAMs. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **16**, 1050–1059 (2014).
 49. Turchanin, A. *et al.* Conversion of self-assembled monolayers into nanocrystalline graphene: structure and electric transport. *ACS nano* **5**, 3896–3904 (2011).

-
50. Houplin, J., Dablemont, C., Sala, L., Lafosse, A. & Amiaud, L. Electron Processing at 50 eV of Terphenylthiol Self-Assembled Monolayers. Contributions of Primary and Secondary Electrons. *Langmuir* **31**, 13528–13534 (2015).
 51. Zhang, X., Vieker, H., Beyer, A. & Golzhauser, A. Fabrication of carbon nanomembranes by helium ion beam lithography. *Beilstein journal of nanotechnology* **5**, 188–194 (2014).
 52. Matei, D. G. *et al.* Functional single-layer graphene sheets from aromatic monolayers. *Advanced materials* **25**, 4146–4151 (2013).
 53. Zhang, X., Beyer, A. & Golzhauser, A. Mechanical characterization of carbon nanomembranes from self-assembled monolayers. *Beilstein journal of nanotechnology* **2**, 826–833 (2011).
 54. Zhang, X., Neumann, C., Angelova, P., Beyer, A. & Golzhauser, A. Tailoring the mechanics of ultrathin carbon nanomembranes by molecular design. *Langmuir* **30**, 8221–8227 (2014).
 55. Zhang, X. *et al.* Vibrational modes of ultrathin carbon nanomembrane mechanical resonators. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 63107 (2015).
 56. Matei, D. G., Muzik, H., Golzhauser, A. & Turchanin, A. Structural investigation of 1,1'-biphenyl-4-thiol self-assembled monolayers on Au(111) by scanning tunneling microscopy and low-energy electron diffraction. *Langmuir* **28**, 13905–13911 (2012).
 57. Cabrera-Sanfeliu, P., Arnau, A. & Sánchez-Portal, D. First-principles investigation of electron-induced cross-linking of aromatic self-assembled monolayers on Au(111). *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**, 1578–1584 (2010).
 58. Mrugalla, A. & Schnack, J. Classical molecular dynamics investigations of biphenyl-based carbon nanomembranes. *Beilstein journal of nanotechnology* **5**, 865–871 (2014).
 59. Chen, S. *et al.* Raman measurements of thermal transport in suspended monolayer graphene of variable sizes in vacuum and gaseous environments. *ACS nano* **5**, 321–328 (2011).
 60. Stolyarova, E. *et al.* High-resolution scanning tunneling microscopy imaging of mesoscopic graphene sheets on an insulating surface. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104**, 9209–9212 (2007).
 61. Castro Neto, A. H., Guinea, F., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109–162 (2009).
 62. Du, X., Skachko, I., Barker, A. & Andrei, E. Y. Approaching ballistic transport in suspended graphene. *Nature nanotechnology* **3**, 491–495 (2008).
 63. Lee, C., Wei, X., Kysar, J. W. & Hone, J. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene. *Science* **321**, 385–388 (2008).
 64. Bunch, J. S. *et al.* Impermeable atomic membranes from graphene sheets. *Nano letters* **8**, 2458–2462 (2008).
 65. Mak, K. F. *et al.* Measurement of the optical conductivity of graphene. *Physical review letters* **101**, 196405 (2008).
 66. Wang, Y. *et al.* Supercapacitor Devices Based on Graphene Materials. *J. Phys. Chem. C* **113**, 13103–13107 (2009).

-
67. Stoller, M. D., Park, S., Zhu, Y., An, J. & Ruoff, R. S. Graphene-based ultracapacitors. *Nano letters* **8**, 3498–3502 (2008).
 68. Huang, Y. *et al.* Reliable Exfoliation of Large-Area High-Quality Flakes of Graphene and Other Two-Dimensional Materials. *ACS nano* **9**, 10612–10620 (2015).
 69. Reina, A. *et al.* Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters* **9**, 30–35 (2009).
 70. Chen, X., Zhang, L. & Chen, S. Large area CVD growth of graphene. *Synthetic Metals* **210**, 95–108 (2015).
 71. Zhang, Y., Zhang, L. & Zhou, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research* **46**, 2329–2339 (2013).
 72. Mishra, N., Boeckl, J., Motta, N. & Iacopi, F. Graphene growth on silicon carbide. A review. *Phys. Status Solidi A* **213**, 2277–2289 (2016).
 73. Emtsev, K. V. *et al.* Towards wafer-size graphene layers by atmospheric pressure graphitization of silicon carbide. *Nature materials* **8**, 203–207 (2009).
 74. Berger, C. *et al.* Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science* **312**, 1191–1196 (2006).
 75. Becerril, H. A. *et al.* Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS nano* **2**, 463–470 (2008).
 76. Eda, G., Fanchini, G. & Chhowalla, M. Large-area ultrathin films of reduced graphene oxide as a transparent and flexible electronic material. *Nature nanotechnology* **3**, 270–274 (2008).
 77. Ambrosi, A. & Pumera, M. The CVD graphene transfer procedure introduces metallic impurities which alter the graphene electrochemical properties. *Nanoscale* **6**, 472–476 (2014).
 78. Elias, D. C. *et al.* Control of graphene's properties by reversible hydrogenation. Evidence for graphane. *Science* **323**, 610–613 (2009).
 79. Pacilé, D., Meyer, J. C., Girit, Ç. Ö. & Zettl, A. The two-dimensional phase of boron nitride. Few-atomic-layer sheets and suspended membranes. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 133107 (2008).
 80. Song, L. *et al.* Large scale growth and characterization of atomic hexagonal boron nitride layers. *Nano letters* **10**, 3209–3215 (2010).
 81. Splendiani, A. *et al.* Emerging photoluminescence in monolayer MoS₂. *Nano letters* **10**, 1271–1275 (2010).
 82. Mak, K. F., Lee, C., Hone, J., Shan, J. & Heinz, T. F. Atomically thin MoS₂. A new direct-gap semiconductor. *Physical review letters* **105**, 136805 (2010).
 83. Feng, B. *et al.* Evidence of silicene in honeycomb structures of silicon on Ag(111). *Nano letters* **12**, 3507–3511 (2012).
 84. Chen, L. *et al.* Evidence for Dirac fermions in a honeycomb lattice based on silicon. *Physical review letters* **109**, 56804 (2012).
 85. Zhu, F.-f. *et al.* Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nature materials* **14**, 1020–1025 (2015).

-
86. Sakamoto, J., van Heijst, J., Lukin, O. & Schlüter, A. D. Two-dimensional polymers. Just a dream of synthetic chemists? *Angewandte Chemie* **48**, 1030–1069 (2009).
 87. Geim, A. K. & Grigorieva, I. V. Van der Waals heterostructures. *Nature* **499**, 419–425 (2013).
 88. Woszczyna, M. *et al.* All-carbon vertical van der Waals heterostructures: non-destructive functionalization of graphene for electronic applications. *Advanced materials* **26**, 4831–4837 (2014).
 89. Winter, A. *et al.* Lateral heterostructures of two-dimensional materials by electron-beam induced stitching. *Carbon* (2017).
 90. Turchanin, A. Graphene Growth by Conversion of Aromatic Self-Assembled Monolayers. *ANNALEN DER PHYSIK* **529**, 1700168 (2017).
 91. Rhinow, D., Weber, N.-E. & Turchanin, A. Atmospheric Pressure, Temperature-Induced Conversion of Organic Monolayers into Nanocrystalline Graphene. *J. Phys. Chem. C* **116**, 12295–12303 (2012).
 92. Sobon, G. *et al.* Graphene oxide vs. reduced graphene oxide as saturable absorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser. *Optics express* **20**, 19463–19473 (2012).
 93. Higginbotham, A. L., Kosynkin, D. V., Sinitskii, A., Sun, Z. & Tour, J. M. Lower-defect graphene oxide nanoribbons from multiwalled carbon nanotubes. *ACS nano* **4**, 2059–2069 (2010).
 94. Turchanin, A. *et al.* One Nanometer Thin Carbon Nanosheets with Tunable Conductivity and Stiffness. *Adv. Mater.* **21**, 1233–1237 (2009).
 95. Weber, N.-E. Bielefeld, Universität Bielefeld, Diss., 2014. Universitätsbibliothek Bielefeld, 2014.
 96. Xiang, D., Wang, X., Jia, C., Lee, T. & Guo, X. Molecular-Scale Electronics. From Concept to Function. *Chemical reviews* **116**, 4318–4440 (2016).
 97. Jia, C., Ma, B., Xin, N. & Guo, X. Carbon Electrode-Molecule Junctions. A Reliable Platform for Molecular Electronics. *Accounts of chemical research* **48**, 2565–2575 (2015).
 98. Sun, L. *et al.* Single-molecule electronics. From chemical design to functional devices. *Chemical Society reviews* **43**, 7378–7411 (2014).
 99. Jeong, H., Kim, D., Xiang, D. & Lee, T. High-Yield Functional Molecular Electronic Devices. *ACS nano* **11**, 6511–6548 (2017).
 100. Vilan, A., Aswal, D. & Cahen, D. Large-Area, Ensemble Molecular Electronics. Motivation and Challenges. *Chemical reviews* **117**, 4248–4286 (2017).
 101. Vilan, A. & Cahen, D. Chemical Modification of Semiconductor Surfaces for Molecular Electronics. *Chemical reviews* **117**, 4624–4666 (2017).
 102. Simmons, J. G. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* **34**, 1793–1803 (1963).
 103. Beebe, J. M., Kim, B., Gadzuk, J. W., Frisbie, C. D. & Kushmerick, J. G. Transition from direct tunneling to field emission in metal-molecule-metal junctions. *Physical review letters* **97**, 26801 (2006).
 104. Beebe, J. M., Kim, B., Frisbie, C. D. & Kushmerick, J. G. Measuring relative barrier heights in molecular electronic junctions with transition voltage spectroscopy. *ACS nano* **2**, 827–832 (2008).

-
105. Malen, J. A. *et al.* Identifying the length dependence of orbital alignment and contact coupling in molecular heterojunctions. *Nano letters* **9**, 1164–1169 (2009).
106. Samanta, M. P., Tian, W., Datta, S., Henderson, J. I. & Kubiak, C. P. Electronic conduction through organic molecules. *Phys. Rev. B* **53**, R7626–R7629 (1996).
107. Choi, S. H. *et al.* Transition from tunneling to hopping transport in long, conjugated oligo-imine wires connected to metals. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 4358–4368 (2010).
108. Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *ANNALEN DER PHYSIK* **267**, 983–1000 (1887).
109. Nordling, C., Sokolowski, E. & Siegbahn, K. Precision Method for Obtaining Absolute Values of Atomic Binding Energies. *Phys. Rev.* **105**, 1676–1677 (1957).
110. Siegbahn, K. Electron Spectroscopy for Atoms, Molecules, and Condensed Matter. *Science* **217**, 111–121 (1982).
111. Ertl, G. & Küppers, J. *Low energy electrons and surface chemistry*. 2nd ed. (VCH Verl. Ges, Weinheim, 1985).
112. Ward, B. W., Notte, J. A. & Economou, N. P. Helium ion microscope. A new tool for nanoscale microscopy and metrology. *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 2871 (2006).
113. Escovitz, W. H., Fox, T. R. & Levi-Setti, R. Scanning transmission ion microscope with a field ion source. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **72**, 1826–1828 (1975).
114. Notte, J. *et al.* An Introduction to Helium Ion Microscopy. *Microscopy and Microanalysis* **12** (2006).
115. Seiler, H. Secondary electron emission in the scanning electron microscope. *Journal of Applied Physics* **54**, R1–R18 (1983).
116. van Gastel, R., Hlawacek, G., Dutta, S. & Poelsema, B. Backscattered helium spectroscopy in the helium ion microscope. Principles, resolution and applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **344**, 44–49 (2015).
117. Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C. & Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical review letters* **49**, 57–61 (1982).
118. Binnig, Quate & Gerber. Atomic force microscope. *Physical review letters* **56**, 930–933 (1986).
119. Kelvin. V. Contact electricity of metals. *Philosophical Magazine Series 5* **46**, 82–120 (1898).
120. Nonnenmacher, M., O’Boyle, M. P. & Wickramasinghe, H. K. Kelvin probe force microscopy. *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921–2923 (1991).
121. Kitamura, S.’i. & Iwatsuki, M. High-resolution imaging of contact potential difference with ultrahigh vacuum noncontact atomic force microscope. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3154–3156 (1998).
122. Mann, B. & Kuhn, H. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *Journal of Applied Physics* **42**, 4398–4405 (1971).
123. Cademartiri, L. *et al.* Electrical Resistance of Ag TS –S(CH₂)_n–1 CH₃//Ga₂O₃/EGaIn Tunneling Junctions. *J. Phys. Chem. C* **116**, 10848–10860 (2012).

