Wechselstromleitfähigkeit nanogranularer
Pt(C)-FEBID-Strukturen
Grundlagen und Anwendungen

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich Physik
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
in Frankfurt am Main

von
Marc Hanefeld
aus Bad Soden am Taunus

Frankfurt am Main, 2021

(D30)

Vom Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe - Universität als Dissertation angenommen.

Dekan Prof. Dr. Harald Appelshäuser
Gutachter Prof. Dr. Michael Huth
 Prof. Dr. Jens Müller

Datum der Disputation: 30.09.2021

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IX
1 Einleitung	1
2 Gleichstromleitfähigkeit granularer Metalle	5
2.1 Physikalisch relevante Größen	5
2.2 Das metallische Regime	8
2.3 Das isolierende Regime	10
2.4 Leitfähigkeitsmodulation durch Bestrahlung mit Elektronen	12
2.5 Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Leitfähigkeit	13
3 Dielektrische Relaxation in Festkörpern	15
3.1 Die dielektrische Funktion	15
3.2 Größen zur Beschreibung dielektrischer Daten	17
3.3 Modelle dielektrischer Relaxation	20
3.3.1 Dipolare Rotoren	20
3.3.2 Debye-Modell	23
3.3.3 Temperaturabhängigkeit dielektrischer Relaxation	27
3.4 Polarisierungseffekte an Grenzflächen	30
3.5 Wechselstromverhalten granularer Metalle	31
3.6 Equivalent Circuit Modelling	37
4 Methoden und Techniken	43
4.1 Rasterelektronenmikroskopie	43
4.1.1 FEBID	44
4.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie	46
4.1.3 FIB-Ätzen	48
4.2 Substratpräparation	49
4.2.1 Reinigungsmethoden	50
4.2.2 Lithographietechniken	50
4.2.3 Dünnschichtherstellung	54
4.3 Leitfähigkeitsmessmethoden	55
4.3.1 Gleichstromleitfähigkeit	55
4.3.2 Impedanzspektroskopie	56
4.3.3 Aufbau eines Messchips	61
4.3.4 Messungen bei kryogenen Temperaturen	63
4.3.5 Kompensation	64
4.3.6 Ablauf und Messprogramm	66
4.4 Metall-organische Gerüstverbindungen	68
4.5 Weitere Charakterisierungsmethoden	71
4.5.1 Rasterkraftmikroskopie	71
4.5.2 Röntgendiffraktometrie	73

5	Wechselstromleitfähigkeit nanogranularer Platindeponate	75
5.1	Höhenkalibrierung	75
5.2	Leitfähigkeitsmessungen mit dem LCR-Meter	77
5.3	Leitfähigkeitsmessungen an Hall-Strukturen	80
5.4	Leitfähigkeitsmessungen an MFIA-DUT-Strukturen	84
5.5	Leitfähigkeitsmessungen an MFIA-Open-Strukturen	86
5.6	Diskussion	95
6	Herstellung kapazitiver Messstrukturen	97
6.1	Herstellung mittels Elektronenstrahlolithographie	97
6.2	Definition der UV-Lithographie-Strukturen	100
6.3	Abschätzung der erwartbaren Kapazitäten	100
6.4	Eigenschaften einer leeren Messstruktur	104
6.4.1	Strukturen auf SiO_2	105
6.4.2	Strukturen auf Al_2O_3	108
7	Dielektrische Spektroskopie an MOFs	111
7.1	Untersuchte MOF-Systeme	111
7.1.1	Die GUF-Familie	111
7.1.2	Das Referenzmaterial Co-MOF	115
7.2	Referenzmessungen am Co-MOF	118
7.3	Untersuchungen an den MOFs der GUF-Familie	125
7.3.1	Untersuchungen an GUF-I	126
7.3.2	Untersuchungen an GUF-II und GUF-IV	132
7.4	Kombination Pt(C) mit MOF-Systemen	134
7.5	Diskussion	136
8	Gasadsorptionsverhalten von MOFs	139
8.1	Verhalten von MOFs als Gassensoren	139
8.2	Messaufbau	140
8.3	Messungen mit Wasser	141
8.4	Messungen mit Ethanol und Aceton	144
8.5	Diskussion	145
9	Diskussion und Ausblick	149
	Literaturverzeichnis	153
	Abbildungsverzeichnis	167
	Tabellenverzeichnis	169
A	XRD-Messungen an CO-MOF	171
B	XRD-Messungen an GUF	172
C	Übersichtstabelle MOF-Synthesen	172

D Zusammenfassung des BMWI-Projekts	174
D.1 Übertragung des Verfahrens auf mehrkomponentige Präkursor-Mischungen	174
D.2 Weiterentwicklung des Verfahrens zur Anwendung in der atomlagenweisen Direktabscheidung	177
D.3 Optimierungsverfahren für andere während des Abscheidungsprozesses messbare Größen	180

Abkürzungsverzeichnis

- AFM** Rasterkraftmikroskopie (*Engl.* Atomic Force Microscopy)
- ALD** atomlagenweise Direktabscheidung (*Engl.* Atomic Layer Deposition)
- BNN** Barton-Nakajima-Namikawa
- COORNETs** Coordination Networks
- CPE** Constant Phase Element
- cVRH** korreliertes Variable Range Hopping (*Engl.* correlated Variable Range Hopping)
- DCE** Distributed Circuit Element
- DUT** Device Under Test
- EBL** Elektronenstrahlolithographie (*Engl.* Electron Beam Lithography)
- EDX** energiedispersive Röntgenspektroskopie (*Engl.* Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
- ESD** elektrostatische Entladung (*Engl.* Electrostatic Discharge)
- FEBID** fokussierte elektronenstrahlinduzierte Deposition (*Engl.* Focussed Electron Beam Induced Deposition)
- FIB** fokussierter Ionenstrahl (*Engl.* Focussed Ion Beam)
- FIBID** fokussierte ionenstrahlinduzierte Deposition (*Engl.* Focussed Ion Beam Induced Deposition)
- GIS** Gasinjektionssystem
- GUF** Goethe-Universität-Framework
- IDE** interdigitierende Elektroden
- LbL** Layer-by-Layer
- LIA** Lock-In-Verstärker (*Engl.* Lock-In-Amplifier)
- MIT** Metall-Isolator-Übergang (*Engl.* Metal-Insulator-Transition)
- MOF** metall-organische Gerüstverbindung (*Engl.* Metal-Organic-Framework)
- REM** Rasterelektronenmikroskop
- sALD** selektive atomlagenweise Direktabscheidung (*Engl.* selective Atomic Layer Deposition)
- SAM** selbstanordnende Monolage (*Engl.* Self-Assembling Monolayer)

SURMOF oberflächengebundene metall-organische Gerüstverbindung (*Engl.* Surface Mounted Metal-Organic-Framework)

TEM Transmissionselektronenmikroskop

TTF-CA [Tetrathiafulvalen]^{+δ}[p-Chloranil]^{-δ}

UHV Ultra-Hoch-Vakuum

VTI Variable-Temperature-Insert

XRD Röntgendiffraktometrie (*Engl.* X-Ray Diffraction)

1 Einleitung

Die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit verschiedensten Formen der Materie ist eines der grundlegenden Themengebiete der Physik und ein in vielen Bereichen sehr gut verstandener Sachverhalt. Seitdem Debye Anfang des letzten Jahrhunderts das Konzept der Polarisation einzelner Dipole und später deren Relaxation mit dem damit zusammenhängenden typischen Frequenzverlauf eingeführt hat, ist das Gebiet dielektrischer Relaxation rasant gewachsen [1]. Im Bereich der Frequenzen des anregenden Signals von 1×10^{-6} Hz bis 1×10^{12} Hz spricht man von dielektrischer Spektroskopie [2], einem Fachgebiet in welchem immer wieder erstaunliche Gemeinsamkeiten verschiedenster Materialklassen aufgezeigt werden [3]. Eine grundlegende und umfassende Beschreibung der beobachteten Phänomene existiert jedoch noch immer nicht [1, 2, 3]. Einfache Beschreibungen, wie Debyes Relaxationsansatz können nur in den seltensten Fällen die beobachteten Phänomene mehr als nur qualitativ beschreiben.

Eine der auf ihre frequenzabhängige Leitfähigkeit hin untersuchten Materialklassen stellen die granularen Metalle dar. In diesen sind gut leitende, metallische Kristallite durch eine isolierende Matrix voneinander getrennt. Ihre Herstellung erfordert häufig aufwändige Dünnschichtprozesse [4]. An dieser Stelle kann die fokussierte elektronenstrahlinduzierte Deposition (*Engl.*: Focussed Electron Beam Induced Deposition, FEBID) die ideale Grundlage für die Fabrikation granularer Metalle und eine Untersuchung ihrer dielektrischen Eigenschaften sein. In diesem Verfahren wird lokal im Fokus des Elektronenstrahls eines Rasterelektronenmikroskops (REMs) ein Präkursorgas zersetzt, wodurch eine Abscheidung der Bestandteile des Gases als Festkörper auf der darunterliegenden Oberfläche stattfindet [5, 6]. Bei der Deposition mittels verschiedener metall-organischer Verbindungen entstehen dabei jeweils granulare Metalle, in welchen metallische Inseln in eine kohlenstoffhaltige Matrix eingebettet sind. Im Fall des hier verwendeten Platinpräkursors kann die Leitfähigkeit der Deponate durch eine weitere Bestrahlung mit Elektronen über viele Größenordnungen hinweg variiert werden [7, 8]. So können zunächst stark isolierende Proben, deren Leitfähigkeit durch das Tunneln von Elektronen zwischen den metallischen Körnern dominiert ist, kontinuierlich zu einem metallischen Verhalten überführt werden, in welchem die Körner sich berühren und so perkolierende Pfade bilden [9, 10, 11, 12]. Die einfache Herstellung sowie die hohe Variabilität in den Eigenschaften der Proben macht bereits an dieser Stelle deutlich, wie gut sich FEBID für eine Untersuchung der Leitfähigkeit granularer Metalle eignet.

Abbildung 1.1: Darstellung des im Rahmen des Coordination Networks (COORNETs)-Projektes untersuchten Sensorkonzepts unter Verwendung von dielektrischen Messungen an mit SURMOFs bedeckten FEBID-Strukturen [19]

Die eingangs erwähnten universellen Verhaltensweisen sowie die häufig festgestellten, temperaturunabhängigen Eigenschaften granularer Metalle [1, 13] machen diese sehr attraktiv für die Anwendung in Sensoren. Bereits jetzt kann die Gleichstromleitfähigkeit granularer FEBID-Deponate in Dehnungsmessstreifen [14, 15] verwendet werden, um Auslenkungen von Biegebalken auf der Nanometerskala zu detektieren. Aufgrund der starken Abhängigkeit der Leitfähigkeit dieser granularen Proben von der dielektrischen Umgebung liegt es auch nahe, eine Änderung dieser Umgebung über die Leitfähigkeit festzustellen [16, 17]. Ändert sich beispielsweise durch das Vorhandensein eines dipolaren Analyten die dielektrische Funktion in der Umgebung eines FEBID-Deponats, so wird dies auch in der Leitfähigkeit des Deponats selbst festzustellen sein [5, 18].

Diesen Zusammenhang möchte sich das interdisziplinäre Projekt „Dielectric and Ferroelectric Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs) as Sensor Devices“ im Rahmen des DPG-Schwerpunktsprogramms „Coordination Networks: Building Blocks for Functional Systems“ (SPP 1928, COORNETs) zunutze machen [19]. Abbildung 1.1 stellt dieses Sensorkonzept schematisch dar. Durch die Messung der Leitfähigkeit bzw. der dielektrischen Eigenschaften eines nanogranularen FEBID-Deponats wird die dielektrische Umgebung des Deponats beobachtet. Auf diesem befindet sich eine durch eine selbstanordnende Monolage (*Engl:* Self-Assembling Monolayer, SAM) verankerte metall-organische Gerüstverbindung (*Engl:* Metal-Organic-Framework, MOF), welche in ihren senkrecht stehenden Mo-

lekülen dipolare Rotoren enthält. Wird in der Atmosphäre über dieser dann oberflächengebundene metall-organische Gerüstverbindung (*Engl:* Surface Mounted Metal-Organic-Framework, SURMOF) genannten Struktur ein dipolarer Analyt angeboten, so kann dieser aufgrund der Porengröße der Gerüstverbindung in sie eindringen und die rotierbaren Anteile des MOFs ausrichten. Dies hat zur Folge, dass sich die dielektrische Funktion des MOFs stark ändert, was wiederum von der Leitfähigkeitsmessung am FEBID-Deponat aufgenommen wird. Da verschiedene Gase unterschiedliche Dipolmomente tragen und zusätzlich die Porengröße des jeweiligen MOFs auf das untersuchte Gasmolekül eingestellt werden kann, können in einem solchen Sensor theoretisch verschiedene Gase identifiziert und unterschieden werden.

In der vorliegenden Dissertationsschrift sollen die Ergebnisse aus diesem Projekt dargelegt werden. Dazu muss in den Kapiteln 2 und 3 zunächst die theoretische Grundlage für die darauffolgenden Diskussionen gelegt werden. Kapitel 2 behandelt deshalb zunächst die Eigenschaften granularer Metalle im Falle statischer Anregungen, also im Gleichstromfall. Die dielektrischen Eigenschaften von Festkörpern sollen in Kapitel 3 zunächst grundlegend am Beispiel dielektrischer Relaxation und im Anschluss detaillierter im Bezug auf dipolare Rotoren und granulare Metalle eingeführt werden.

Im darauffolgenden Kapitel 4 werden die hier verwendeten Methoden und Techniken beschrieben. Dies umfasst zunächst die Herstellung der Proben, also den FEBID-Prozess und die Synthese der MOFs, jedoch auch die dazugehörigen Methoden zur Vorbereitung und Strukturierung der verwendeten Substrate. Im Anschluss werden sämtliche eingesetzten Techniken zur Analyse der Proben, im Speziellen die verschiedenen Leitfähigkeitsmessungen und weitere Charakterisierungsmethoden vorgestellt.

Da für ein sinnvolles Verständnis der möglichen Sensorantwort nach dem vorgestellten Konzept zunächst die Eigenschaften eines jeden Bauteils genau bekannt sein sollten, werden diese im Anschluss der Darstellung von Abb. 1.1 von unten nach oben folgend analysiert. Dazu werden zunächst in Kapitel 5 die für diese Arbeit zentralen Untersuchungen der Wechselstromleitfähigkeit von granularen Platin-Deponaten gezeigt. Hier wird auch auf die verschiedenen Erkenntnisse der im Laufe der Zeit entwickelten Messaufbauten eingegangen, bevor die finalen Ergebnisse präsentiert werden.

Im Anschluss daran soll der Fokus auf die Messungen an MOFs gelegt werden. Hierfür war es jedoch zunächst nötig, Sensorstrukturen herzustellen, welche sich für eine eingehende Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von SURMOFs eignen. Die entwickelte interdigitierende Elektroden (IDE)-Struktur wird in Kapitel 6

gezeigt und auf ihre intrinsischen Eigenschaften, ohne darauf befindliche Materialien hin untersucht. Zusätzlich wird an dieser Stelle eine Zusammenfassung der Ergebnisse der in diese Arbeit eingebetteten Bachelorarbeit von Christian Grossmüller gegeben, welche die Abschätzung der Kapazität einer solchen Messstruktur zum Ziel hatte [20].

Darauf folgt in Kapitel 7 eine eingehende Darstellung der an verschiedenen MOF-Systemen durchgeführten dielektrischen Messungen. Speziell wird hier anhand eines Referenzmaterials gezeigt, dass die hergestellten Messstrukturen die Eigenschaften dielektrischer Proben zufriedenstellend abbilden können. In Relation dazu werden dann die aktuellen Messergebnisse an den SURMOFs des Coordination Networks (COORNETs)-Projekts gezeigt sowie auf frühe Kombinationen von MOFs und granularen FEBID-Deponaten eingegangen. Zuletzt sollen erste Ergebnisse (Kap. 8) zu dem Verhalten der untersuchten Gerüstverbindungen bei zudosieren polarer Analytgase dargelegt werden.

Diese Arbeit soll sich auf die Untersuchungen im Rahmen des COORNETs-Projekts fokussieren. Im Rahmen der gesamten Promotion wurde jedoch zunächst mit einem einjährigen Projekt mit dem Titel „Automatisierte Optimierung der Abscheidung von Nanostrukturen“ die Thematik Genetischer Algorithmen behandelt. Der Vollständigkeit halber ist der hierfür angefertigte Projektbericht dieser Arbeit angehängt (vgl. Anhang D).

2 Gleichstromleitfähigkeit granularer Metalle

Von einem granularen Metall kann immer dann gesprochen werden, wenn metallische Körner oder Kristallite in einer nicht leitenden Matrix eingeschlossen sind [4]. Jedes einzelne Korn ist dabei groß genug, um eine eindeutige elektronische Struktur zu besitzen, trotzdem aber noch klein genug, um eine Quantisierung der elektronischen Zustände auf dem Korn zuzulassen [12]. Größe und Form der Körner beeinflussen somit ihre physikalischen Eigenschaften selbst. Die Leitfähigkeit eines granularen Metalls wird jedoch meist durch die Kopplungsstärke zwischen einzelnen Kristalliten dominiert. Durch das Verändern dieser Kopplungsstärke, beispielsweise über den Abstand der einzelnen Körner, kann die Leitfähigkeit eines granularen Metalls stark variiert werden. Im Folgenden wird zunächst der Gleichstromfall beleuchtet. Anhand der von Beloborodov *et. al.* [12, 9, 10, 11] formulierten Beschreibung wird ein detailliertes Verständnis der möglichen Leitfähigkeitsregime erarbeitet. Dazu werden am Beispiel der fokussierten elektronenstrahlinduzierten Deposition aktuelle Möglichkeiten zum Erreichen dieser Leitfähigkeitsregime gezeigt. Zuletzt wird auf bisherige Experimente in sensorischen Anwendungen eingegangen. Erst im darauffolgenden Kapitel soll dieses Wissen dann, nach einer grundlegenden Einführung in die dielektrische Relaxation in Festkörpern, durch eine hauptsächlich phänomenologische Beschreibung bisheriger Beobachtungen auf den Fall von periodischen Anregungen granularer Metalle erweitert werden.

2.1 Physikalisch relevante Größen

Für die modellbasierte Beschreibung eines granularen Metalls reicht es aus, sich dieses als System mehrerer verschiedener, aber in Form und Größe identischer Körner vorzustellen, welche dann entweder periodisch oder auch völlig ungeordnet in eine isolierende Matrix eingebettet sind. Der Grad der Unordnung ist beispielsweise dann nicht relevant, wenn die Kopplungsstärke zwischen den Kristalliten groß genug ist, da sich die Elektronen dann frei zwischen den Körnern bewegen können. Wird die Kopplungsstärke jedoch klein, so kann eine Variation im Abstand der Körner maßgeblichen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Materials haben. Ein Maß für diese Kopplungsstärke kann über den Tunnelleitwert G zwischen zwei benachbarten Körnern gegeben werden. Sinnvoll ist es dabei, diesen noch als dimensionslosen

Leitwert über das Leitwertquantum auszudrücken:

$$g = \frac{G}{2e^2/\hbar}. \quad (2.1)$$

Bereits an dieser Stelle kann festgehalten werden, dass für Werte $g \gtrsim 1$ von einem metallischen Verhalten die Rede sein kann, während für $g \lesssim 1$ von einem isolierenden Verhalten gesprochen wird. Dabei ist mit einem metallischen Verhalten nicht zwingend ein negativer Temperaturkoeffizient im Leitwert gemeint, sondern vielmehr ein bei kleinen Temperaturen nicht verschwindender Leitwert.

Ähnlich der Situation einer einzelnen metallischen Insel, welche mit einem Reservoir an Ladungsträgern verbunden ist [21], kommt es zur Coulomb-Blockade, wenn die Kopplungsstärke zwischen dem Korn und einem Ladungsträgerreservoir klein genug wird. Die Elektronen auf den Körnern liegen dann in quantisierten elektronischen Zuständen vor. Der Abstand δ dieser Zustände wird durch die Größe der Körner V und die Zustandsdichte an der Fermi-Kante ν_F über

$$\delta = \frac{1}{\nu_F V} \quad (2.2)$$

bestimmt. Dabei ist für $g \gg 1$ die Coulomb-Wechselwirkung abgeschirmt und die Elektronen können sich zwischen Inseln frei bewegen, wohingegen äquivalent zur Coulomb-Blockade für den Fall $g \ll 1$ das Aufbringen einer Ladeenergie E_C für den Wechsel notwendig wird. Dies erschwert für thermische Energien $k_B T < E_C$ den Transport zwischen den Körnern zusätzlich.

Für die Beschreibung soll immer angenommen werden, dass der oben angegebene Abstand der Zustände δ die kleinste Energieeinheit ist. Da es sich um metallische Inseln handelt, welche eine hohe Zustandsdichte aufweisen, kann auch davon ausgegangen werden, dass stets $E_C \gg \delta$ gilt. Zuletzt muss für ein granulares Metall gelten, dass der Leitwert in den Körnern g_0 viel größer ist, als der zwischen den Körnern ($g \ll g_0$). Innerhalb eines Korns findet der Transport ballistisch statt und g_0 kommt hauptsächlich durch Streuereignisse an Defekten der Kristallite oder an deren Oberfläche zustande. Es handele sich aber um kein so dreckiges Metall, dass nicht mehr von echter Granularität gesprochen werden kann.