-
124. Passlack, M. *et al.* Dielectric properties of electron-beam deposited Ga₂O₃ films. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2715–2717 (1994).
125. Janowitz, C. *et al.* Experimental electronic structure of In₂O₃ and Ga₂O₃. *New J. Phys.* **13**, 85014 (2011).
126. Ortiz, A., Alonso, J. C., Andrade, E. & Urbiola, C. Structural and Optical Characteristics of Gallium Oxide Thin Films Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **148**, F26 (2001).
127. Simeone, F. C. *et al.* Defining the value of injection current and effective electrical contact area for EGaIn-based molecular tunneling junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18131–18144 (2013).
128. Reus, W. F., Thuo, M. M., Shapiro, N. D., Nijhuis, C. A. & Whitesides, G. M. The SAM, not the electrodes, dominates charge transport in metal-monolayer//Ga₂O₃/gallium-indium eutectic junctions. *ACS nano* **6**, 4806–4822 (2012).
129. Yoon, H. J. *et al.* The rate of charge tunneling through self-assembled monolayers is insensitive to many functional group substitutions. *Angewandte Chemie* **51**, 4658–4661 (2012).
130. Thuo, M. M. *et al.* Replacing -CH₂CH₂- with -CONH- does not significantly change rates of charge transport through Ag(TS)-SAM//Ga₂O₃/EGaIn junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10876–10884 (2012).
131. Yoon, H. J., Bowers, C. M., Baghbanzadeh, M. & Whitesides, G. M. The rate of charge tunneling is insensitive to polar terminal groups in self-assembled monolayers in Ag(TS)S(CH₂)_nM(CH₂)_mT//Ga₂O₃/EGaIn junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16–19 (2014).
132. Liao, K.-C., Yoon, H. J., Bowers, C. M., Simeone, F. C. & Whitesides, G. M. Replacing Ag(TS)SCH₂-R with Ag(TS)O₂C-R in EGaIn-based tunneling junctions does not significantly change rates of charge transport. *Angewandte Chemie* **53**, 3889–3893 (2014).
133. Bowers, C. M. *et al.* Introducing ionic and/or hydrogen bonds into the SAM//Ga₂O₃ top-interface of Ag(TS)/S(CH₂)_nT//Ga₂O₃/EGaIn junctions. *Nano letters* **14**, 3521–3526 (2014).
134. Bowers, C. M. *et al.* Characterizing the metal-SAM interface in tunneling junctions. *ACS nano* **9**, 1471–1477 (2015).
135. Baghbanzadeh, M. *et al.* Charge Tunneling along Short Oligoglycine Chains. *Angewandte Chemie* **54**, 14743–14747 (2015).
136. Bowers, C. M. *et al.* Tunneling across SAMs Containing Oligophenyl Groups. *J. Phys. Chem. C* **120**, 11331–11337 (2016).
137. Carlotti, M., Degen, M., Zhang, Y. & Chiechi, R. C. Pronounced Environmental Effects on Injection Currents in EGaIn Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **120**, 20437–20445 (2016).
138. Masillamani, A. M. *et al.* Multiscale charge injection and transport properties in self-assembled monolayers of biphenyl thiols with varying torsion angles. *Chemistry* **18**, 10335–10347 (2012).
139. Lenfant, S. *et al.* New Photomechanical Molecular Switch Based on a Linear π -Conjugated System. *J. Phys. Chem. C* **121**, 12416–12425 (2017).

-
140. Carlotti, M. *et al.* Conformation-driven quantum interference effects mediated by through-space conjugation in self-assembled monolayers. *Nature communications* **7**, 13904 (2016).
 141. Thuo, M. M. *et al.* Odd-even effects in charge transport across self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 2962–2975 (2011).
 142. Fracasso, D., Valkenier, H., Hummelen, J. C., Solomon, G. C. & Chiechi, R. C. Evidence for quantum interference in SAMs of arylethynylene thiolates in tunneling junctions with eutectic Ga-In (EGaIn) top-contacts. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 9556–9563 (2011).
 143. Rabache, V. *et al.* Direct observation of large quantum interference effect in anthraquinone solid-state junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 10218–10221 (2013).
 144. Baghbanzadeh, M. *et al.* Odd-even effects in charge transport across n-alkanethiolate-based SAMs. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16919–16925 (2014).
 145. Kovalchuk, A. *et al.* Transition voltages respond to synthetic reorientation of embedded dipoles in self-assembled monolayers. *Chem. Sci.* **7**, 781–787 (2016).
 146. Nijhuis, C. A., Reus, W. F., Barber, J. R., Dickey, M. D. & Whitesides, G. M. Charge transport and rectification in arrays of SAM-based tunneling junctions. *Nano letters* **10**, 3611–3619 (2010).
 147. Nijhuis, C. A., Reus, W. F. & Whitesides, G. M. Molecular rectification in metal-SAM-metal oxide-metal junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 17814–17827 (2009).
 148. Nijhuis, C. A., Reus, W. F. & Whitesides, G. M. Mechanism of rectification in tunneling junctions based on molecules with asymmetric potential drops. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 18386–18401 (2010).
 149. Yuan, L. *et al.* Chemical control over the energy-level alignment in a two-terminal junction. *Nature communications* **7**, 12066 (2016).
 150. Chen, X. *et al.* Molecular diodes with rectification ratios exceeding 105 driven by electrostatic interactions. *Nature nanotechnology* **12**, 797–803 (2017).
 151. Kong, G. D., Kim, M., Jang, H.-J., Liao, K.-C. & Yoon, H. J. Influence of halogen substitutions on rates of charge tunneling across SAM-based large-area junctions. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **17**, 13804–13807 (2015).
 152. Wang, D. *et al.* Tuning the Tunneling Rate and Dielectric Response of SAM-Based Junctions via a Single Polarizable Atom. *Advanced materials* **27**, 6689–6695 (2015).
 153. Lamport, Z. A. *et al.* Fluorinated benzalkylsilane molecular rectifiers. *Scientific reports* **6**, 38092 (2016).
 154. Jiang, L., Yuan, L., Cao, L. & Nijhuis, C. A. Controlling leakage currents. The role of the binding group and purity of the precursors for self-assembled monolayers in the performance of molecular diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 1982–1991 (2014).
 155. Dickey, M. D. *et al.* Eutectic Gallium-Indium (EGaIn). A Liquid Metal Alloy for the Formation of Stable Structures in Microchannels at Room Temperature. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 1097–1104 (2008).
 156. Wan, A., Jiang, L., Sangeeth, C. S. S. & Nijhuis, C. A. Reversible Soft Top-Contacts to Yield Molecular Junctions with Precise and Reproducible Electrical Characteristics. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 4442–4456 (2014).

-
157. Nijhuis, C. A., Reus, W. F., Barber, J. R. & Whitesides, G. M. Comparison of SAM-Based Junctions with Ga₂O₃/EGaIn Top Electrodes to Other Large-Area Tunneling Junctions. *J. Phys. Chem. C* **116**, 14139–14150 (2012).
158. Sangeeth, C. S. S. *et al.* Comparison of DC and AC Transport in 1.5-7.5 nm Oligophenylene Imine Molecular Wires across Two Junction Platforms. Eutectic Ga-In versus Conducting Probe Atomic Force Microscope Junctions. *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 7305–7314 (2016).
159. Aoki, Y. *et al.* Bulk mixed ion electron conduction in amorphous gallium oxide causes memristive behaviour. *Nature communications* **5**, 3473 (2014).
160. Guo, D. Y. *et al.* Unipolar resistive switching behavior of amorphous gallium oxide thin films for nonvolatile memory applications. *Appl. Phys. Lett.* **106**, 42105 (2015).
161. Klotz, D. Zugl.: Karlsruhe, Karlsruher Inst. für Technologie, Diss., 2012. KIT Scientific Publ, 2012.
162. Tribollet, B., Orazem, M., Frateru, I. & Vivier, V. *On the Physical Meaning of Constant Phase Element* (2009).
163. Pajkossy, T. Impedance of rough capacitive electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **364**, 111–125 (1994).
164. Orazem, M. E. *et al.* Dielectric Properties of Materials Showing Constant-Phase-Element (CPE) Impedance Response. *Journal of the Electrochemical Society* **160**, C215-C225 (2013).
165. Somasundaran, P. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science* (Taylor & Francis, 2006).
166. Hirschorn, B. *et al.* Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. *Electrochimica Acta* **55**, 6218–6227 (2010).
167. Brug, G. J., van den Eeden, A.L.G., Sluyters-Rehbach, M. & Sluyters, J. H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **176**, 275–295 (1984).
168. Buller, S., Thele, M., DeDoncker, R.W.A.A. & Karden, E. Impedance-Based Simulation Models of Supercapacitors and Li-Ion Batteries for Power Electronic Applications. *IEEE Trans. on Ind. Applicat.* **41**, 742–747 (2005).
169. Orazem, M. E., Shukla, P. & Membrino, M. A. Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements. *Electrochimica Acta* **47**, 2027–2034 (2002).
170. Sangeeth, C. S. S., Wan, A. & Nijhuis, C. A. Equivalent circuits of a self-assembled monolayer-based tunnel junction determined by impedance spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 11134–11144 (2014).
171. Felgenhauer, T., Rong, H.-T. & Buck, M. Electrochemical and exchange studies of self-assembled monolayers of biphenyl based thiols on gold. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **550-551**, 309–319 (2003).
172. Willunat, A. Herstellung und Charakterisierung von Graphen durch Niederdruck-CVD von Methan auf Kupfer. Masterarbeit. Universität Bielefeld, 2012.