Nimmt man als Modell ein dreidimensionales Gitter metallischer Körner in einer dielektrischen Matrix an, wobei der Transport innerhalb der Körner ballistisch und zwischen den Körnern durch Tunnelereignisse stattfindet, so kann für ein solches

System der folgende Hamiltonian verwendet werden [12, 10, 5]

$$\hat{H} = \sum_i \hat{H}_{0,i} + \hat{H}_T + \hat{H}_C. \quad (2.3)$$

Dabei beschreibt

$$\hat{H}_{0,i} = \int \hat{\Psi}_i^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + u_i(\mathbf{r}) - \mu \right) \hat{\Psi}_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.4)$$

die freien Elektronen im Korn i in der Gegenwart des für die Streuprozesse im Korn verantwortlichen Potentials $u_i(\mathbf{r})$. $\hat{\Psi}_i^\dagger(\mathbf{r})$ und $\hat{\Psi}_i(\mathbf{r})$ entsprechen den Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren für die Elektronen auf dem Korn i und μ – unter Vernachlässigung des Elektronenspins – dem chemischen Potential. Weiterhin beschreibt der Term

$$\hat{H}_T = \sum_{i,j,p,q} t_{ij} \hat{\Psi}_{pi}^\dagger \hat{\Psi}_{qj} \quad (2.5)$$

die Tunnelereignisse zwischen benachbarten Körnern i und j sowie den darauf befindlichen Zuständen p und q . Die Tunnelmatrixelemente t_{ij} sind dabei ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, mit welcher ein Tunnelprozess zwischen den Inseln i und j auftritt. Zuletzt beinhaltet der Term

$$\hat{H}_C = \frac{e^2}{2} \sum_{i,j} \hat{n}_i C_{ij}^{-1} \hat{n}_j \quad (2.6)$$

die Coulomb-Wechselwirkungen, also ein Maß für die Energie, die für den aktuellen Ladungszustand der Körner i und j aufgebracht werden muss, wobei zwischen den Körnern eine Kapazität C_{ij} herrscht. $\hat{n}_i = \int d^3r \hat{\Psi}_i^\dagger \hat{\Psi}_i$ ist der Anzahloperator der Elektronen auf dem i -ten Korn. Mit diesem Wissen kann für die oben bereits angesprochene Ladeenergie der vereinfachte Ausdruck $E_C = e^2/2C$ angegeben werden, wobei C der Kapazität eines Korns in seiner dielektrischen Umgebung entspricht [22]. Aus Gleichung 2.3 kann nun – wie durch Beloborodov *et al.* beschrieben – ein Modell für die Leitfähigkeit granularer Metalle erarbeitet werden [10]. Hierzu soll im Folgenden zwischen dem für $g \gg 1$ eintretenden metallischen Verhalten, in welchem sich die Elektronen quasi frei zwischen den Körnern bewegen können, und dem für $g \ll 1$ auftretenden isolierenden Verhalten unterschieden werden. Eine Übersicht der im Folgenden beschriebenen Regime liefert Abb. 2.1.

Abbildung 2.1: Übersichtsdarstellung der verschiedenen Leitfähigkeitsregime granularer Metalle abhängig von der thermischen Energie des Systems und der Kopplungsstärke g der metallischen Körner. Adaptiert nach [10, 5].

2.2 Das metallische Regime

Da sich für $g \gg 1$ im metallischen Regime die Elektronen leicht zwischen den Körnern des granularen Metalls bewegen können, werden die diskreten Energieniveaus auf den Körnern verbreitert und deshalb weniger relevant. Dies wird deutlich, wenn man eine Zeit τ_0 betrachtet, welche ein Elektron auf einem bestimmten Korn verbringt. Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation hängt mit dieser Zeitskala eine Energie Γ zusammen, welche über

$$\Gamma = g\delta \quad (2.7)$$

mit den Abständen der Energieniveaus und der Tunnelwahrscheinlichkeit zusammen hängt [12]. Auf Zeitskalen größer τ_0 kann der Transport somit über eine effektive Diffusionskonstante beschrieben werden:

$$D_{\text{eff}} = \Gamma a^2, \quad (2.8)$$

wobei a der mittleren Korngröße entspricht. Mit Hilfe der Einstein-Beziehung lässt sich hierfür eine Leitfähigkeit

$$\sigma_0 = 2e^2\nu_F D_{\text{eff}} \quad (2.9)$$

angeben. Diese zunächst klassische Angabe einer Leitfähigkeit des granularen Metalls für hohe Kopplungsstärken sollte grundsätzlich noch durch zwei verschiedene Einflüsse korrigiert werden. Zum einen kommt es wie bereits angesprochen zu Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, zum anderen können auch Effekte der schwachen Lokalisierung einen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben. Es kann jedoch gezeigt werden, dass für 3-dimensionale granulare Metalle die Coulomb-Wechselwirkungen auch für sehr kleine Temperaturen dominieren und Effekte der schwachen Lokalisierung deswegen vernachlässigt werden können, solange die Kopplungsstärke g einen kritischen Wert

$$g_C = \frac{1}{6\pi} \ln \left(\frac{E_C}{\delta} \right) \quad (2.10)$$

nicht unterschreitet [12]. Dieser kritische Leitwert bezeichnet gleichzeitig die Grenze zwischen metallischem und isolierendem Verhalten.

Deshalb soll an dieser Stelle nur die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den Elektronen betrachtet werden. Unter der Annahme, dass es eine Längenskala $L_T \propto \sqrt{D_{\text{eff}}/T}$ gibt, auf welcher Wechselwirkungen stattfinden, ist es nachvollziehbar, dass sich diese Wechselwirkungen stark unterscheiden, je nachdem, ob L_T innerhalb eines Korns liegt oder die Größe eines Korns übersteigt. Diese Unterscheidung hängt direkt mit einer Differenzierung verschiedener Regionen der Temperaturabhängigkeit zusammen (vgl. Glg. 2.7 & 2.8). Nach Beloborodov [10] kann die gesamte Leitfähigkeit des Systems bei Betrachtung von Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in dreidimensionalen Systemen durch zwei verschiedene Terme erweitert werden:

$$\sigma = \sigma_0 + \delta\sigma_1 + \delta\sigma_2. \quad (2.11)$$

Das ist zum einen für den Fall $\Gamma < k_B T$, unabhängig von der Dimensionalität, eine Wechselwirkung auf der Größenordnung eines Korns

$$\frac{\delta\sigma_1}{\sigma_0} = \frac{1}{6\pi g} \ln \left(\frac{gE_C}{\max(k_B T, \Gamma)} \right), \quad (2.12)$$

zum anderen für $\Gamma > k_B T$ im dreidimensionalen Fall der Term

$$\frac{\delta\sigma_2}{\sigma_0} = \frac{1,83}{12\pi^2 g} \sqrt{\frac{k_B T}{\Gamma}}. \quad (2.13)$$

Der zuletzt genannte Beitrag zur Leitfähigkeit stammt von Wechselwirkungen zwischen Elektronen auf Größenordnungen, welche das einzelne Korn überschreiten. Er kann direkt in Verbindung mit Transportmechanismen in Metallen mit gleichmäßig verteilter Unordnung gebracht werden, weshalb an dieser Stelle häufig vom Verhalten einer granularen Fermi-Flüssigkeit gesprochen wird. Der erste Beitrag hingegen hängt direkt mit der Granularität des betrachteten Materials zusammen und sättigt unterhalb einer bestimmten Temperatur ($k_B T = \Gamma$, vgl. Abb. 2.1).

2.3 Das isolierende Regime

Möchte man ein granulares Metall für den Fall schwacher Kopplung ($g \ll 1$) beschreiben, so kann man damit beginnen, das System als ein periodisches Gitter leitender Inseln zu modellieren. In diesem Fall findet der Transport über Tunnelprozesse der Elektronen statt, wobei die Wechselwirkung zwischen den Elektronen eine entscheidende Rolle spielt. Ein Tunnelprozess auf ein benachbartes Korn wird durch eine Energielücke Δ_M verhindert, welche für sehr schwache Kopplung in der Größenordnung der Ladeenergie E_C liegt und für stärkere Kopplung exponentiell abfällt. Grund dafür ist, dass sich durch den Tunnelprozess ein ungünstigerer Ladezustand einstellt. Im Rahmen eines solchen Modells kommt es zu einem Metall-Isolator-Übergang welcher ebenfalls mit der kritischen Kopplungsstärke g_C identifiziert werden kann. Für diesen Fall wird eine arrheniusartige Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit vorhergesagt.

$$\sigma(T) \propto \exp\left(\frac{-\Delta_M}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Verringert man jedoch die Temperatur des Systems, so wird experimentell schnell deutlich, dass ein solches Modell die physikalischen Gegebenheiten nicht ausreichend beschreibt. Beobachtet [5] wird vielmehr ein Verlauf der Form

$$\sigma(T) \propto \exp(-\sqrt{T_0/T}). \quad (2.15)$$

Es liegt also bei Betrachtung der eingangs getroffenen Annahmen nahe, dass Unordnung im System einen großen Einfluss auf die Leitfähigkeit haben muss. Da aber auch gut geordnete Gitter metallischer Inseln ein Verhalten wie in Glg. 2.15 zeigen [23, 24], ist anzunehmen, dass es sich bei der einflussnehmenden um elektrostatische Unordnung handelt. Ein solches Unordnungspotential kann dann entstehen, wenn in der dielektrischen Matrix geladene Defekte vorliegen, welche wiederum unter-

halb der Coulomb-Blockadeenergie liegen und eine endliche Zustandsdichte an der Fermi-Kante des nächstgelegenen Korns erzeugen.

Dieses Konzept kombinieren Beloborodov *et al.* [11] mit der Möglichkeit von sogenannten co-Tunnelprozessen, in welchen Tunnelereignisse über größere Distanzen mittels virtueller Zustände stattfinden können [25]. Dabei hilft die Vorstellung, dass ein Elektron auf ein benachbartes Korn tunnelt und im gleichen Zug ein Elektron von diesem Korn auf ein wiederum nächstes hüpft. Man spricht vom korrelierten Variable Range Hopping (*Engl:* correlated Variable Range Hopping, cVRH). Da es sich bei Elektronen um ununterscheidbare Teilchen handelt, ist dieses Bild physikalisch nicht korrekt und es ist vielmehr sinnvoll den co-Tunnelprozess durch das Tunneln über virtuelle Zustände zu beschreiben. Zu unterscheiden sind an dieser Stelle zwei verschiedene Sorten von co-Tunnelereignissen. Bei ausreichend hohen Temperaturen ($k_B T > \sqrt{E_C \delta}$) ist es möglich, dass einzelne Tunnelereignisse inelastisch ablaufen. In diesem Fall hinterlässt ein virtueller Tunnelprozess eine Elektron-Loch-Anregung auf einem Korn. Um die Energie für solche Prozesse zur Verfügung zu stellen, sind ausreichend phononische Anregungen im Kristall oder inelastische Stöße mit anderen Elektronen von Nöten. Senkt man die Temperatur des Systems nun weiter ab, so dominieren unterhalb der oben angegebenen Grenze elastische co-Tunnelprozesse.

Für die in Glg. 2.15 verwendeten Aktivierungstemperaturen T_0 können für die beiden verschiedenen Regime Angaben gemacht werden [22]. Im Fall dominierender elastischer co-Tunnelevents kann

$$T_0 \propto \frac{e^2}{a\bar{\varepsilon}\xi_{\text{el}}} \quad \text{mit} \quad \xi_{\text{el}} = \frac{2}{\ln(\bar{E}\pi/cg\delta)} \quad (2.16)$$

als Lokalisierungslänge angenommen werden. Hierbei entspricht $\bar{\varepsilon}$ einer effektiven dielektrischen Konstante der isolierenden Matrix und c einer dimensionslosen Konstante $0,5 \leq c < 1$. Umgekehrt werden inelastische co-Tunnelprozesse über ein schwach temperaturabhängiges

$$T'_0 \propto \frac{e^2}{a\bar{\varepsilon}\xi_{\text{in}}(T)} \quad \text{mit} \quad \xi_{\text{in}}(T) = \frac{2}{\ln(\bar{E}^2/16c\pi gT^2)} \quad (2.17)$$

beschrieben, wobei nun $1/4 \leq c < 1$ verwendet wird. Die in beiden Fällen auftretende Energie $\bar{E}$ entspricht dem geometrischen Mittel der Elektron-Loch-Anregungen entlang eines co-Tunnelprozesses. Sie kann mit der mittleren Ladeenergie eines einzelnen Korns identifiziert werden und liegt im Bereich $E_C/2 \leq \bar{E} \leq E_C$.

In beiden Fällen wird deutlich, wie stark die Temperaturabhängigkeit der Leit-

fähigkeit granularer Metalle von der dielektrischen Umgebung der metallischen Kristallite abhängt. Die dielektrische Funktion ist nicht nur direkt in T_0 enthalten, sondern auch in der Kapazität C der einzelnen Körner. Sie wird also die Ladeenergie der einzelnen Körner und somit $\bar{E}$ beeinflussen. Dies wird später relevant, wenn bisherige Anwendungen als dielektrischer Sensor beleuchtet werden sollen (vgl. Abschnitt 2.5). Zunächst soll an dieser Stelle die Möglichkeit betrachtet werden, die Leitfähigkeit granularer Metalle nach den jeweiligen Anforderungen zu wählen.

2.4 Leitfähigkeitsmodulation durch Bestrahlung mit Elektronen

Mit Hilfe des FEBID-Prozesses lassen sich in Rasterelektronenmikroskopen direkt nanogranulare Metalle mit in eine kohlenstoffhaltige Matrix eingebetteten Kristalliten aus Platin herstellen (siehe Abschnitt 4.1.1). Im geschriebenen Zustand ist die Leitfähigkeit der Deponate weit im isolierenden Regime einzuordnen. Durch weitere Bestrahlung der Deponate mit Elektronen ohne zusätzliche Präkursorzufuhr kann ihre Leitfähigkeit um bis zu vier Größenordnungen erhöht werden, sodass diese dann im metallischen Regime einzuordnen sind [8]. Durch Raman-Spektroskopie und Transmissionselektronenmikroskopieaufnahmen kann die Veränderung in der Leitfähigkeit mehreren Faktoren zugeordnet werden. Zu Beginn der Bestrahlung nimmt der Abstand zwischen den Körnern durch eine zunehmende Graphitisierung des amorphen Kohlenstoffs der dielektrischen Matrix ab. Im weiteren Verlauf kann es zu einem Wachstum der einzelnen Metallkörner kommen. Im gesamten Verlauf der Bestrahlung wird zusätzlich durch chemische Reaktionen des Kohlenstoffs mit Restgasmolekülen, ähnlich zu dem durch Sachser *et al.* [26] entwickelten Aufreinigungsprozess unter Verwendung von Sauerstoff, Kohlenstoff an der Oberfläche der Deponate entfernt. Es ist also durch einfache, wenn auch eventuell zeitaufwändige Bestrahlung der FEBID-Deponate möglich, die Leitfähigkeit eines nanogranularen Metalls gleichmäßig zwischen einem isolierenden und einem metallischen Verhalten über den Metall-Isolator-Übergang (*Engl.*: Metal-Insulator-Transition, MIT) hinweg einzustellen.

Im Rahmen der Arbeiten von Sachser sowie Huth *et al.* [5, 7] konnte zusätzlich gezeigt werden, dass die Verläufe der Leitfähigkeit mit den oben beschriebenen Verhaltensweisen sehr gut übereinstimmen. Der dabei vorhergesagte MIT tritt in diesem Fall bei einer Bestrahlungsdosis oberhalb von $0,32 \mu\text{C cm}^{-2}$ auf. Mit diesen bereits bestehenden Ergebnissen ist ein idealer Grundstein für weitere Untersuchungen der

Leitfähigkeit granularer Metalle gelegt. Auf diesen soll im Rahmen dieser Arbeit aufgebaut werden.

2.5 Einfluss der dielektrischen Umgebung auf die Leitfähigkeit

Im Rahmen des COORNETs-Projektes war ein Ziel die Entwicklung eines dielektrischen Sensors unter der Verwendung von nanogranularen Pt(C)-Deponaten [19]. Dabei sollte ausgenutzt werden, dass nicht nur die dielektrische Matrix zwischen den Kristalliten, sondern auch die erweiterte dielektrische Umgebung der Deponate einen Einfluss auf die Leitfähigkeit hat. An dieser Stelle soll kurz auf bisherige Erkenntnisse auf diesem Gebiet eingegangen werden.

Im Zusammenhang der Arbeiten von Kolb *et al.* [27] wurden unbestrahlte Platin-Deponate als Gassensoren verwendet. Hierzu wurde bei konstanter, angelegter Spannung der durch ein solches Deponat fließende Strom gemessen und der Sensor währenddessen verschiedenen Gasen ausgesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass – im Gegensatz zu unpolaren Molekülen, wie O_2 , N_2 oder CO_2 , welche keine Änderungen im Strom hervorgerufen haben – das polare Wasser eine deutliche Änderung der Leitfähigkeit der Deponate bewirken konnte. Durch das neutrale Verhalten bei unpolaren Molekülen konnte ausgeschlossen werden, dass eine reine Temperaturänderung durch das über das Deponat strömende Gas die Leitfähigkeitsänderungen bedingt. Vielmehr ist anzunehmen, dass die effektive dielektrische Funktion aus Glg. 2.16 bzw. 2.17 durch die polaren Wassermoleküle erhöht wurde. Dadurch werden die Aktivierungstemperatur sowie die darin enthaltene Ladeenergie der Körner herabgesetzt und somit die co-Tunnelprozesse begünstigt. In diesem Bild ist es plausibel, dass – wie beobachtet – dünnere Deponate eine größere Signaländerung zeigen, da der Einfluss des zusätzlichen Adsorbats auf den Deponaten nur auf wenige Nanometer an der Oberfläche beschränkt sein kann. Tiefer liegende Kristallite werden durch die veränderte dielektrische Funktion nicht beeinflusst, weswegen der absolute Einfluss auf die Leitfähigkeit dünnerer Deponate größer ist.

Diese experimentellen Ergebnisse konnten durch Huth *et al.* [17] mit weiteren theoretischen Überlegungen untermauert werden. Für die Betrachtungen wurden zwei verschiedene Szenarien im Rahmen einer *Mean-Field*-Theorie unterschieden: Zum einen ein in zwei dicke dielektrische Schichten eingebettetes granulares Metall, welches dem Fall eines auf einem Substrat aufgebracht und in ein weiteres Material eingebetteten Deponats entspricht. Zum anderen ein mit einem dünnen Dielektri-

kum bedecktes Deponat, wobei oberhalb des Dielektrikums ein Vakuum vorherrscht. Letzteres Modell konnte die von Kolb *et al.* gefundenen Beobachtungen [27] qualitativ bzw. semi-quantitativ beschreiben. Dabei ist allerdings anzumerken, dass hier kein genauer Zusammenhang zwischen der theoretisch verwendeten Adsorbatdicke der Wasserschicht und der experimentell gemessenen relativen Luftfeuchtigkeit bekannt war.

Das erste Szenario zweier dicker Schichten konnte wiederum verwendet werden, um ein weiteres Experiment zu beschreiben, in welchem Pt(C)-Deponate in ein Ladungstransfersalz mit ferroelektrischem Übergang eingebettet wurden [16]. Das verwendete [Tetrathiafulvalen]^{+δ}[p-Chloranil]^{-δ} (TTF-CA) zeigt einen Phasenübergang von einer paraelektrischen zu einer ferroelektrischen Phase bei 81 K, welcher mit einem ausgeprägten Peak in der dielektrischen Funktion sowie in diesem Fall auch der Leitfähigkeit des Materials einhergeht. Aufgrund von Verspannungen im Material beim Abkühlen ist der Phasenübergang bei der Kombination mit Pt(C)-Deponaten zu tieferen Temperaturen hin verschoben. Dennoch ist auch hier eine deutliche Erhöhung der Leitfähigkeit der Deponate bei verschiedenen Dicken zu beobachten. Erneut bewirkt also eine Veränderung der direkten dielektrischen Umgebung eines granularen Metalls eine Veränderung von dessen Leitfähigkeit. Aus diesem Grund können granulare Metalle und im Speziellen nanogranulare FEBID-Deponate verwendet werden, um Änderungen in der dielektrischen Umgebung zu detektieren.