-
173. Kim, H. H., Chung, Y., Lee, E., Lee, S. K. & Cho, K. Water-free transfer method for CVD-grown graphene and its application to flexible air-stable graphene transistors. *Advanced materials* **26**, 3213–3217 (2014).
174. Zhang, Y., Zhao, Z., Fracasso, D. & Chiechi, R. C. Bottom-Up Molecular Tunneling Junctions Formed by Self-Assembly. *Isr. J. Chem.* **54**, 513–533 (2014).
175. Akkerman, H. B., Blom, P. W. M., Leeuw, D. M. de & Boer, B. de. Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* **441**, 69–72 (2006).
176. DiBenedetto, S. A., Facchetti, A., Ratner, M. A. & Marks, T. J. Molecular Self-Assembled Monolayers and Multilayers for Organic and Unconventional Inorganic Thin-Film Transistor Applications. *Adv. Mater.* **21**, 1407–1433 (2009).
177. Bumm, L. A., Arnold, J. J., Dunbar, T. D., Allara, D. L. & Weiss, P. S. Electron Transfer through Organic Molecules. *J. Phys. Chem. B* **103**, 8122–8127 (1999).
178. Kim, B., Choi, S. H., Zhu, X.-Y. & Frisbie, C. D. Molecular tunnel junctions based on π -conjugated oligoacene thiols and dithiols between Ag, Au, and Pt contacts: effect of surface linking group and metal work function. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 19864–19877 (2011).
179. Zhou, C., Deshpande, M. R., Reed, M. A., Jones, L. & Tour, J. M. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 611–613 (1997).
180. Majumdar, N. *et al.* Nanowell device for the electrical characterization of metal–molecule–metal junctions. *J. Vac. Sci. Technol. B* **23**, 1417 (2005).
181. Kushmerick, J. G. *et al.* Metal-molecule contacts and charge transport across monomolecular layers: measurement and theory. *Physical review letters* **89**, 86802 (2002).
182. Wang, G., Kim, Y., Choe, M., Kim, T.-W. & Lee, T. A new approach for molecular electronic junctions with a multilayer graphene electrode. *Advanced materials* **23**, 755–760 (2011).
183. Haag, R., Rampi, M. A., Holmlin, R. E. & Whitesides, G. M. Electrical Breakdown of Aliphatic and Aromatic Self-Assembled Monolayers Used as Nanometer-Thick Organic Dielectrics. *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 7895–7906 (1999).
184. Slowinski, K., Chamberlain, R. V., Bilewicz, R. & Majda, M. Evidence for Inefficient Chain-to-Chain Coupling in Electron Tunneling through Liquid Alkanethiol Monolayer Films on Mercury. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 4709–4710 (1996).
185. Chiechi, R. C., Weiss, E. A., Dickey, M. D. & Whitesides, G. M. Eutectic gallium-indium (EGaIn): a moldable liquid metal for electrical characterization of self-assembled monolayers. *Angewandte Chemie* **47**, 142–144 (2008).
186. Sayed, S. Y., Fereiro, J. A., Yan, H., McCreery, R. L. & Bergren, A. J. Charge transport in molecular electronic junctions: compression of the molecular tunnel barrier in the strong coupling regime. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **109**, 11498–11503 (2012).
187. Hamoudi, H. *et al.* Orbital-dependent charge transfer dynamics in conjugated self-assembled monolayers. *Physical review letters* **107**, 27801 (2011).

-
188. Querebillo, C. J., Terfort, A., Allara, D. L. & Zharnikov, M. Static Conductance of Nitrile-Substituted Oligophenylene and Oligo(phenylene ethynylene) Self-Assembled Monolayers Studied by the Mercury-Drop Method. *J. Phys. Chem. C* **117**, 25556–25561 (2013).
189. Turchanin, A. & Golzhauser, A. Carbon Nanomembranes. *Advanced materials* **28**, 6075–6103 (2016).
190. Nottbohm, C. T., Turchanin, A., Beyer, A., Stosch, R. & Golzhauser, A. Mechanically stacked 1-nm-thick carbon nanosheets: ultrathin layered materials with tunable optical, chemical, and electrical properties. *Small* **7**, 874–883 (2011).
191. Beyer, A. *et al.* Fully cross-linked and chemically patterned self-assembled monolayers. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **10**, 7233–7238 (2008).
192. Reus, W. F. *et al.* Statistical Tools for Analyzing Measurements of Charge Transport. *J. Phys. Chem. C* **116**, 6714–6733 (2012).
193. Heimel, G., Rissner, F. & Zojer, E. Modeling the electronic properties of pi-conjugated self-assembled monolayers. *Advanced materials* **22**, 2494–2513 (2010).
194. Heimel, G., Romaner, L., Zojer, E. & Brédas, J.-L. Toward control of the metal-organic interfacial electronic structure in molecular electronics: a first-principles study on self-assembled monolayers of pi-conjugated molecules on noble metals. *Nano letters* **7**, 932–940 (2007).
195. Xue, Y. & Ratner, M. A. Microscopic study of electrical transport through individual molecules with metallic contacts. II. Effect of the interface structure. *Phys. Rev. B* **68**, 541 (2003).
196. Kovalchuk, A. *et al.* Dipole-induced asymmetric conduction in tunneling junctions comprising self-assembled monolayers. *RSC Adv* **6**, 69479–69483 (2016).
197. Yildirim, C., Sauter, E., Terfort, A. & Zharnikov, M. Effect of Electron Irradiation on Electric Transport Properties of Aromatic Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **121**, 7355–7364 (2017).
198. Holmlin, R. E. *et al.* Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–Insulator–Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5075–5085 (2001).
199. Ishida, T. *et al.* Electrical Conduction of Conjugated Molecular SAMs Studied by Conductive Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **106**, 5886–5892 (2002).
200. Wold, D. J., Haag, R., Rampi, M. A. & Frisbie, C. D. Distance Dependence of Electron Tunneling through Self-Assembled Monolayers Measured by Conducting Probe Atomic Force Microscopy. Unsaturated versus Saturated Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. B* **106**, 2813–2816 (2002).
201. Wakamatsu, S., Fujii, S., Akiba, U. & Fujihira, M. Dependence of tunneling current through a single molecule of phenylene oligomers on the molecular length. *Ultramicroscopy* **97**, 19–26 (2003).
202. Huisman, E. H., Guédon, C. M., van Wees, B. J. & van der Molen, S. J. Interpretation of transition voltage spectroscopy. *Nano letters* **9**, 3909–3913 (2009).
203. Chen, J., Markussen, T. & Thygesen, K. S. Quantifying transition voltage spectroscopy of molecular junctions. Ab initio calculations. *Phys. Rev. B* **82** (2010).
204. Vilan, A., Cahen, D. & Kraisler, E. Rethinking transition voltage spectroscopy within a generic Taylor expansion view. *ACS nano* **7**, 695–706 (2013).

-
205. Fracasso, D., Muglali, M. I., Rohwerder, M., Terfort, A. & Chiechi, R. C. Influence of an Atom in EGaIn/Ga₂O₃ Tunneling Junctions Comprising Self-Assembled Monolayers. *J. Phys. Chem. C* **117**, 11367–11376 (2013).
206. Kim, B., Beebe, J. M., Jun, Y., Zhu, X.-Y. & Frisbie, C. D. Correlation between HOMO alignment and contact resistance in molecular junctions: aromatic thiols versus aromatic isocyanides. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 4970–4971 (2006).
207. Tan, A. *et al.* Length dependence of frontier orbital alignment in aromatic molecular junctions. *Appl. Phys. Lett.* **101**, 243107 (2012).
208. Ricœur, G., Lenfant, S., Guérin, D. & Vuillaume, D. Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction. A “Transition Voltage Spectroscopy” Study. *J. Phys. Chem. C* **116**, 20722–20730 (2012).
209. Aviram, A. & Ratner, M. A. Molecular rectifiers. *Chemical Physics Letters* **29**, 277–283 (1974).
210. Akkerman, H. B. & Boer, B. de. Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers. *J. Phys.: Condens. Matter* **20**, 13001 (2008).
211. Yoon, H. J. *et al.* Rectification in tunneling junctions: 2,2'-bipyridyl-terminated n-alkanethiolates. *Journal of the American Chemical Society* **136**, 17155–17162 (2014).
212. Park, J. *et al.* Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors. *Nature* **417**, 722–725 (2002).
213. Song, H. *et al.* Observation of molecular orbital gating. *Nature* **462**, 1039–1043 (2009).
214. Dulić, D. *et al.* One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold. *Physical review letters* **91**, 207402 (2003).
215. Whalley, A. C., Steigerwald, M. L., Guo, X. & Nuckolls, C. Reversible switching in molecular electronic devices. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12590–12591 (2007).
216. Casalini, S., Bortolotti, C. A., Leonardi, F. & Biscarini, F. Self-assembled monolayers in organic electronics. *Chemical Society reviews* **46**, 40–71 (2017).
217. Ma, H. *et al.* Low-voltage organic thin-film transistors with π - σ -phosphonic acid molecular dielectric monolayers. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 113303 (2008).
218. Klauk, H., Zschieschang, U., Pflaum, J. & Halik, M. Ultralow-power organic complementary circuits. *Nature* **445**, 745–748 (2007).
219. Facchetti, A., Yoon, M.-H. & Marks, T. J. Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors. New Opportunities for Organic Electronics. *Adv. Mater.* **17**, 1705–1725 (2005).
220. DiBenedetto, S. A., Frattarelli, D., Ratner, M. A., Facchetti, A. & Marks, T. J. Vapor phase self-assembly of molecular gate dielectrics for thin film transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7528–7529 (2008).
221. Rampi, M. A., Schueller, O. J. A. & Whitesides, G. M. Alkanethiol self-assembled monolayers as the dielectric of capacitors with nanoscale thickness. *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1781–1783 (1998).
222. Romaner, L., Heimel, G., Ambrosch-Draxl, C. & Zojer, E. The Dielectric Constant of Self-Assembled Monolayers. *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3999–4006 (2008).

-
223. Góes, M. S., Rahman, H., Ryall, J., Davis, J. J. & Bueno, P. R. A dielectric model of self-assembled monolayer interfaces by capacitive spectroscopy. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **28**, 9689–9699 (2012).
224. Akkerman, H. B. *et al.* Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **104**, 11161–11166 (2007).
225. Beyer, A. *et al.* Fabrication of metal patterns on freestanding graphenoid nanomembranes. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena* **28**, C6D5-C6D10 (2010).
226. Alonso, J. L. & Goldmann, W. H. Feeling the forces. Atomic force microscopy in cell biology. *Life sciences* **72**, 2553–2560 (2003).
227. Jiang, L., Sangeeth, C. S. S. & Nijhuis, C. A. The Origin of the Odd-Even Effect in the Tunneling Rates across EGaIn Junctions with Self-Assembled Monolayers (SAMs) of n-Alkanethiolates. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 10659–10667 (2015).
228. Jiang, L., Sangeeth, C. S. S., Yuan, L., Thompson, D. & Nijhuis, C. A. One-Nanometer Thin Monolayers Remove the Deleterious Effect of Substrate Defects in Molecular Tunnel Junctions. *Nano letters* **15**, 6643–6649 (2015).
229. Wang, B., Luo, J., Wang, X., Wang, H. & Hou, J. G. Dielectric properties and frequency response of self-assembled monolayers of alkanethiols. *Langmuir* **20**, 5007–5012 (2004).
230. Slowinski, K. & Majda, M. Mercury–mercury tunneling junctions. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **491**, 139–147 (2000).
231. Natan, A., Kuritz, N. & Kronik, L. Polarizability, Susceptibility, and Dielectric Constant of Nanometer-Scale Molecular Films. A Microscopic View. *Adv. Funct. Mater.* **20**, 2077–2084 (2010).
232. Osada, M. & Sasaki, T. Two-dimensional dielectric nanosheets. Novel nanoelectronics from nanocrystal building blocks. *Advanced materials* **24**, 210–228 (2012).
233. Natori, K., Otani, D. & Sano, N. Thickness dependence of the effective dielectric constant in a thin film capacitor. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 632–634 (1998).
234. Lanza, V. L. & Herrmann, D. B. The density dependence of the dielectric constant of polyethylene. *J. Polym. Sci.* **28**, 622–625 (1958).
235. Mikheev, E., Hoskins, B. D., Strukov, D. B. & Stemmer, S. Resistive switching and its suppression in Pt/Nb:SrTiO₃ junctions. *Nature communications* **5**, 3990 (2014).
236. Chang, L.-W., Alexe, M., Scott, J. F. & Gregg, J. M. Settling the "dead layer" debate in nanoscale capacitors. *Advanced materials* **21**, 4911–4914 (2009).
237. Barber, J. R. *et al.* Influence of Environment on the Measurement of Rates of Charge Transport across Ag TS /SAM//Ga₂O₃ /EGaIn Junctions. *Chem. Mater.* **26**, 3938–3947 (2014).
238. Zheng, Z. *et al.* Janus nanomembranes: a generic platform for chemistry in two dimensions. *Angewandte Chemie* **49**, 8493–8497 (2010).
239. Zheng, Z. *et al.* Hybrid van der Waals heterostructures of zero-dimensional and two-dimensional materials. *Nanoscale* **7**, 13393–13397 (2015).