3 Dielektrische Relaxation in Festkörpern

Das physikalische Themengebiet dielektrischer Eigenschaften von Festkörpern ist ein sehr umfangreiches und beschäftigt sich grundsätzlich mit der Reaktion eines Festkörpers auf ein äußeres elektrisches Feld. Das Ziel einer Beschreibung ist dabei meist die Kombination eines Verständnisses der mikroskopischen Gegebenheiten im Material mit den äußerlich messbaren, durch die Maxwell-Gleichungen beschriebenen Eigenschaften des Festkörpers. Für eine detaillierte Einführung in dieses Themengebiet sei an dieser Stelle auf die Lehrbücher verwiesen, auf die für die folgenden Ausführungen zurückgegriffen wird [28, 21, 2]. Dieses Kapitel soll mit einer Erläuterung rein isolierender Materialien beginnen und im weiteren Verlauf das Verhalten granularer Metalle mit einbeziehen. Es werden zunächst physikalisch relevante Größen eingeführt, um vor allem die dielektrische Funktion zu motivieren. Im Anschluss werden bestehende Modelle für die dielektrische Antwort eingeführt und auch die Eigenschaften dipolarer Rotoren beleuchtet. Zuletzt werden die vorgestellten Konzepte um die in dieser Arbeit wichtige Temperaturabhängigkeit erweitert, bevor auf granulare Metalle und deren phänomenologische Beschreibung – auch auf Basis von Ersatzschaltbildern – eingegangen wird.

3.1 Die dielektrische Funktion

Im Gegensatz zu Metallen können sich die Elektronen in Isolatoren nicht frei bewegen. Setzt man ein solches dielektrisches Material einem äußeren elektrischen Feld $\mathbf{E}$ aus, so kommt es aus diesem Grund nicht zum Fluss eines elektrischen Stromes. Es werden vielmehr Ladungen auf kleinen Längenskalen verschoben, wodurch sich im Festkörper lokale Dipole bilden. Diese äußern sich auf makroskopischer Ebene in einer Polarisation $\mathbf{P}$ des Materials. Über die dielektrische Suszeptibilität $\hat{\chi}$ kann die Polarisation mit dem äußeren elektrischen Feld verbunden werden

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \hat{\chi} \mathbf{E}, \quad (3.1)$$

wobei an dieser Stelle $\varepsilon_0 \approx 8,854 \times 10^{-12} \text{ As/Vm}$ für die dielektrische Konstante des Vakuums verwendet wird [21]. Die Polarisation entspricht dabei dem auf das Volumen V bezogene, elektrischen Dipolmoment $\mathbf{p}_{\text{el}}$, welches – im Rahmen einer Fernfeld-Näherung – als Summe aller punktförmiger Dipolmomente, also der La-

dungen $-q_i$ und $+q_i$ mit Abstandsvektor $\mathbf{r}_i$, im Material ausgedrückt werden kann

$$\mathbf{P} = \frac{\mathbf{P}_{\text{el}}}{V} = \frac{\sum_i q_i \mathbf{r}_i}{V}. \quad (3.2)$$

Je nachdem, ob es sich bei den verschobenen Ladungsträgern um Elektronen oder Ionen handelt, spricht man von elektronischen oder ionischen Polarisationsbeiträgen. Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass ein elektrisches Dipolmoment nicht gezwungenermaßen nur durch eine feldinduzierte Ladungsverschiebung entstehen muss. Es kann beispielsweise auch durch inhomogene Ladungsverteilungen aufgrund verschiedener Elektronegativitäten von Elementen in Molekülen auftreten. Da sich diese Moleküle in einem äußeren elektrischen Feld ausrichten, spricht man von Orientierungspolarisation. Auch solche Beiträge tragen zur gesamten Polarisation eines Festkörpers bei und werden im Abschnitt 3.3.1 näher beschrieben.

Mit der ebenfalls in Glg. 3.1 verwendeten dielektrischen Suszeptibilität wird direkt die dielektrische Funktion

$$\hat{\epsilon}_{\text{r}} = \hat{\mathbb{1}} + \hat{\chi} \quad (3.3)$$

verknüpft. Sie kann als ein Maß verstanden werden, wie stark ein Festkörper auf ein äußeres elektrisches Feld reagiert. Dies wird vor allem bei der Einführung der dielektrischen Verschiebung

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \hat{\epsilon}_{\text{r}} \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (3.4)$$

deutlich. Die beiden Größen $\hat{\epsilon}_{\text{r}}$ und $\hat{\chi}$ sind an dieser Stelle als Tensoren beschrieben, da grundsätzlich selbstverständlich eine Richtungsabhängigkeit bestehen kann. Die untersuchten Materialien können allerdings, wie spätere Darstellungen verdeutlichen werden, nicht als Einkristalle verstanden werden. Vielmehr handelt es sich um kristallines oder polykristallines Material, welches in vielen verschiedenen Ausrichtungen auf den Sensorstrukturen vorliegt. Bei Messungen werden aus diesem Grund immer Mittelwerte der verschiedenen Ausrichtungen der Kristalle aufgenommen, wodurch ausschließlich eine skalare Behandlung der dielektrischen Funktion und Suszeptibilität möglich ist. Außerdem soll (vgl. Glg. 3.1) die Betrachtung an dieser Stelle auf rein lineare Antworten der Materialien auf die äußeren Anregungen beschränkt bleiben.

Im Allgemeinen ist die dielektrische Funktion eine frequenzabhängige Größe, welche die ebenfalls frequenzabhängigen Größen $\mathbf{D}(\omega)$ und $\mathbf{E}(\omega)$ miteinander verbindet.

Diese stellen die Fourier-Koeffizienten ihrer zeitabhängigen Äquivalente dar

$$\mathbf{E}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{E}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega, \quad \mathbf{D}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathbf{D}(\omega) e^{-i\omega t} d\omega. \quad (3.5)$$

Verwendet man das Ohm'sche Gesetz $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ sowie die letzte Maxwell-Gleichung

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{j} + \frac{d\mathbf{D}}{dt}, \quad (3.6)$$

so kann mithilfe von Glg. 3.5 eine frequenzabhängige, verallgemeinerte Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}$ mit der dielektrischen Funktion verknüpft werden:

$$\nabla \times \mathbf{H} = \sigma \mathbf{E} - i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_r \mathbf{E} = \tilde{\sigma}(\omega) \mathbf{E}. \quad (3.7)$$

Äquivalent lässt sich eine verallgemeinerte, frequenzabhängige, dielektrische Funktion angeben

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_r + i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} = \varepsilon'(\omega) + i\varepsilon''(\omega), \quad (3.8)$$

welche ebenfalls eine komplexwertige Größe ist. An dieser Stelle kann mit ε' die Energie identifiziert werden, welche in einer Zeiteinheit reversibel im System gespeichert ist, wohingegen ε'' proportional zu der in dieser Zeit dissipierten Energie ist. Real- und Imaginärteil von $\tilde{\varepsilon}$ können über die Kramers-Kronig-Relationen ineinander übersetzt werden [2]. Für spätere Berechnungen können die Real- und Imaginärteile der dielektrischen Funktion und der Leitfähigkeit über

$$\sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) = \omega \varepsilon_0 [\varepsilon''(\omega) - i\varepsilon'(\omega)] \quad (3.9)$$

miteinander verknüpft werden. Für die Beschreibung dielektrischer Sachverhalte kann es sinnvoll sein, auf eine Vielzahl verschiedener Größen zurückzugreifen, da so bestimmte Sachverhalte leichter zu erkennen sind [1]. Im folgenden Abschnitt sollen die in dieser Arbeit verwendeten Größen eingeführt und jeweils mit der dielektrischen Funktion in Verbindung gebracht werden.

3.2 Größen zur Beschreibung dielektrischer Daten

Bei der Messung dielektrischer Daten kommen meist Impedanzanalysatoren oder LCR-Meter zum Einsatz, welche direkt messbare Probeneigenschaften, wie die Impedanz $\tilde{Z}$ oder im Fall des LCR-Meters bereits Kapazitäten und Induktivitäten, angeben können. Da es sich um komplexe Werte handelt, wird von den Geräten

stets ein Real- und Imaginärteil bzw. ein Absolutwert und eine Phase ausgegeben. Der am häufigsten verwendete Messwert ist die Impedanz

$$\tilde{Z}(\omega) = Ze^{i\Theta} = Z' + iZ'' \quad (3.10)$$

mit ihrem Absolutwert Z , der Phase Θ sowie ihrem Resistanz genannten Realteil Z' und dem als Reaktanz bezeichneten Imaginärteil Z'' . Äquivalent zur Beschreibung einer Reihenschaltung von Widerständen, in welcher der Gesamtwiderstand durch die Summe der Einzelwiderstände beschrieben werden kann, ist auch die Impedanz eine ideale Größe, um in Reihe verlaufende Prozesse zu beschreiben. Das Admittanz $\tilde{Y}$ genannte komplexe Pendant zum Leitwert G ist wiederum besser geeignet, um Parallelschaltungen verschiedener Prozesse darzustellen [1]:

$$\tilde{Y}(\omega) = G(\omega) + i\omega C(\omega) = 1/\tilde{Z}(\omega), \quad (3.11)$$

wobei an dieser Stelle die Kapazität C einer Probe direkt im Imaginärteil abgelesen werden kann. Wie auch im Gleichstromfall lassen sich die absoluten Größen Impedanz und Admittanz in materialbezogene, relative Größen wie einen komplexen spezifischen Widerstand und die oben bereits eingeführte komplexe spezifische Leitfähigkeit umrechnen.

$$\tilde{\rho}(\omega) = \frac{A}{d} \tilde{Z}(\omega) \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\sigma}(\omega) = \frac{d}{A} \tilde{Y}(\omega) \quad (3.12)$$

Im Fall eines einfachen Quaders kann an dieser Stelle – wie angegeben – die Querschnittfläche A und die Länge d der Probe verwendet werden. Für andere Geometrien muss der Quotient dieser beiden durch einen äquivalenten Geometriefaktor ersetzt werden. Hier sei beispielhaft Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit und – unter Verwendung von Glg. 3.9 – der dielektrischen Funktion jeweils mit der Impedanz in Verbindung gebracht:

$$\sigma'(\omega) = \frac{d}{A} \frac{Z'(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}, \quad (3.13)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{d}{A} \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}, \quad (3.14)$$

$$\varepsilon'(\omega) = -\frac{\sigma''}{\varepsilon_0\omega} = -\frac{1}{C_0\omega} \frac{Z''(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}, \quad (3.15)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma'}{\varepsilon_0\omega} = \frac{1}{C_0\omega} \frac{Z'(\omega)}{Z'(\omega)^2 + Z''(\omega)^2}. \quad (3.16)$$

Im Fall der dielektrischen Funktion ist bereits über die Angabe von C_0 ein äquivalenter geometrischer Faktor eingeführt, da für die in Kapitel 6 beschriebenen Messstrukturen die Angabe einer Querschnittfläche und eines Elektrodenabstands nicht unmittelbar möglich ist und so eine Abschätzung der erwartbaren Kapazität durchgeführt wird.

In der Literatur findet häufig auch der Kehrwert der dielektrischen Funktion Verwendung, welcher dann als elektrischer Modulus

$$\tilde{M}(\omega) = 1/\tilde{\epsilon}(\omega) \quad (3.17)$$

bezeichnet wird [1]. Dieser ist dabei – ähnlich wie die Impedanz – gut geeignet, um Reihenschaltungen von einzelnen Beiträgen zu beschreiben. Der große Vorteil hierbei ist die Normierung der Absolutwerte von Real- und Imaginärteil auf eine ähnliche Größenordnung, welches die Beurteilung spezieller Sachverhalte im Vergleich zur Impedanz häufig erleichtert.