-
240. Heitzer, H. M., Marks, T. J. & Ratner, M. A. Molecular Donor-Bridge-Acceptor Strategies for High-Capacitance Organic Dielectric Materials. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 7189–7196 (2015).
241. Heitzer, H. M., Marks, T. J. & Ratner, M. A. Maximizing the dielectric response of molecular thin films via quantum chemical design. *ACS nano* **8**, 12587–12600 (2014).
242. Kaiser, C. D. Untersuchung der elektroneninduzierten Vernetzung von ortho-Halogenbiphenylthiolen mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie. Bachelorarbeit. Universität Bielefeld, 2016.
243. Frei, M., Aradhya, S. V., Koentopp, M., Hybertsen, M. S. & Venkataraman, L. Mechanics and chemistry. Single molecule bond rupture forces correlate with molecular backbone structure. *Nano letters* **11**, 1518–1523 (2011).
244. Ward, D. R. *et al.* Simultaneous measurements of electronic conduction and Raman response in molecular junctions. *Nano letters* **8**, 919–924 (2008).
245. Reddy, P., Jang, S.-Y., Segalman, R. A. & Majumdar, A. Thermoelectricity in molecular junctions. *Science* **315**, 1568–1571 (2007).
246. Iacovita, C. *et al.* Visualizing the spin of individual cobalt-phthalocyanine molecules. *Physical review letters* **101**, 116602 (2008).
247. Vincent, R., Klyatskaya, S., Ruben, M., Wernsdorfer, W. & Balestro, F. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature* **488**, 357–360 (2012).
248. Aradhya, S. V. & Venkataraman, L. Single-molecule junctions beyond electronic transport. *Nature nanotechnology* **8**, 399–410 (2013).
249. Chen, J. Large On-Off Ratios and Negative Differential Resistance in a Molecular Electronic Device. *Science* **286**, 1550–1552 (1999).
250. Vilan, Shanzer & Cahen. Molecular control over Au/GaAs diodes. *Nature* **404**, 166–168 (2000).
251. Chabinyk, M. L. *et al.* Molecular Rectification in a Metal–Insulator–Metal Junction Based on Self-Assembled Monolayers. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11730–11736 (2002).
252. Loo, Y.-L., Lang, D. V., Rogers, J. A. & Hsu, J. W. P. Electrical Contacts to Molecular Layers by Nanotransfer Printing. *Nano letters* **3**, 913–917 (2003).
253. Wold, D. J. & Frisbie, C. D. Fabrication and Characterization of Metal–Molecule–Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5549–5556 (2001).
254. Engelkes, V. B., Beebe, J. M. & Frisbie, C. D. Analysis of the causes of variance in resistance measurements on metal-molecule-metal junctions formed by conducting-probe atomic force microscopy. *J. Phys. Chem. B* **109**, 16801–16810 (2005).
255. Castañeda Ocampo, O. E. *et al.* Mechanism of Orientation-Dependent Asymmetric Charge Transport in Tunneling Junctions Comprising Photosystem I. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 8419–8427 (2015).
256. Yang, Y., Singh, J. & Ruths, M. Friction of aromatic thiol monolayers on silver. SFA and AFM studies of adhesive and non-adhesive contacts. *RSC Adv* **4**, 18801–18810 (2014).

-
257. McCarthy, F. J., Buck, M. & Hähner, G. Friction and Adhesion on Different Phases of a Biphenyl-Alkanethiol Self-Assembled Monolayer on Gold Studied with Scanning Force Microscopy. *J. Phys. Chem. C* **112**, 19465–19469 (2008).
258. Bhushan, B. & Liu, H. Nanotribological properties and mechanisms of alkylthiol and biphenyl thiol self-assembled monolayers studied by AFM. *Phys. Rev. B* **63**, 607 (2001).
259. Liu, H. & Bhushan, B. Investigation of nanotribological properties of self-assembled monolayers with alkyl and biphenyl spacer chains (Invited). *Ultramicroscopy* **91**, 185–202 (2002).
260. Hild, W., Opitz, A., Schaefer, J. A. & Scherge, M. The effect of wetting on the microhydrodynamics of surfaces lubricated with water and oil. *Wear* **254**, 871–875 (2003).
261. Pawlak, Z., Urbaniak, W. & Oloyede, A. The relationship between friction and wettability in aqueous environment. *Wear* **271**, 1745–1749 (2011).
262. Thies, S. Benetzbarkeit und Oberflächenenergie von aromatischen SAMs und CNMs. Bachelorarbeit.
263. Muller, V. M., Derjaguin, B. V. & Toporov, Y.P. On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane. *Colloids and Surfaces* **7**, 251–259 (1983).
264. Engelkes, V. B. & Frisbie, C. D. Simultaneous nanoindentation and electron tunneling through alkanethiol self-assembled monolayers. *J. Phys. Chem. B* **110**, 10011–10020 (2006).
265. Yuan, L., Jiang, L., Zhang, B. & Nijhuis, C. A. Dependency of the tunneling decay coefficient in molecular tunneling junctions on the topography of the bottom electrodes. *Angewandte Chemie* **53**, 3377–3381 (2014).
266. Laibinis, P. E. & Whitesides, G. M. Self-assembled monolayers of n-alkanethiolates on copper are barrier films that protect the metal against oxidation by air. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 9022–9028 (1992).
267. Harder, P., Grunze, M., Dahint, R., Whitesides, G. M. & Laibinis, P. E. Molecular Conformation in Oligo(ethylene glycol)-Terminated Self-Assembled Monolayers on Gold and Silver Surfaces Determines Their Ability To Resist Protein Adsorption. *J. Phys. Chem. B* **102**, 426–436 (1998).
268. Aswal, D. K., Lenfant, S., Guerin, D., Yakhmi, J. V. & Vuillaume, D. Self assembled monolayers on silicon for molecular electronics. *Analytica Chimica Acta* **568**, 84–108 (2006).
269. Fan, F.-R. F. *et al.* Charge Transport through Self-Assembled Monolayers of Compounds of Interest in Molecular Electronics. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 5550–5560 (2002).
270. Campbell, I. H. *et al.* Controlling Schottky energy barriers in organic electronic devices using self-assembled monolayers. *Phys. Rev. B* **54**, R14321-R14324 (1996).
271. Boer, B. de, Hadipour, A., Mandoc, M. M., van Woudenberg, T. & Blom, P. W. M. Tuning of Metal Work Functions with Self-Assembled Monolayers. *Adv. Mater.* **17**, 621–625 (2005).
272. Hamadani, B. H., Corley, D. A., Cizek, J. W., Tour, J. M. & Natelson, D. Controlling charge injection in organic field-effect transistors using self-assembled monolayers. *Nano letters* **6**, 1303–1306 (2006).
273. Rusu, P. C. & Brocks, G. Work functions of self-assembled monolayers on metal surfaces by first-principles calculations. *Phys. Rev. B* **74**, 9500 (2006).

-
274. Wang, L. *et al.* Is there a Au-S bond dipole in self-assembled monolayers on gold? *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**, 4287–4290 (2010).
275. Osella, S., Cornil, D. & Cornil, J. Work function modification of the (111) gold surface covered by long alkanethiol-based self-assembled monolayers. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **16**, 2866–2873 (2014).
276. Wang, L. *et al.* Electronic Structure of Self-Assembled Monolayers on Au(111) Surfaces. The Impact of Backbone Polarizability. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 3766–3775 (2009).
277. Melitz, W., Shen, J., Kummel, A. C. & Lee, S. Kelvin probe force microscopy and its application. *Surface Science Reports* **66**, 1–27 (2011).
278. Rosenwaks, Y., Shikler, R., Glatzel, T. & Sadewasser, S. Kelvin probe force microscopy of semiconductor surface defects. *Phys. Rev. B* **70**, 2091 (2004).
279. Jacobs, H. O., Knapp, H. F. & Stemmer, A. Practical aspects of Kelvin probe force microscopy. *Review of Scientific Instruments* **70**, 1756–1760 (1999).
280. Palermo, V., Palma, M. & Samorì, P. Electronic Characterization of Organic Thin Films by Kelvin Probe Force Microscopy. *Adv. Mater.* **18**, 145–164 (2006).
281. Sauter, E., Yildirim, C., Terfort, A. & Zharnikov, M. Adjustment of the Work Function of Pyridine and Pyrimidine Substituted Aromatic Self-Assembled Monolayers by Electron Irradiation. *J. Phys. Chem. C* **121**, 12834–12841 (2017).
282. Nottbohm, C. T., Turchanin, A., Beyer, A. & Götzhäuser, A. Direct e-beam writing of 1 nm thin carbon nanoribbons. *J. Vac. Sci. Technol. B* **27**, 3059 (2009).
283. Sadewasser, S., Glatzel, T., Rusu, M., Jäger-Waldau, A. & Lux-Steiner, M. C. High-resolution work function imaging of single grains of semiconductor surfaces. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2979–2981 (2002).
284. Fenwick, O. *et al.* Modulating the charge injection in organic field-effect transistors. Fluorinated oligophenyl self-assembled monolayers for high work function electrodes. *J. Mater. Chem. C* **3**, 3007–3015 (2015).
285. Panchal, V., Pearce, R., Yakimova, R., Tzalenchuk, A. & Kazakova, O. Standardization of surface potential measurements of graphene domains. *Scientific reports* **3**, 2597 (2013).
286. Domanski, A. L. *et al.* Kelvin probe force microscopy in nonpolar liquids. *Langmuir* **28**, 13892–13899 (2012).
287. Karthäuser, S. Control of molecule-based transport for future molecular devices. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 13001 (2011).
288. Verwüster, E., Hofmann, O. T., Egger, D. A. & Zojer, E. Electronic Properties of Biphenylthiolates on Au(111). The Impact of Coverage Revisited. *J. Phys. Chem. C* **119**, 7817–7825 (2015).
289. McNally, H., Janes, D.B., Kasibhatla, B. & Kubiak, C.P. Electrostatic investigation into the bonding of poly(phenylene) thiols to gold. *Superlattices and Microstructures* **31**, 239–245 (2002).
290. Orgiu, E., Crivillers, N., Rotzler, J., Mayor, M. & Samorì, P. Tuning the charge injection of P3HT-based organic thin-film transistors through electrode functionalization with oligophenylene SAMs. *J. Mater. Chem.* **20**, 10798 (2010).