Für eine exakte Analyse der Leitfähigkeit und der dielektrischen Funktion in Bezug auf ihre Absolutwerte ist also stets ein genaues Wissen über die geometrischen Gegebenheiten der Proben notwendig. Häufig kann jedoch der Fall eintreten, dass eine solche Angabe nicht einfach möglich ist. Aus diesem Grund kann es hilfreich sein, Quotienten der einzelnen Komponenten zu betrachten. Verwendung findet dabei oft der sogenannte Verlustfaktor [2]

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}. \quad (3.18)$$

Aufgrund des gebildeten Quotienten hat dieser auch als Tangens des Verlustwinkels δ bezeichnete Wert den Vorteil, unabhängig von der Geometrie der Probe zu sein. So wird bei unbekannten Verhältnissen trotzdem ein Vergleich verschiedener Messungen möglich.

Bei der Abbildung dielektrischer Sachverhalte kann grundsätzlich auf zwei verschiedene Darstellungsformen zurückgegriffen werden. In Abbildung 3.1 sollen diese anhand des Modells einer Debye-Relaxation (vgl. Abschnitt 3.3) verdeutlicht werden. Bei den Darstellungsformen handelt es sich zum einen um halb- oder doppel-logarithmische Darstellungen der einzelnen komplexen Bestandteile, hier Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion. Die doppel-logarithmische Darstellung kann dabei hilfreich sein, bestimmte Sachverhalte in dann linearisierter Form direkt ablesen zu können (vgl. Abb. 3.6). Zum anderen können, wie in Abbildung 3.1 *rechts*

Abbildung 3.1: Darstellungen der dielektrischen Funktion einer idealisierten Dipolrelaxation nach Debye [2]. *Links:* Doppel-logarithmische Darstellung von Real- und Imaginärteil, *rechts* Cole-Cole- oder Nyquist-Darstellung des Imaginärteils in Abhängigkeit vom Realteil.

gezeigt, sogenannte polare oder Cole-Cole-Darstellungen hilfreich sein, um Daten direkt den in Abschnitt 3.3 eingeführten Modellen zuzuordnen. Außerdem zeichnen sich in Reihe verlaufende Prozesse in einer solchen Darstellung durch zusätzliche Halbkreise aus [1]. Die den verwendeten Daten zugrundeliegenden Modelle sowie weitere Modelle zur Beschreibung dielektrischer Messungen sollen im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

3.3 Modelle dielektrischer Relaxation

Die zuvor eingeführten Größen können zur Untersuchung verschiedener Eigenschaften von Festkörpern verwendet werden. Eine dieser Eigenschaften stellt die Reaktion eines Materials auf eine äußere Anregung beispielsweise mit einem elektrischen Feld dar. Besitzt ein Festkörper permanente Dipole, so können diese im Feld ausgerichtet werden, was im Fall von molekularen Rotoren mit einer mechanischen Drehung von Molekülen einhergeht. Im Folgenden soll zunächst auf die Polarisierung eines dipolaren Rotors im äußeren elektrischen Feld eingegangen werden. Im Anschluss wird diese Polarisierung bei einer periodischen Anregung im Rahmen Debye-artiger Modelle mit der dielektrischen Funktion in Verbindung gebracht und schließlich das temperaturabhängige Verhalten eines solchen Rotors beleuchtet.

3.3.1 Dipolare Rotoren

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten MOF-Systeme sollen in ihren Pillar-Molekülen (vgl. Abschnitt 7.1) permanente Dipole enthalten, welche um die Molekülachse rotieren können. Betrachtet man zunächst einen einzelnen Rotor, dessen

Abbildung 3.2: Abbildung eines Pillar-Moleküls mit rotierbarem Dipolmoment durch abseits der Rotationsachse befindliche Schwefel- und Stickstoffatome [30] und vereinfachte winkelabhängige Darstellung eines asymmetrischen Potentials mit zwei Senken bei unterschiedlichen Winkelstellungen des Rotors. Beide, den Zuständen 1 und 2 entsprechende Minima sind von einer Energiebarriere E_B getrennt und haben eine Energiedifferenz S (nach [29, 31]).

einzigster Freiheitsgrad eine Rotation um eine definierte Achse ist, so kann diese Situation im Rahmen einer Schrödingergleichung

$$-\frac{\hbar^2}{2I} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} \Psi(\theta) + V(\theta) \Psi(\theta) = E \Psi(\theta) \quad (3.19)$$

beschrieben werden [29]. Dabei entspricht I dem Trägheitsmoment des Rotors und $V(\theta)$ einem winkelabhängigen Potential, welchem der Rotor ausgesetzt ist. Grundsätzlich kann dieses Potential in einem gegebenen Molekül eine komplizierte Struktur mit vielen verschiedenen Minima besitzen. Für die Beschreibung soll an dieser Stelle jedoch lediglich auf das in Abb. 3.2 dargestellte Potential mit zwei Minima zurückgegriffen werden. Zwischen beiden Minima bestehe eine Energiebarriere E_B sowie eine Differenz der Energieniveaus S , welche eine mögliche Asymmetrie des Potentials berücksichtigen soll. Die Beschreibung kann auch auf anspruchsvollere Potentiale erweitert werden, was jedoch die Lösung der Schrödingergleichung signifikant schwerer macht. Da die grundlegende Physik und die generellen Verläufe aber bereits mit diesem Modell abgedeckt werden können, soll es an diesem Punkt zunächst ausreichen [29].

In den hier betrachteten Systemen ist die thermische Energie deutlich kleiner

als die Energiebarriere, welche verschiedene Minima voneinander trennt^a. Die Wellenfunktionen als Lösungen der Schrödingergleichung werden also hauptsächlich auf ein Minimum beschränkt und bereits im nächsten Nachbarminimum stark gedämpft sein. Eine solche Potentiallandschaft legt häufig eine klassische Vorstellung von Teilchen im Potential nahe. Allgemein steht den Teilchen nicht genügend Energie zur Verfügung, um ihr aktuelles Energieminimum zu verlassen. Statistisch werden jedoch einzelne Teilchen hin und wieder durch thermische Fluktuationen genug Energie besitzen, um in ein anderes Potentialminimum überzugehen. Dieser Übergang entspricht dann einer Rotation des Dipols auf eine andere günstige Winkelposition. Hat der Rotor wieder genug Energie an seine Umgebung abgegeben, wird er in einem neuen Potentialminimum, bei einer neuen Winkelposition, gefangen und führt nur noch kleine Bewegungen um diese Position aus. Einen solcher Prozess kann, ähnlich wie bereits im Fall der Leitfähigkeit granularer Metalle, über thermisch aktivierte Hüpfprozesse beschrieben werden [29].

Erweitert man nun die Betrachtung auf mehrere unabhängige, aber an sich identische Rotoren, so entspricht dies im vorherigen Bild N verschiedenen, thermisch aktiviert hüpfenden Teilchen in den beiden Zuständen 1 und 2. Die Teilchen seien dabei unabhängig voneinander, können aber Energie mit ihrer Umgebung austauschen, sodass das System einem Gleichgewichtszustand entgegen strebt. Bei diesem Bestreben sind die Übergangsraten jeweils mit einem Boltzmann-Faktor verknüpft

$$\tau = \tau_0 e^{-E_\Delta/k_B T}, \quad (3.20)$$

wobei τ_0 einer Versuchsrate entspricht, mit der das Teilchen gegen die Potentialbarriere E_Δ anläuft [21]. Da es sich bei dem angegebenen Potential um ein asymmetrisches handelt, sind die Übergangsraten in den verschiedenen Richtungen und je nachdem aus welchem der beiden Minima der Übergang stattfindet unterschiedlich. Trotzdem handelt es sich bei dem Übergang von 1 in 2, also mit einer Energiebarriere $E_\Delta = E_B$, um die kleinste Barriere, weswegen dieser Prozess stets dominieren wird. Für die Differenz in den Besetzungszahlen der beiden Zustände kann dann

$$\Delta N = N_2 - N_1 = N \tanh\left(\frac{S}{2k_B T}\right) \quad (3.21)$$

angegeben werden [29]. Hierbei entspricht N_i der Anzahl an Teilchen im Minimum

^aEnergiebarrieren der untersuchten Rotoren liegen deutlich über 1 kcal/mol, wohingegen die thermische Energie bei Raumtemperatur $k_B \cdot 300 \text{ K} \hat{=} 4,14 \times 10^{-21} \text{ J} \hat{=} 2,49 \text{ kJ mol}^{-1} \hat{=} 0,59 \text{ kcal/mol}$ entspricht (vgl. [32]).

i. Legt man ein zusätzliches, externes elektrisches Feld E_0 an, so gibt man eine Vorzugsorientierung für die permanenten Dipole vor. Dies liegt an der potentiellen Energie eines Dipols, welcher um einen Winkel θ gegenüber dem äußeren Feld verkippt steht:

$$U = -pE_0 \cos \theta. \quad (3.22)$$

Da in dieser Behandlung bereits ein asymmetrisches Potential angenommen wurde, verschiebt diese potentielle Energie die Asymmetrie zusätzlich. Dabei muss beachtet werden, dass jedes der beiden Minima eine Verschiebung um $pE_0 \cos \theta$ erfährt. Es ergibt sich [29]

$$\frac{\Delta N}{N} = \tanh \left(\frac{S + 2pE_0 \cos \theta}{2k_B T} \right). \quad (3.23)$$

Nach Glg. 3.2 erhält man die gesamte Polarisation aus der Summe aller Dipolmomente. Wird nun eine Richtung des äußeren Feldes festgelegt, kommen nur zwei entgegengesetzte Winkelpositionen (θ und $\theta + \pi$) in Frage. Daher hängt die Polarisation nur von der Differenz der Besetzungszahlen ab. Entlang des äußeren Feldes gilt also [29]

$$P = \frac{p}{V} \sum_{\theta} \cos \theta \frac{\Delta N}{N} \quad (3.24)$$

Für kleine elektrische Felder E_0 kann dies im Rahmen einer Taylorentwicklung um $S/2k_B T$ genähert werden, um eine lineare Abhängigkeit von E_0 herzustellen. Über die Ausrichtung der Kristallite auf den Sensorstrukturen und vor allem der Dipole innerhalb der Kristallite kann zu diesem Zeitpunkt keine fundierte Aussage getroffen werden. Aus diesem Grund müssen bei der Summe über alle θ die Ausrichtungen der molekularen Rotoren im Feld der Sensorstruktur zunächst als isotrop verteilt angenommen werden. Damit ergibt sich für das Zwei-Niveau-System in Richtung des elektrischen Feldes eine Polarisation [29]

$$P = \frac{N}{V} \frac{p^2 E_0}{3k_B T} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{S}{2k_B T} \right). \quad (3.25)$$

Dieser statische Fall soll nun im Folgenden auf zeitabhängige Anregungen erweitert werden.