-
291. Dhirani, A.-A., Zehner, R. W., Hsung, R. P., Guyot-Sionnest, P. & Sita, L. R. Self-Assembly of Conjugated Molecular Rods. A High-Resolution STM Study. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 3319–3320 (1996).
292. Tao, Y.-T. *et al.* Structure Evolution of Aromatic-Derivatized Thiol Monolayers on Evaporated Gold. *Langmuir* **13**, 4018–4023 (1997).
293. Tour, J. M. *et al.* Self-Assembled Monolayers and Multilayers of Conjugated Thiols, .alpha.,.omega.-Dithiols, and Thioacetyl-Containing Adsorbates. Understanding Attachments between Potential Molecular Wires and Gold Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 9529–9534 (1995).
294. Hlawacek, G. *et al.* Visualization of steps and surface reconstructions in Helium Ion Microscopy with atomic precision. *Ultramicroscopy* **162**, 17–24 (2016).
295. Hlawacek, G. *et al.* Imaging ultra thin layers with helium ion microscopy. Utilizing the channeling contrast mechanism. *Beilstein journal of nanotechnology* **3**, 507–512 (2012).
296. Song, S. M., Park, J. K., Sul, O. J. & Cho, B. J. Determination of work function of graphene under a metal electrode and its role in contact resistance. *Nano letters* **12**, 3887–3892 (2012).
297. Rissner, F. *et al.* Understanding the electronic structure of metal/SAM/organic-semiconductor heterojunctions. *ACS nano* **3**, 3513–3520 (2009).
298. Lee, C. W., Min, B. J., Kim, S. I. & Jeong, H. K. Stacking of water molecules in hydrophilic graphene oxides characterized by Kelvin probe force microscopy. *Carbon* **54**, 353–358 (2013).
299. Nottbohm, C. T., Wiegmann, S., Beyer, A. & Golzhauser, A. Holey nanosheets by patterning with UV/ozone. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **12**, 4324–4328 (2010).
300. Schnietz, M. *et al.* Chemically functionalized carbon nanosieves with 1-nm thickness. *Small* **5**, 2651–2655 (2009).
301. Du, W. *et al.* On-chip molecular electronic plasmon sources based on self-assembled monolayer tunnel junctions. *Nature Photon* **10**, 274–280 (2016).
302. Balaur, E. & Peele, A. G. Electron-beam-induced alteration of the dielectric properties of sandwiched self-assembled organic monolayers. *Journal of Applied Physics* **107**, 74103 (2010).
303. HOLT, L. Langmuir-Blodgett Multi-monolayers as Thin Film Dielectrics. *Nature* **214**, 1105 (1967).
304. Budianto, Y., Aoki, A. & Miyashita, T. Ultrathin Polymer Film Capacitor Composed of Poly(N -alkylacrylamide) Langmuir–Blodgett Films. *Macromolecules* **36**, 8761–8765 (2003).
305. Samant, S. P. *et al.* Directed Self-Assembly of Block Copolymers for High Breakdown Strength Polymer Film Capacitors. *ACS applied materials & interfaces* **8**, 7966–7976 (2016).
306. Wang, Y., Zhou, X., Chen, Q., Chu, B. & Zhang, Q. Recent development of high energy density polymers for dielectric capacitors. *IEEE Trans. Dielect. Electr. Insul.* **17**, 1036–1042 (2010).
307. DelRio, F. W., Jaye, C., Fischer, D. A. & Cook, R. F. Elastic and adhesive properties of alkanethiol self-assembled monolayers on gold. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 131909 (2009).
308. Preiner, M. J. & Melosh, N. A. Creating large area molecular electronic junctions using atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 213301 (2008).

-
309. Kronemeijer, A. J. *et al.* Electrical characteristics of conjugated self-assembled monolayers in large-area molecular junctions. *Appl. Phys. Lett.* **97**, 173302 (2010).
310. Bergren, A. J., McCreery, R. L., Stoyanov, S. R., Gusarov, S. & Kovalenko, A. Electronic Characteristics and Charge Transport Mechanisms for Large Area Aromatic Molecular Junctions. *J. Phys. Chem. C* **114**, 15806–15815 (2010).
311. McCreery, R. L. & Bergren, A. J. Progress with molecular electronic junctions. Meeting experimental challenges in design and fabrication. *Advanced materials* **21**, 4303–4322 (2009).
312. Li, T. *et al.* Solution-processed ultrathin chemically derived graphene films as soft top contacts for solid-state molecular electronic junctions. *Advanced materials* **24**, 1333–1339 (2012).
313. Levendorf, M. P. *et al.* Graphene and boron nitride lateral heterostructures for atomically thin circuitry. *Nature* **488**, 627–632 (2012).
314. Chen, Z.-G. *et al.* Observation of an intrinsic bandgap and Landau level renormalization in graphene/boron-nitride heterostructures. *Nature communications* **5**, 4461 (2014).
315. Dai, S. *et al.* Graphene on hexagonal boron nitride as a tunable hyperbolic metamaterial. *Nature nanotechnology* **10**, 682–686 (2015).
316. Shi, G. *et al.* Boron nitride-graphene nanocapacitor and the origins of anomalous size-dependent increase of capacitance. *Nano letters* **14**, 1739–1744 (2014).
317. Zhang, C. *et al.* Direct growth of large-area graphene and boron nitride heterostructures by a co-segregation method. *Nature communications* **6**, 6519 (2015).
318. Ferrari, A. C. *et al.* Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Physical review letters* **97**, 187401 (2006).
319. Graf, D. *et al.* Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano letters* **7**, 238–242 (2007).
320. Sahoo, M., Antony, R. P., Mathews, T., Dash, S. & Tyagi, A. K. (AIP2013), pp. 1262–1263.
321. Bischoff, D. *et al.* Raman spectroscopy on etched graphene nanoribbons. *Journal of Applied Physics* **109**, 73710 (2011).
322. Schwan, J., Ulrich, S., Batori, V., Ehrhardt, H. & Silva, S. R. P. Raman spectroscopy on amorphous carbon films. *Journal of Applied Physics* **80**, 440–447 (1996).
323. Li, X. *et al.* Transfer of large-area graphene films for high-performance transparent conductive electrodes. *Nano letters* **9**, 4359–4363 (2009).
324. Wang, L. *et al.* Detection of resonant impurities in graphene by quantum capacitance measurement. *Phys. Rev. B* **89**, 10590 (2014).
325. Zhan, C., Neal, J., Wu, J. & Jiang, D.-e. Quantum Effects on the Capacitance of Graphene-Based Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **119**, 22297–22303 (2015).
326. Hattori, Y., Taniguchi, T., Watanabe, K. & Nagashio, K. Layer-by-layer dielectric breakdown of hexagonal boron nitride. *ACS nano* **9**, 916–921 (2015).

-
327. Yuan, L., Jiang, L., Thompson, D. & Nijhuis, C. A. On the remarkable role of surface topography of the bottom electrodes in blocking leakage currents in molecular diodes. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 6554–6557 (2014).
328. Beamson, G., Bunn, A. & Briggs, D. High-resolution monochromated XPS of poly(methyl methacrylate) thin films on a conducting substrate. *Surf. Interface Anal.* **17**, 105–115 (1991).
329. Girardeaux, C. & Pireaux, J.-J. Analysis of Poly(methyl methacrylate) (PMMA) by XPS. *Surface Science Spectra* **4**, 134–137 (1996).

9. Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES PRÄKURSOR MOLEKÜLS FÜR SAMS UND EINIGE BEISPIELE MIT UNTERSCHIEDLICHEN RÜCKGRATE, KOPFGRUPPEN UND ENDGRUPPEN. (ABBILDUNG STAMMT AUS [7])	9
ABBILDUNG 2: ÜBERSICHT ÜBER DIE VIELFALT AN AROMATISCHEN PRÄKURSOR MOLEKÜLEN FÜR SAMS. (1A-C) STÄBCHENFÖRMIGE MOLEKÜLE, DIE EINE GEWISSE ROTATIONSFREIHEIT DER EINZELNEN PHENYLGRUPPEN BESITZEN, (2A-F) KONDENSIERTE MOLEKÜLE, DEREN RÜCKGRAT EINE HÖHERE STEIFHEIT AUFWEISEN UND (3A-C) SPERRIGE UND VOLUMINÖSE MOLEKÜLE, DIE NUR WENIGER DICHTGEPACKTE MONOLAGEN FORMEN (ABBILDUNG STAMMT AUS [14]).	10
ABBILDUNG 3: (I) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES VERNETZUNGSVORGANGS. A) DIE BESTRAHLUNG MIT PRIMÄRELEKTRONEN SORGT DAFÜR, DASS B) AUS DER OBERFLÄCHE STAMMENDE SEKUNDARELEKTRONEN VON DEN KOHLENSTOFFATOMEN EINGEFANGEN WERDEN UND C) DABEI EIN WASSERSTOFFATOM ABLÖSEN. D) SELBSTAUSTILGUNG ANGEREGTER ZUSTÄNDE MITTELS TUNNELN DER ELEKTRONEN ZUM SUBSTRAT. (II) TEMPERATURABHÄNGIGE XPS-STUDIE AN BPT-SAM: (A) S2P SPEKTRUM. (B) ABNAHME DES C1S UND (C) S2P SIGNALS. TEMPERATURABHÄNGIGE XPS-STUDIE AN BPT-CNM: (D) S2P SPEKTRUM. (E) ABNAHME DES C1S UND (F) S2P SIGNALS. (III) (A) UND (B) NEXAFS-SPEKTREN VON UNBEHANDELTEN UND VERNETZTEN SAMS. (IV) UPS-SPEKTREN VON BPT-SAM, -CNM UND SIMULATIONEN VON BIPHENYL-PAAREN. (ALLE ABBILDUNGEN STAMMEN AUS [37])	13
ABBILDUNG 4: I TDS-SPEKTREN EINES (A) BPT-SAM UND (B) EINER BPT-CNM. II SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER A) ANORDNUNG VON BPT-SAMS, B) DEM VERHALTEN VON SAMS BEI STEIGENDER HEIZTEMPERATUR, C-F) DEN MÖGLICHEN VERNETZUNGSKONFIGURATIONEN UND G) EINER MÖGLICHEN MOLEKÜLKONFIGURATION NACH DEM VERNETZEN. (ALLE ABBILDUNGEN STAMMEN AUS [37]) III HREELS-SPEKTRUM EINES UNBEHANDELTEN UND BESTRAHLTEN TPT-SAM. DIE VERWENDETE ELEKTRONENENERGIE ENTSpricht 6 eV. (ABBILDUNG STAMMT AUS [48])	15
ABBILDUNG 5: I A-H) HIM AUFNAHMEN VON TRANSFERIERTEN CNMS, DIE ALLE MIT UNTERSCHIEDLICHEN IONENDOSEN BESTRAHLT WURDEN. II DIE FLÄCHENBEDECKUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER BESTRAHLUNGSDOSIS WEIST DREI PHASEN DER CNM BILDUNG AUF. (ABBILDUNGEN STAMMT AUS [51]) III STM ABBILDUNG VON A) BPT-SAM UND B) -CNM AUF Cu(111). (ABBILDUNG STAMMT AUS [52])	17
ABBILDUNG 6: I DFT SIMULATIONEN AN A) UNBEHANDELTEN UND B) VERNETZTEN BPT-SAM. DIE VERNETZUNG FÜHRT ZUR BILDUNG VON GRAPHENDOMÄNEN. (ABBILDUNG STAMMT AUS [57]) II A-C) MOLEKULARDYNAMIK-SIMULATIONEN, BEI DENEN NICHT DAS GLOBALE MINIMUM, SONDERN QUASISTABILE LOKALE MINIMA DIE AMORPHE STRUKTUR DER CNM BESCHREIBEN III DIE AUSGANGSKONFIGURATION DER MOLEKÜLE BESTIMMT DIE FINALE ANORDNUNG NACH DEM VERNETZEN: A) DREIECKIGES GITTER ODER B) FISCHGRÄTENMUSTER. (ABBILDUNG STAMMT AUS [58])	19
ABBILDUNG 7: (I) A. STM ABBILDUNG EINER GRAPHENMONOLAGE UND B. EINER GRAPHENMULTILAGE, EINDEUTIG ZU ERKENNEN AN DER „THREE-FOR-SIX“ KONFIGURATION, DIE MAN AUCH BEI GRAPHIT SIEHT. (ABBILDUNG STAMMT AUS [59]) (II) KRISTALLGITTER, BRILLOUIN ZONE, III 3D DISPERSIONSRELATION UND IV AMBIPOLARES VERHALTEN VON GRAPHEN. (ABBILDUNGEN STAMMEN AUS [60])	20
ABBILDUNG 8: (I) RAMAN SPEKTRUM VON NC GRAPHEN AUF SiO ₂ . (II) A) ABERRATIONS-KORRIGIERTE HOCHAUFLÖSUNGS-TRANSMISSIONSELEKTRONENMIKROSKOPIE (HRTEM) AUFNAHME VON FREISTEHENDEM NC-GRAPHEN. LOKALE FOURIERTRANSFORMATION VERIFIZIEREN DIE PRÄSENZEN ZWEIER PHASEN: B) AMORPHER KOHLENSTOFF UND C) GRAPHEN. (ABBILDUNGEN STAMMEN AUS [49]) ⁴⁹ (III) DER FLÄCHENWIDERSTAND EINER EINZELLAGE NC-GRAPHENS IN ABHÄNGIGKEIT DER PYROLYSETEMPERATUR. (ABBILDUNG STAMMT AUS [94])	23