3.3.2 Debye-Modell

Bei Anregung der molekularen Rotoren mittels eines oszillierenden elektrischen Feldes entstehen interessante physikalische Effekte. Da diese Dipole zu träge sind, um dem äußeren Feld instantan zu folgen, kommt es zum Versatz zwischen Feldrichtung

und der Ausrichtung der Dipole darin. Bei dem Streben eines Systems in seinen Gleichgewichtszustand spricht man von Relaxation. Im einfachsten Fall kann für die zeitliche Änderung der Polarisation

$$\frac{dP_d(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau} [P_d(t) - P_s] \quad (3.26)$$

angenommen werden [33]. Sie strebt also für sehr lange Zeiten mit einer charakteristischen Zeitkonstante τ einer statischen Gleichgewichtspolarisation

$$P_s = \lim_{t \rightarrow \infty} P_d(t) \quad (3.27)$$

entgegen. Für rotierende Dipole entspricht τ der in Glg. 3.20 eingeführten Relaxationszeit. Nimmt man nun an, dass das äußere elektrische Feld zeitabhängig oszilliert $E(t) = E_0 \exp(-i\omega t)$, so gilt dies auch für die Gleichgewichtspolarisation. Weiterhin kann die zeitabhängige Polarisation über ihre Fouriertransformierte ausgedrückt werden [33]:

$$P_d(t) = \int P_d(\omega') e^{-i\omega' t} d\omega' \quad \text{und} \quad P_s = P_d(\omega = 0) e^{-i\omega t}. \quad (3.28)$$

Verwendet man dies wieder in Glg. 3.26 so ergibt sich:

$$-\int i\omega' P_d(\omega') e^{-i\omega' t} d\omega' = \frac{1}{\tau} \left[P_d(\omega = 0) e^{-i\omega t} - \int P_d(\omega') e^{-i\omega' t} d\omega' \right]. \quad (3.29)$$

Dies kann zuletzt noch mit Glg. 3.1 umgeschrieben werden, wobei nun ausgenutzt werden kann, dass das elektrische Feld nur mit einer Frequenz getrieben wird $E(\omega') = E_0 \delta(\omega' - \omega)$. Somit ergibt sich [33]

$$-i\omega \chi_d(\omega) = \frac{1}{\tau} [\chi_d(\omega = 0) - \chi_d(\omega)] \quad (3.30)$$

und schließlich

$$\chi_d(\omega) = \frac{\chi_d(\omega = 0)}{1 - i\omega\tau}. \quad (3.31)$$

Für die gesamte dielektrische Funktion fehlen zusätzlich zum Beitrag der Orientierungspolarisation noch die elektronischen und ionischen Beiträge [21]

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi_e(\omega) + \chi_i(\omega) + \chi_d(\omega). \quad (3.32)$$

Da die Messungen im Rahmen dieser Arbeit bei Frequenzen unterhalb von 5 MHz stattfinden, können die ersten Beiträge als konstant angenommen und in ε_∞ zusammengefasst werden. Es ergibt sich unter der Verwendung von $\varepsilon_s = \varepsilon(\omega = 0)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - i\omega\tau}, \quad (3.33)$$

welche als *Debye-Funktion* bekannt ist [21]. Aus diesem Grund wird $\omega_D = 1/\tau$ als Debye-Frequenz bezeichnet. Dabei beschreibt der Realteil dieser Funktion

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.34)$$

die Möglichkeit eines Systems an Dipolen einem externen Feld zu folgen. Wohingegen der Imaginärteil

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\omega\tau(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.35)$$

für die in Form von Wärme dissipierte elektrische Energie steht, weswegen er auch dielektrischer Verlust genannt wird. Beide sind in Abb. 3.1 abhängig von $\omega\tau$ dargestellt. Für Frequenzen weit unterhalb des Übergangs können die molekularen Dipole dem äußeren Feld noch uneingeschränkt folgen, wohingegen sie bei sehr hohen Frequenzen keine Reaktion mehr auf das Feld zeigen.

Tatsächlich beschreibt das sehr einfache Debye-Modell mithilfe des Relaxationszeitansatzes reale Festkörper selten exakt [33]. Für eine phänomenologisch bessere Beschreibung der gemessenen Übergänge bleibt zwar der grundsätzliche Übergang zwischen zwei verschiedenen Niveaus ε_s und ε_∞ erhalten, wird jedoch in verschiedenen Modellen unterschiedlich gestreckt. Dies geschieht beispielsweise im Rahmen des Ansatzes von Cole und Cole mit einem Parameter $0 < \beta \leq 1$ symmetrisch um die Übergangsfrequenz, wohingegen Cole und Davidson eine asymmetrische Streckung mit $0 < \gamma \leq 1$ verwenden. Diese beiden Möglichkeiten werden in der allgemeinsten Form von Havriliak und Negami kombiniert dargestellt [2]:

$$\varepsilon_{\text{HN}}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^\beta)^\gamma}, \quad (3.36)$$

wobei eine verschobene Übergangsfrequenz τ_{HN} eingeführt wird^b. In Abb. 3.3 sind Beispiele für diese Streckung des Debye-artigen Übergangs für die Spezialfälle $\gamma = 1$ bzw. $\beta = 1$ dargestellt. Dabei können ähnlich wie bereits zuvor in Abb. 3.1 anhand

^bFür diese gilt $\tau_{\text{HN}} = \tau \left[\sin \frac{\beta\pi}{2+2\gamma} \right]^{1/\beta} \left[\sin \frac{\beta\gamma\pi}{2+2\gamma} \right]^{-1/\beta}$ [2]

Abbildung 3.3: Darstellung der Beschreibung eines dielektrischen Übergangs von $\epsilon_s = 1$ zu $\epsilon_\infty = 0,1$ nach Havriliak und Negami (Glg. 3.36), jeweils im Realteil *oben* und Imaginärteil *unten* für verschiedene Parameter β und γ . *Links:* Der Spezialfall $\gamma = 1$ (Cole/Cole) einer symmetrischen Streckung um die Debye-Frequenz $\tau_{HN} = \tau$. *Rechts:* Der Fall $\beta = 1$ (Cole/Davidson) einer asymmetrischen Streckung, wodurch die Übergangsfrequenz τ_{HN} gegenüber τ verschoben ist. Beide möglichen Streckungen werden im Ansatz von Havriliak und Negami kombiniert. Im Imaginärteil bei asymmetrischer Streckung sind beispielhaft die aus dieser Darstellung direkt ablesbaren Parameter markiert (nach [2]).

der Steigung der beiden Flanken des Imaginärteils wichtige Parameter abgelesen werden. So entspricht die Steigung der aufsteigenden Flanke des Verlustpeaks in doppelt-logarithmischer Auftragung dem Parameter β und der abfallenden Flanke dem Produkt $\beta\gamma$. Bereits an dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass dieses Produkt später mit dem von Jonsher eingeführten Parameter n des universellen Leitfähigkeitsverhaltens identifiziert werden kann [2].

3.3.3 Temperaturabhängigkeit dielektrischer Relaxation

Da jetzt ein Verständnis für das frequenzabhängige Verhalten relaxierender Dipole gewonnen wurde, soll das Debye-Modell nun verwendet werden, um eine Beschreibung für das temperaturabhängige Relaxationsverhalten dipolarer Rotoren zu entwickeln. Aufgrund der zufälligen, dünnen Verteilung der verschiedenen MOF-Kristallite auf den Sensorstrukturen können die Rotoren bezogen auf die Sensorstruktur als dünnbesetzt angenommen werden. Das führt dazu, dass der Anteil der Polarisierung, der zur dielektrischen Funktion bei hohen Frequenzen ε_∞ beiträgt, den Anteil der Orientierungspolarisation übersteigt ($\varepsilon_s - \varepsilon_\infty \ll \varepsilon_\infty$). Der Verlustfaktor lässt sich deshalb unter Verwendung von 2.19 schreiben als [29]:

$$\tan \delta \approx \frac{\omega\tau}{\varepsilon_\infty(1 + \omega^2\tau^2)}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \quad (3.37)$$

Die hintere Klammer lässt sich nun wieder als Gleichgewichtsanteil der Orientierungspolarisation $P_s/E\varepsilon_0$ interpretieren. Somit ergibt sich durch Ausnutzen von 3.25

$$\tan \delta = \frac{N}{V} \frac{p^2}{3k_B T} \frac{E_0}{\varepsilon_\infty \varepsilon_0 E} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{S}{2k_B T} \right) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (3.38)$$

Ein ähnlicher Ausdruck kann auch für den Realteil der dielektrischen Funktion ε' angegeben werden [29]:

$$\varepsilon'(\omega) \propto \frac{1}{k_B T} \operatorname{sech}^2 \left(\frac{S}{2k_B T} \right) \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (3.39)$$

Um eine Vorstellung zu gewinnen, was für temperaturabhängige Verläufe der dielektrischen Funktion für molekulare Rotoren zu erwarten sind, sind in Abb. 3.4 am Beispiel der von Horansky *et al.* an Einkristallen ihres ROT-2F-Moleküls gemessenen Werte mögliche Messkurven simuliert [31]. Hierzu wird einerseits der Einfluss der verwendeten Messfrequenz $f = \omega/2\pi$ sowie der Parameter E_B , ω_0 und S untersucht.

Abbildung 3.4: Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verhaltens molekularer Rotoren nach Glg. 3.39. Dabei wurde in den verschiedenen Graphen stets ein Parameter variiert, wohingegen die restlichen Parameter mit $E_B = 15,1$ kcal/mol, $\omega_0 = 8 \times 10^{13}$ s $^{-1}$ und $S = 0,9$ kcal/mol auf die von Horansky *et al.* an Einkristallen ihres ROT-2F-Moleküls gemessenen Werte festgelegt wurden [31]. Dabei wurde *oben-links* die Frequenz, *oben-rechts* die Energiebarriere, *unten-links* die Testfrequenz sowie *unten-rechts* die Energiedifferenz im asymmetrischen Potential zur Veranschaulichung bei verschiedenen Frequenzen variiert.