ABBILDUNG 9: I TEMPERATURABHÄNGIGE MESSUNG DER LEITFÄHIGKEIT VON BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN PYROLYSIERTEM NC-GRAPHEN. II TEMPERATURABHÄNGIGE MESSUNG DER LEITFÄHIGKEIT VON NC-GRAPHEN, DAS AUS UNTERSCHIEDLICH VIELEN CNM-LAGEN HERGESTELLT WURDE. (ABBILDUNGEN STAMMEN AUS [49])	24
ABBILDUNG 10: (I) HERSTELLUNG EINER EGAIN-SPITZE VOM A-E) HERSTELLEN EINER SPITZE BIS HIN F) ZUM FORMEN EINES MOLEKÜL-TUNNELKONTAKTS. (ABBILDUNG STAMMT AUS [154]) (II) ÜBERSICHT DER TUNNELABKLINGKONSTANTE B UND J_0 VON ALKANTHIOLE FÜR UNTERSCHIEDLICHE MESSMETHODEN. (ABBILDUNG STAMMT AUS [127]) ¹²⁷ (III) HIM-AUFNAHME EINER EGAIN-SPITZE.	36
ABBILDUNG 11: (I) A) NYQUIST DIAGRAMM, B) BODE DARSTELLUNG DES LOGARITHMISCH AUFGETRAGENEN SCHEINWIDERSTANDS UND C) DER PHASE EINES R-C ELEMENTS. (II) NYQUIST DARSTELLUNG EINER A) CPE UND B) EINES R-CPE ELEMENTS FÜR UNTERSCHIEDLICHE EXPONENTEN A.	40
ABBILDUNG 12: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER EINZELNEN TRANSFERSCHRITTE EINER CNM. (I) IM ERSTEN SCHRITT WIRD PMMA ZUM STABILISIEREN DER DÜNNEN NANOMEMBRANE AUFGEBRACHT. (II) DANN WIRD DAS GOLD AUFGELÖST UND DAS SCHICHTSYSTEM MIT DEM ZIELSUBSTRAT AUS DEM WASSER GEHOLT. (III) IM LETZTEN SCHRITT MUSS NUR NOCH DAS PMMA IM ACETON AUFGELÖST WERDEN.	43
ABBILDUNG 13: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER MOLEKÜLKONTAKTE MIT GOLD-/EGAIN-ELEKTRODEN UND (I) BPT-SAM, (II) BPT-CNM UND (III) GEHEIZTEN BPT-CNM. 3D-AUFTRAGUNG DER I-V HISTOGRAMME IM $\log J $ -V PLOT FÜR (IV) BPT-SAM, (V) BPT-CNM UND (VI) GEHEIZTE BPT-CNM. (ABBILDUNGEN STAMMEN AUS [34])	50
ABBILDUNG 14: ZUSAMMENFASSUNG ALLER GEMITTELTEN I-V KURVEN FÜR SAMs UND CNMs. (ABBILDUNG STAMMT AUS [34])	51
ABBILDUNG 15: (I) I-V CHARAKTERISTIK VON BPT-SAM (TÜRKIS) UND BPT-CNM (BLAU). DIE LEICHTE ASYMMETRIE DER SAM CHARAKTERISTIK HAT IHREN URSPRUNG IN DER ASYMMETRISCHEN BINDUNGSKONFIGURATION ZU DEN ELEKTRODEN. NACH DER BESTRAHLUNG NIMMT DER TUNNELSTROM AB UND DIE I-V CHARAKTERISTIK WIRD SYMMETRISCH. (II) I-V CHARAKTERISTIK VON BPT-CNM (BLAU) UND GEHEIZTE BPT-CNM (ROT). (ABBILDUNGEN STAMMEN AUS [34])	52
ABBILDUNG 16: AUFTRAGUNG DER TUNNELSTROMDICHTHE J IN ABHÄNGIGKEIT VON DER EFFEKTIVEN DICKE D IM HALBLOGARITHMISCHEN DARSTELLUNG.....	54
ABBILDUNG 17: AUFTRAGUNG DER ABKLINGKONSTANTE IN ABHÄNGIGKEIT DER ANGELEGTE POSITIVEN (OBEN) UND NEGATIVEN (UNTEN) SPANNUNG. (ABBILDUNG STAMMT AUS [34])	55
ABBILDUNG 18: MITTELWERTE DER J-V KURVEN FÜR SAMs UND CNMs, AUFGETRAGEN IN FOWLER-NORDHEIM DARSTELLUNG. (ABBILDUNG STAMMT AUS [34])	57
ABBILDUNG 19: DARSTELLUNG DER ÜBERGANGSSPANNUNGEN VON SAMs (TÜRKIS) UND CNMs (BLAU) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER PHENYLZAHL. (ABBILDUNG STAMMT AUS [34])	58
ABBILDUNG 20: (I) I-V KURVEN VON MULTILAGEN BPT-CNMs. (II) HALBLOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DES TUNNELSTROMS (BEI -0.1 V) IN ABHÄNGIGKEIT VON DER BARRIERENDICKE.....	59
ABBILDUNG 21: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG EINES (I) BPT-SAM UND (II) -CNM TUNNELKONTAKTES MIT GOLD UND EGAIN-ELEKTRODEN. (III) ALLE VERWENDETEN OPT, PHENYL-, BIPHENYL-, P-TERPHENYL- UND P-QUATERPHENYL-THIOLE. (IV) ERSATZSCHALTREIS ZUR BESCHREIBUNG EINES EGAIN TUNNELKONTAKTES.	66
ABBILDUNG 22: BODE-DIAGRAMM FÜR OPT-SAMs. AUF DER Y-ACHSE SIND (I) DIE PHASE UND DER (II) BLINDWIDERSTAND HALB- UND DOPPELLOGARITHMISCH IN ABHÄNGIGKEIT VON DER FREQUENZ AUFGETRAGEN. DIE DURCHGEZOGENEN LINIEN STELLEN DIE ZUGEHÖRIGE BESCHREIBUNG DURCH DAS ERSATZSCHALTBILD DAR.	67
ABBILDUNG 23: BODE-DIAGRAMM FÜR OPT-CNMs. AUF DER Y-ACHSE SIND (I) DIE PHASE UND DER (II) BLINDWIDERSTAND HALB- UND DOPPELLOGARITHMISCH IN ABHÄNGIGKEIT VON DER FREQUENZ AUFGETRAGEN. DIE DURCHGEZOGENEN LINIEN STELLEN DIE ZUGEHÖRIGE BESCHREIBUNG DURCH DAS ERSATZSCHALTBILD DAR.	68

ABBILDUNG 24: (I) NYQUIST-DIAGRAMM VON TPT–CNM TUNNELKONTAKTEN, ZUSÄTZLICH ZU DER WECHSELSPANNUNG, WIRD EINE GLEICHSPANNUNG ANGELEGT, UM DIE (II) KAPAZITÄT-SPANNUNG CHARAKTERISTIK DES MOLEKÜLKONDENSATORS ZU BESTIMMEN. DIE DURCHGEZOGENEN LINIEN STELLEN DIE ZUGEHÖRIGE BESCHREIBUNG DURCH DAS ERSATZSCHALTBILD DAR.	69
ABBILDUNG 24: DARSTELLUNG DES LINEAREN ZUSAMMENHANGS ZWISCHEN DER KAPAZITÄT UND DER KONTAKTFLÄCHE FÜR (I) SAMs UND (II) CNMs. AUS DER STEIGUNG DER GERADEN WURDE DIE DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE BESTIMMT.	70
ABBILDUNG 25: (I) AUFTRAGUNG DER INVERSEN KAPAZITÄTSDICHTE VON OPT–SAMs UND OPT–CNMs IN ABHÄNGIGKEIT VON DER EFFEKTIVEN SCHICHTDICKE. (II) HALBLOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DES GEMESSENEN TUNNELWIDERSTANDS IN ABHÄNGIGKEIT VON DER EFFEKTIVEN SCHICHTDICKE. IN BEIDEN ABBILDUNGEN WURDEN DIE MITTELWERTE UND DIE STANDARDABWEICHUNGEN DER AUS DEM ERSATZSCHALTBILD EXTRAHIERTEN KAPAZITÄTEN UND TUNNELWIDERSTÄNDEN AUFGETRAGEN.	72
ABBILDUNG 26: BESTIMMUNG DER DURCHBRUCHSSPANNUNG. TYPISCHE (I) $ Z $ -V UND (II) θ -V KENNLINIE VON TPT–SAM UND –CNM.	74
ABBILDUNG 27: DOSISABHÄNGIGE MESSREIHEN. (I) DARSTELLUNG DES TUNNELWIDERSTANDS IN ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTRONENDOSIS IN EINER DOPPELLOGARITHMISCHEN AUFTRAGUNG. (II) DIE ENTWICKLUNG DER KAPAZITÄTSDICHTE IN ABHÄNGIGKEIT DER ELEKTRONENDOSIS. FÜR DIE REALISIERUNG GERINGER ELEKTRONENDICHTE WURDE EINE PROBE IM UHV-SYSTEM MIT EINER ELEKTRONENENERGIE VON 50 eV BESTRAHLT (BLAUER MESSWERT). DIE BLAUE LINIE STELLT JEWEILS DEN TUNNELWIDERSTAND UND DIE KAPAZITÄTSDICHTE VON TPT–SAM DAR.	75
ABBILDUNG 28: UNTERSCHIEDLICHE MOLEKÜLE MIT VARIIERENDER ENDGRUPPE UND DIE VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN.	76
ABBILDUNG 29: AUFTRAGUNG DER (I) KAPAZITÄTSDICHTE UND DES (II) TUNNELWIDERSTANDS VON SAMs UND CNMs AUS BIPHENYL-PRÄKURSOR MIT FUNKTIONALISIERUNG.	77
ABBILDUNG 30: (I) XPS SPEKTREN DER BROM 3P SIGNALE VON 4-BR-BPT–SAM MIT STEIGENDER BESTRAHLUNGSDOSIS (6 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ PRO 10 MINUTEN). (II) VERGLEICH DER SIGNALABNAHME DER HALOGEN-SUBSTITUENTEN MIT STEIGENDEM VERNETZUNGSGRAD. DA DAS BROM BEIM 4-BR-BPT–SAM AN DER ENDGRUPPE SITZT, SIND NUR GERINGE DOSEN NOTWENDIG UM ALLE BROMATOME ABZUSPALTEN. (ABBILDUNGEN AUS [240])	78
ABBILDUNG 31: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER BEIDEN MESSMETHODEN: (A) CP-AFM AN STRUKTURIERTER NBPT–SAM/CNM. (B) PASSIVIERTE EGAIN SPITZE ALS TOP-ELEKTRODE AN MOLEKÜLKONTAKTEN AN GROßFLÄCHIGEN NBPT–SAMs UND –CNMs.	86
ABBILDUNG 32: CP-AFM UNTERSUCHUNGEN AN NBPT–SAM UND –CNM AUF Au(111)/GLIMMER: (A) HÖHENPROFIL, (B) REIBUNGSKRAFTPROFIL UND (C) STROMABBILDUNG. VERGRÖßERUNG DES (D) HÖHENPROFILS, (E) REIBUNGSPROFILS UND (F) STROMBILDES EINES VERNETZTEN BEREICHES. ALLE MESSUNGEN WURDEN MIT EINER ANGELEGTE SPANNUNG VON 100 mV DURCHFÜHRT. (ABBILDUNG STAMMT AUS [35])	87
ABBILDUNG 33: CP-AFM UNTERSUCHUNGEN AN NBPT–SAM UND –CNM AUF GOLD/SILIZIUM: (A) HÖHENPROFIL, (B) REIBUNGSKRAFTPROFIL UND (C) STROMABBILDUNG. VERGRÖßERUNG DES (D) HÖHENPROFILS, (E) REIBUNGSPROFILS UND (F) STROMBILDES EINES VERNETZTEN BEREICHES. DIE RUNDEN BEREICHE WURDEN DURCH ELEKTRONENBESTRAHLUNG VERNETZT. (ABBILDUNG STAMMT AUS [35])	89
ABBILDUNG 34: VERGRÖßERUNG DES ÜBERGANGS ZWISCHEN SAMs UND CNMs IM (A) HÖHENPROFIL UND (B) STROMBILD. (ABBILDUNG STAMMT AUS [35])	90
ABBILDUNG 35: 2D I-V HISTOGRAMM VON NBPT–SAMs (A, C) UND –CNMs (B, D) AUF Au/GLIMMER UND Au/Si. (ABBILDUNG STAMMT AUS [35])	91
ABBILDUNG 36: HISTOGRAMME DER STROMDICHT BEI +0.4 V AN TUNNELKONTAKTEN BESTEHEND AUS (A) NBPT–SAM/Au/GLIMMER, (B) NBPT–SAM/Au/Si, (C) NBPT–CNM/Au/GLIMMER UND (D)	

NBPT–CNM/AU/SI. DER ERWARTUNGSWERT UND DIE STANDARTABWEICHUNG WURDEN ANHAND DER GAUßVERTEILUNG (ROTE FUNKTION) ERMITTELT. (ABBILDUNG STAMMT AUS [35])	92
ABBILDUNG 37: LOG $ I $ -V DARSTELLUNG DER MESSUNGEN FÜR ALLE UNTERSUCHTEN SYSTEME. (ABBILDUNG STAMMT AUS [35])	94
ABBILDUNG 38: (A) ZUSAMMENFASSUNG DER STROMDICHTEN BEI +0.4 V FÜR BEIDE MESSMETHODEN AN ALLEN UNTERSUCHTEN SYSTEMEN. (B) ZUSAMMENFASSUNG DER TV VON SAMs UND CNMs AUF AU/GLIMMER UND AU/SI FÜR POSITIVE UND NEGATIVE SPANNUNGEN. (ABBILDUNG STAMMT AUS [35])	95
ABBILDUNG 39: (I) HÖHENPROFIL VON STRUKTURIERTEN PT–SAMs. ABBILDUNG DER AUSTRITTSARBEIT VON STRUKTURIERTEM (II) PT–, (III) BPT– UND (IV) TPT–SAM. DIE HELLEN BEREICHE WURDEN MIT NIEDERENERGETISCHEN ELEKTRONEN BESTRAHLT. (SCANPARAMETER: $F_0 = 163 - 166$ KHZ, $U_{AC} = 500$ MV, ZEIT/LINIE 4s).....	102
ABBILDUNG 40: AUSTRITTSARBEIT VON STRUKTURIERTEM (A) NBPT- UND (B) CBPT–SAM. (SCANPARAMETER: $F_0 = 163.13$ KHZ, $U_{AC} = 500$ MV, ZEIT/LINIE 2s)	105
ABBILDUNG 41: (A) ÜBERSICHT ÜBER DIE VERWENDETEN MOLEKÜLE. (B) ÜBERSICHT ÜBER ALLE VERMESSENEN PROBEN.	106
ABBILDUNG 42: HIM AUFNAHMEN VON STRUKTURIERTEN (A) TPT–SAM/–CNM UND (B) CBPT–SAM/–CNM PROBEN (FIELD-OF-VIEW BETRÄGT 2 MM). ARBEITSPARAMETER: STRAHLSTROM 0.6 PA, BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG 35 KEV UND ARBEITSABSTAND 29.1 MM. DAS JEWEILIGE KLEINE EINSATZBILD ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$) ZEIGT DIE DAZUGEHÖRIGE KPFM ABBILDUNG IM GRAUTON.	107
ABBILDUNG 43: (A U. C) HÖHENPROFIL EINER TRANSFERIERTEN TPT–CNM AUF NC–GRAPHEN. (B U. D) CPD-ABBILDUNG EINER TRANSFERIERTEN CNM. DER FREIE NC–GRAPHENBEREICH WEIST EIN HÖHERES CPD SIGNAL AUF, ALS DIE CNM-BEDECKTEN BEREICHE. (SCANPARAMETER: $F_0 = 163.13$ KHZ, $U_{AC} = 500$ MV, ZEIT/LINIE 2s).....	108
ABBILDUNG 44: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER HERSTELLUNGSPROZESSE FÜR DEN ACNC. (LINKS) HERSTELLUNGSPROZESS I. (RECHTS) HERSTELLUNGSPROZESS II.	116
ABBILDUNG 45: OPTISCHE CHARAKTERISIERUNG DES PROZESSVERLAUFS FÜR CVD–GRAPHEN. (I) KONTAKTIERTE GRAPHEN–BODENELEKTRODE. (II) STRUKTURIERTE GRAPHEN–TOPELEKTRODE AUF SiN_x . (III) TRANSFERIERTE TOPELEKTRODE AUF DIE MULTILAGEN CNMs (RECHTECKIGES FENSTER) (IV) FERTIG PROZESSIERTER KONDENSATOR (WEIßER MESSBALKEN ENTSPRICHT $50 \mu\text{m}$).	117
ABBILDUNG 46: OPTISCHE CHARAKTERISIERUNG DES PROZESSVERLAUFS FÜR NC–GRAPHEN. (I) KONTAKTIERTE GRAPHEN–BODENELEKTRODE. (II) STRUKTURIERTE GRAPHEN–TOPELEKTRODE AUF SiO_2 . (III) TRANSFERIERTE TOPELEKTRODE AUF DIE NOCH UNSTRUKTURIERTEN MULTILAGEN CNMs (IV) FERTIG PROZESSIERTER KONDENSATOR.	118
ABBILDUNG 47: HIM–AUFNAHMEN VON FERTIGE ACNCs AUS (I) CVD–GRAPHEN (WEIßER MESSBALKEN ENTSPRICHT $10 \mu\text{m}$) UND (II) NC–GRAPHEN (FIELD-OF-VIEW $85 \mu\text{m}$). ZU SEHEN SIND DIE BODENELEKTRODE (1), DIE TOPELEKTRODE (2) UND DIE KANTE DER CNM (ROTER PFEIL). FÜR DIE BILDER WURDE EINE BESCHLEUNIGUNGSSPANNUNG VON 29 KV UND EIN STRAHLSTROM VON 0.4 PA EINGESTELLT.	119
ABBILDUNG 48: RAMAN-SPEKTROSKOPIE AN (I) DREILAGIGES CVD–GRAPHEN, (II) NC–GRAPHEN, (III) UNTERSCHIEDLICHEN POSITIONEN AUF DEM ACNC. ALLE PROBEN BEFANDEN SICH AUF SiO_2 . (IV) OPTISCHES BILD EINES ACNC MIT MARKIERUNGEN, DIE STELLEN SYMBOLISIEREN, AN DENEN RAMAN MESSUNGEN DURCHFÜHRT WURDE. DIE FARBE DER PUNKTE STIMMT MIT DER FARBWahl DER SPEKTREN ÜBEREIN.	121
ABBILDUNG 49: (I) EINE $15 \times 15 \text{ cm}^2$ AUFNAHME DES STM TOPOGRAPHIEKANALS EINES MLG BEREICHES. MAN ERKENNT AN DER TYPISCHEN „THREE-FOR-SIX“ CHARAKTERISTIK, DASS ES SICH HIERBEI UM MULILAGEN HANDELT. ⁶⁰ (II) AFM TOPOGRAPHIE AUFNAHME EINER STRUKTURIERTEN CVD–GRAPHENELEKTRODENKANTE (LINKS GRAPHEN, RECHTS SiO_2).	122

ABBILDUNG 50: (I) HIM AUFNAHME VON ZWEILAGIGEM CVD-GRAPHEN (1 μm FIELD-OF-VIEW, 32.7 kV UND 0.3 pA). (II) AFM ABBILDUNG, AUFGENOMMEN IM KONTAKTMODUS, VON EINEM ACNC MIT 3-LAGEN QPT-CNM. (FARBSKALA WURDE LOGARITHMISCH GEWÄHLT).....	123
ABBILDUNG 51: (I) LEITFÄHIGKEIT IN ABHÄNGIGKEIT DER STREIFENBREITE/STREIFENLÄNGE FÜR CVD-GRAPHEN UND NC-GRAPHEN. (II) ÜBERSICHTSKARTE FÜR DIE ERMITTELTEN LECKSTRÖME. DIE STROMKARTE ZEIGT DIE BEREICHE, IN DENEN FUNKTIONIERENDE ACNCs, ACNCs MIT ERHÖHTEM LECKSTROM UND KURZGESCHLOSSENE ACNCs LIEGEN.....	124
ABBILDUNG 52: BODE-ABBILDUNG EINES 6 LAGIGEN QPT-ACNCs MIT (I) HOHEM DISSIPATIVEN ($A = 576 \mu\text{m}^2$) UND (II) GERINGEM LECKSTROM ($A = 36 \mu\text{m}^2$). MAN BEACHTE DIE UNTERSCHIEDLICHEN EINHEITEN AUF DER X-ACHSE. (III) SPANNUNGSABHÄNGIGES VERHALTEN DES SCHEINWIDERSTANDS (SCHWARZ) UND DER PHASE (BLAU) EINES ACNCs MIT ERHÖHTEM LECKSTROM (SIEHE A). (IV) SPANNUNGSABHÄNGIGES VERHALTEN DES SCHEINWIDERSTANDS EINES KOMPLETT ISOLIERENDEN ACNCs (SIEHE B).	125
ABBILDUNG 53: (I) AUFTRAGUNG DER ERMITTELTEN KAPAZITÄT IN ABHÄNGIGKEIT DER KONTAKTFLÄCHE. (II) AUFTRAGUNG DER KAPAZITÄTSDICHTE INVERS ZUR DICKE DES DIELEKTRIKUMS (OPT-CNMs) ZUR BESTIMMUNG DER „DEAD-LAYER“ KAPAZITÄT UND DER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE.	127
ABBILDUNG 54: (I) AUFTRAGUNG DER KAPAZITÄT VON 3-LAGIGEN (MAGENTA BEREICH) UND 6-LAGIGEN (CYAN BEREICH) TPT-CNMs IN ABHÄNGIGKEIT ZU DER FLÄCHE/DICKE DES DIELEKTRIKUMS. (II) ÜBERSICHT ÜBER DIE DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE VON NANODIELEKTRIKA.	129
ABBILDUNG 55: (I) OPTISCHE AUFNAHME EINES 9 LAGIGEN ACNCs (9xNBPT-NC-ACNC, SKALENBREITE 50 μm). (II) I-V CHARAKTERISTIK FÜR EINZELNE ACNC MIT UNTERSCHIEDLICHER CNM-DICKE. DER BEREICH, IN DEM KEIN STROMFLUSS DETEKTIERT WIRD, STEIGT MIT ZUNEHMENDER CNM-SCHICHTDICKE AN. (III) AUFTRAGUNG DER KAPAZITÄTSDICHTE INVERS ZUR DICKE DES DIELEKTRIKUMS (NBPT-CNMs) ZUR BESTIMMUNG DER „DEAD-LAYER“ KAPAZITÄT UND DER DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE. (IV) ÜBERSICHT ÜBER DIE DURCHSCHLAGSFESTIGKEIT VON ANORGANISCHEN UND ORGANISCHEN NANODIELEKTRIKA.....	130
ABBILDUNG 56: BESTIMMUNG DER DURCHBRUCHSSPANNUNG FÜR 6 LAGIGE QPT-ACNCs MIT CVD-GRAPHENELEKTRODEN. DABEI GIBT ES ZWEI UNTERSCHIEDLICHE DURCHBRUCHSSPANNUNGEN. (I) ZUM EINEN KANN ES ZU EINEM SPONTANEN UND KOMPLETTEN DURCHSCHLAG KOMMEN UND ZUM ANDEREN BESTEHT DER DURCHSCHLAG AUS MEHREREN TEILDURCHSCHLÄGEN. (II) DES WEITEREN KANN ES BEIM ANLEGEN EINER ERHÖHTEN SPANNUNG ZU IRREVERSIBLEN SCHÄDEN IN DER GRAPHENELEKTRODE KOMMEN. BIS 3 V IST DER KONDENSATOR NOCH STABIL (1-3), AB 3.6 V KOMMT ES ZU IRREVERSIBLEN SCHÄDEN UND DIE MESSUNGEN WERDEN INSTABIL UND FÜR HÖHERE SPANNUNGEN KOMMT ES ZUR ZERSTÖRUNG DER GRAPHENELEKTRODEN.....	131
ABBILDUNG 57: (I) MIKROSKOPAUFNAHME EINES INTAKTEN ACNCs. (II) MIKROSKOPAUFNAHME NACHDEM DIE GRAPHENELEKTRODE DEFECT WURDE. (III) HIM AUFNAHME DES DEFECTEN ACNCs. (IV) VERGRÖßERUNG DES ACNCs. (V) RAMAN-SPEKTROSKOPIE AN DEN INTAKTEN UND DEFECTEN GRAPHENBEREICHEN.....	133
ABBILDUNG 58: XPS-SPEKTREN DER UNTERSCHIEDLICHEN ELEMENTE: (I) S2P (II) O1S UND (III) C1S VON QPT-SAM (ROTE LINIE) UND QPT-CNM (GRÜNE LINIE).	138
ABBILDUNG 59: ÜBERSICHT ÜBER DAS RR-VERHÄLTNISS ALLER SAM- UND CNM-TUNNELKONTAKTE.....	139
ABBILDUNG 61: (I) I-V CHARAKTERISTIK EINES HOPG//Ga ₂ O ₃ /EGaIn KONTAKTS. (II) FLÄCHENABHÄNGIGE WIDERSTANDSMESSUNGEN. (III) F-N-DIAGRAMM EINES HOPG//Ga ₂ O ₃ /EGaIn FÜR EINEN MESSBEREICH VON $\pm 1\text{V}$	140
ABBILDUNG 62: (I) AUFTRAGUNG DES TUNNELWIDERSTANDS IN ABHÄNGIGKEIT DER MOLEKÜLLÄNGE IN EINER HALBLOGARITHMISCHEN ABBILDUNG. DIE STEIGUNG DER GERADEN BESCHREIBT DIE ABKLINGKONSTANTE UND DER SCHNITTPUNKT MIT DER Y-ACHSE DEN LOGARITHMUS DES KONTAKTWIDERSTANDS. (II) AUFTRAGUNG VON A/C IN ABHÄNGIGKEIT VON DER MOLEKÜLLÄNGE. AUS	

DEM INVERSEN DER STEIGUNG ERHÄLT MAN EINE DIELEKTRIZITÄTSKONSTANTE VON 1.67 ± 0.15 UND EINE VERNACHLÄSSIGBAR KLEINE DEAD-LAYER VON $-1.38 \pm 1.03 \cdot 10^{-10} \text{ F/cm}^2$	141
ABBILDUNG 63: (I U. II) INVERSE LICHTMIKROSKOPIERUNGEN VON EINEM KONTAKT BESTEHEND AUS EINER EGAIN-SPITZE UND EINEM TRANSPARENTEN GLAS-OBJEKTTRÄGER (FIELD-OF-VIEW). (III) HIER WURDE ANSTELLE EINER EGAIN-SPITZE EIN TROPFEN VERWENDET, DER EINEN DEUTLICH GLATTEREN KONTAKT FORMT (FIELD-OF-VIEW). (IV) ZOOM-IN EINES GROßFLÄCHIGEN KONTAKTS. DIESE SPITZE WURDE VOR DER AUFNAHME BEREITS FÜR MEHRERE KONTAKTE VERWENDET. DADURCH HABEN SICH RINGFALTEN GEBILDET (FIELD-OF-VIEW).	143
ABBILDUNG 64: ÜBERSICHT ALLER DURCHSCHLAGSMESSUNGEN AN (I) TPT-SAM UND (II) -CNM. DABEI WURDE A. DER SCHEINWIDERSTAND UND B. DIE PHASENVERSCHIEBUNG IN ABHÄNGIGKEIT VON DER ANGELEGTE GLEICHSPANNUNG AUFGETRAGEN.	145
ABBILDUNG 65: (I) A. J-V KURVEN VON UNBEHANDELTE NBPT-SAM AUF Au(111)/GLIMMER. B. FOWLER-NORDHEIM DARSTELLUNG VON 20 MOLEKÜL-TUNNELKONTAKTEN. (II) A. J-V KURVEN VON UNBEHANDELTE NBPT-SAM AUF Au(111)/SI. B. FOWLER-NORDHEIM DARSTELLUNG VON 20 MOLEKÜL-TUNNELKONTAKTEN.....	146
ABBILDUNG 66: (I) A. J-V KURVEN VON NBPT-CNM AUF Au(111)/GLIMMER. B. FOWLER-NORDHEIM DARSTELLUNG VON 20 MOLEKÜL-TUNNELKONTAKTEN. (II) A. J-V KURVEN VON UNBEHANDELTE NBPT-CNM AUF Au(111)/SI. B. FOWLER-NORDHEIM DARSTELLUNG VON 20 MOLEKÜL-TUNNELKONTAKTEN.	147
ABBILDUNG 67: 3D DARSTELLUNG DER OBERFLÄCHE VON (I) Au/GLIMMER UND (II) Au/Si, DIE MIT AFM AUFGENOMMEN WURDE. WÄHREND DAS Au AUF GLIMMER FLACHE TERRASSEN BILDET, DIE GRÖßER ALS $25 \mu\text{m}^2$ WERDEN KÖNNEN, WÄCHST DIE GOLDSCHICHT AUF DEM SILIZIUM IN FORM VON KÖRNERN MIT EINEM TYPISCHEN DURCHMESSER VON CA. 100 NM.	148
ABBILDUNG 68: (I) A. HÖHENPROFIL UND B. CPD-SIGNAL VON UNBEHANDELTE Au(111)/GLIMMER. (II) A. HÖHENPROFIL UND B. CPD-SIGNAL VON Au(111)/GLIMMER, DASS ÜBER NACHT BEI 250°C IN DER GLOVEBOX GEHEIZT WURDE.....	149
ABBILDUNG 69: (I U. III) HÖHENPROFIL UND (II U. IV) CPD SIGNAL VON CBPT UND NBPT-SAM/-CNM. (SCANPARAMETER: 163.13 KHZ, AMPLITUDE 30MV, ZEIT/LINIE 2s,).....	150
ABBILDUNG 70: ÜBERSICHT ÜBER ALLE GEMESSENEN HÖHENPROFILE UND CPD-SIGNALE DER OPT-SAMs/-CNM. (I U. II) PT-, (III U. IV) BPT- UND (V U. VI) TPT-SAMs/-CNMs. (SCANPARAMETER: 163 - 166 KHZ, AMPLITUDE 25 - 30MV, ZEIT/LINIE 4s)	151
ABBILDUNG 71: NAHAUFNAHME VON STRUKTURIERTEN BPT-SAMs/-CNMs VOM A) HÖHENPROFIL UND B) CPD SIGNAL. IM HÖHENPROFIL KÖNNEN DIE BEIDEN UNTERSCHIEDLICHEN BEREICHE NICHT UNTERSCHIEDEN WERDEN. (SCANPARAMETER: 166 KHZ, AMPLITUDE 25 mV, ZEIT/LINIE 1s)	152
ABBILDUNG 72: AFM HÖHENPROFIL VON EINER STRUKTURIERTEN NC-GRAPHEN TOPELEKTRODE: (I) ÜBERSICHTSABBILDUNG ZUR BESTIMMUNG DER SCHICHTDICKE, (II) ABBILDUNG DER NC-GRAPHEN UND (III) SiO ₂ OBERFLÄCHE ZUR BESTIMMUNG DER RMS-RAUHEIT.....	153
ABBILDUNG 73: (I) C1s- UND (II) O1s-SPEKTRUM EINER TPT-CNM, NACHDEM PMMA AUFGEBRACHT (SIEHE METHODEN 2.7), DIE PROBE AUF EINER HEIZPLATTE GEHEIZT UND DAS PMMA WIEDER FÜR EINE STUNDE IN ACETON AUFGELÖST WURDE. DIE HEIZTEMPERATUR WURDE ZWISCHEN 90°C UND 160°C STUFENWEISE ERHÖHT. JEDE PROBE WAR NUR EINMAL MIT PMMA IM KONTAKT.....	154
ABBILDUNG 74: REFERENZMESSUNGEN AN EINER TPT-CNM ZUR BESTIMMUNG DES (I) HÖHENPROFILS UND DER (II) LATERAL-FORCE. ZUR UNTERSUCHUNG DER PMMA-RÜCKSTÄNDE WURDEN TPT-CNMs MIT PMMA BELACHT UND BEI UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATUREN GEHEIZT. NACHDEM DAS PMMA WIEDER AUFGELÖST WURDE, SIND AFM UNTERSUCHUNGEN AN DEN UNTERSCHIEDLICH GEHEIZTEN PROBEN DURCHFÜHRT WORDEN: HÖHENPROFIL EINER TPT-CNM, DIE BEI (III) 90°C UND (V) 160°C GEHEIZT WURDE MIT DEN JEWELIGEN LATERAL-FORCE MESSUNGEN (IV U. VI).....	155

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst habe.
Es wurden keine anderen als die angegebenen Quellen verwendet.

Bielefeld, 23.04.2018