Für die Übergangsrate τ wird nun (vgl. 3.20)

$$\tau = \tau_0 e^{-E_\Delta/k_B T} = \frac{1}{\omega_0} e^{-E_B/k_B T} \quad (3.40)$$

verwendet, mit der Testfrequenz ω_0 und unter der Annahme, dass die kleinste Energiebarriere E_B das Verhalten des Rotors dominieren wird [29]. Deutlich wird, dass die Mess- und die Testfrequenz im Wesentlichen die Position, die Asymmetrie lediglich die Form und die Energiebarriere beide Eigenschaften des Übergangs verändern. Die Variationsgrenzen wurden nach der Übersicht von Gonzalez *et al.* [32] auf für die hier getätigten Messungen erwartbare Werte festgelegt. Es wird deutlich, dass je nach Parameterwahl im erreichbaren Messbereich ein Übergang in der dielektrischen Funktion der Proben zu erwarten ist. Vor allem am Beispiel der Werte des Moleküls ROT-2F bei verschiedenen Messfrequenzen, welches große Ähnlichkeit zu den hier untersuchten Molekülen hat, ist ersichtlich, dass ein Debye-artiger Übergang im Messbereich vorauszusehen ist (vgl. auch UCLA-R3 [32, 34]).

Weiteres Augenmerk sollte auf die mit Glg. 3.40 gegebenen Analysemöglichkeiten gerichtet werden. Wie in Abb. 3.3 zu sehen, geht mit dem Übergang im Realteil der dielektrischen Funktion stets ein Maximum im Imaginärteil einher. Dieses Maximum spiegelt sich auch im Verlustfaktor $\tan \delta$ wieder und wird in seiner Temperaturabhängigkeit durch Glg. 3.40 beschrieben. Bestimmt man also in Messungen der temperaturabhängigen dielektrischen Funktion bei verschiedenen, festen Frequenzen die Position des Maximums, so lassen sich E_B und ω_0 bestimmen.

Zuletzt soll noch einmal auf die eingangs getroffenen Annahmen eingegangen werden und diese mit den realen Gegebenheiten der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente verglichen werden. Zunächst kann es in Gerüstverbindungen vorkommen, dass zusätzliche Moleküle im Gitter oder allein die physische Ausdehnung der Rotoren eine freie Rotation dieser einschränkt bzw. verhindert [30]. Ein solcher Effekt wird vor allem einen Einfluss auf die beobachtbaren Signalstärken der dielektrischen Antwort des Systems haben. Zudem wird die Potentiallandschaft, welcher die molekularen Rotoren ausgesetzt sind, deutlich komplizierter sein. Die oben festgehaltenen Ergebnisse können also vor allem als richtungsweisend für die zu erwartenden Effekte gelten und klarstellen, dass im erreichbaren Frequenz- und Temperaturbereich, Einflüsse rotierbarer Anteile der untersuchten Materialien zu messen sein sollten.

3.4 Polarisationseffekte an Grenzflächen

In jedem Aufbau für dielektrische Messungen gibt es Grenzflächen verschiedener Materialien. An solchen Übergängen kann es dazu kommen, dass Ladungsträger blockiert werden. Das bedingt wiederum eine Trennung der Ladungsträger, wodurch zusätzliche Polarisationsbeiträge im System entstehen. Geschieht dies an der Grenze zwischen den Elektroden und der Probe, so spricht man von Elektrodenpolarisation wohingegen bei Polarisierung an Grenzflächen in inhomogenen Proben von Maxwell/Wagner-(/Sillars-)Effekten gesprochen wird [2, 35]. Eine solche Trennung von Ladungsträgern wirkt stets als zusätzliches kapazitives Element und führt zu eigenen Beiträgen zur dielektrischen Funktion. Im Speziellen äußern sich solche Effekte meist durch eine starke Überhöhung des Realteils ϵ' bei niedrigen Frequenzen [36].

Im Fall des Maxwell/Wagner-Effekts ist ein einfaches Bild zweier in Kontakt stehender dielektrischer Materialien hilfreich. Dies kann zur Beschreibung durch eine Parallelschaltung aus jeweils zwei in Reihe geschalteten Kondensatoren und Widerständen dienen [37]. Eine solche Ersatzschaltung sorgt in der gemessenen Frequenzabhängigkeit für einen zusätzlichen Debye-artigen Übergang [2]. Die Position des Übergangs, also eine Art Relaxationszeit, wird dabei von den Leitfähigkeiten und dielektrischen Konstanten der Materialien bestimmt. So kann auch ohne eine Frequenzabhängigkeit der einzelnen beteiligten Medien eine Abhängigkeit in der Antwort des Gesamtsystems entstehen, die leicht mit einer Orientierungspolarisation verwechselt werden kann. Eine Theorie auf molekularer Ebene liefern dazu die von Maxwell begonnenen und durch Wagner und Sillars erweiterten Ansätze [2], welche in einem anderen dielektrischen Medium eingebettete Kugeln eines Dielektrikums annehmen.

Große Ähnlichkeit dazu besteht an der Grenzfläche der untersuchten Probe zur Kontaktelektrode [36]. Auch an dieser kann es zu Polarisierung mit vergleichbaren Messresultaten kommen, welche durch eine große in Reihe geschaltete Kapazität beschrieben werden kann. Die Position in der Frequenzabhängigkeit wird hierbei durch die Leitfähigkeit des Gesamtsystems sowie die Dicke der Probe maßgeblich beeinflusst [2]. Ändert sich bei Variation dieser beiden Parameter die Position des Übergangs, so kann dies ein Hinweis für eine Elektrodenpolarisation sein. Durch geeignete Ersatzschaltbilder (vgl. Abschnitt 3.6) können solche Effekte auch dann von möglichen Effekten der Orientierungspolarisation getrennt werden, wenn sie in den gleichen Frequenzbereichen relevant sind. Aufgrund der häufig sehr komplizierten

Oberflächenstruktur der verwendeten Elektroden ist in Messungen ein Debye-artiges Verhalten für die Elektrodenpolarisation jedoch selten messbar. Viel häufiger wird ein Potenzgesetz mit Exponenten $0 < \lambda \leq 1$ in der Form

$$\varepsilon'_{EP} = \varepsilon_s + A\omega^{-\lambda}; \quad \varepsilon''_{EP} \propto \omega^{-\lambda} \text{ für } \omega > 1/\tau_{EP} \quad (3.41)$$

festgestellt [2]. Hierbei steht ε_{EP} für den zusätzlichen Beitrag durch die Elektrodenpolarisation, welcher bei niedrigen Frequenzen zum statischen Beitrag der Orientierungspolarisation hinzukommt.

3.5 Wechselstromverhalten granularer Metalle

Zur Beschreibung dielektrischer Relaxation in granularen Metallen, bzw. anders formuliert ihrer Leitfähigkeit bei Anregung mit Wechselfeldern, müssen nun die beiden bisher vorgestellten Gebiete der Gleichstromleitfähigkeit granularer Metalle und der dielektrischen Relaxation miteinander verbunden werden. Für eine korrekte Beschreibung ist es dabei zwingend erforderlich, dass eine solche frequenzabhängige Formulierung für $\omega \rightarrow 0$ in den Gleichstromfall übergeht.

Historisch haben sich grundsätzlich verschiedene Herangehensweisen an die allgemeinere Thematik ungeordneter Materialien ergeben [38]. Zum einen können gemessene Daten in Form der dielektrischen Funktion $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ untersucht werden, was meist den Fokus auf die Position und Form eines Verlustpeaks legt. Zum anderen wird in der Literatur [13] auch häufig die Leitfähigkeit $\tilde{\sigma}(\omega)$ betrachtet. Diese zeigt für viele verschiedene ungeordnete Materialien ein sehr ähnliches Verhalten: Für Frequenzen unterhalb einer kritischen Frequenz ω_c ist die Leitfähigkeit des Stoffes frequenzunabhängig, man spricht hier von einem Gleichstromplateau bei σ_{dc} . Oberhalb von ω_c geht das Verhalten in einen dispersiven Zusammenhang über, welcher bis zu sehr hohen Frequenzen annähernd einem Potenzgesetz folgt [2, 38]. Bei Betrachtung der Messdaten im Leitfähigkeitsbild wird das Augenmerk meist auf diesen dispersiven Bereich gelenkt (siehe hierzu Abb. 3.5 *links*).

Dieses häufig nach A.K. Jonscher benannte Phänomen der *Jonscher-* bzw. *Universal Power Law* [1, 3] kann noch einmal genauer über

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^n \quad \text{meist mit } 0,5 < n \leq 1 \quad (3.42)$$

zusammengefasst werden. Ein solcher frequenzabhängiger Anstieg ist bei einer grundlegenden Betrachtung eines ungeordneten Materials völlig verständlich: Im Material

Abbildung 3.5: Darstellungen des erwartbaren Verhaltens der Leitfähigkeit für viele verschiedene dielektrische Materialien. *Links:* Übergang zwischen einem Gleichstromplateau bei σ_{dc} zu einem dispersiven Bereich oberhalb von ω_c . Für hohe Frequenzen ist grundsätzlich ein neues Plateau zu erwarten, gemessen wird jedoch häufig wie angedeutet ein Abfall [39]. *Rechts:* Darstellung der Leitfähigkeit nach Glg. 3.50 für verschiedene Temperaturen.

wird es grundsätzlich aufgrund unterschiedlicher Inhomogenitäten immer Regionen geben, welche besser leiten als andere. Im Gleichstromfall und bei sehr niedrigen Frequenzen sind es jedoch gerade die schlecht leitenden Teile der Probe, welche – so sie nicht auf anderen Pfaden der Probe umgangen werden können – die Leitfähigkeit begrenzen. Je höher die Frequenz des äußeren elektrischen Feldes ist, desto kleiner kann die Region sein, welche im Wechselstromfall dominante Beiträge zur Leitfähigkeit liefert. Deshalb steigt die Leitfähigkeit, wie beobachtet, mit der Frequenz an [2]. Auf diesen ansteigenden Bereich sollte sich dann bei hinreichend hohen Frequenzen ein neuer Gleichgewichtswert einstellen, wenn die Ladungsträgerbewegung auf sehr kleine homogene Bereiche beschränkt bleibt. Zwar zeigt sich hier im Experiment häufig ein anderes Bild einer, wie in Abb. 3.5 gestrichelt angedeuteten, erneut abfallenden Leitfähigkeit [39], entsprechend hohe Frequenzen werden jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht erreicht. Der beobachtete Anstieg kann also zunächst als physikalisch plausibel angenommen werden.

Bevor jedoch auf unterschiedliche Ansätze zur Erklärung dieses universellen Leitfähigkeitsverhaltens eingegangen wird, werden an dieser Stelle noch weitere für die Leitfähigkeit ungeordneter Materialien festgestellte Phänomene beschrieben. Dabei wird zum einen beobachtet, dass Leitfähigkeitsspektren bei verschiedenen Temperaturen auf eine „Master“-Kurve reskaliert werden können [13].

$$\frac{\sigma'}{\sigma_{dc}} = F\left(\frac{\omega}{\omega^*}\right) \quad (3.43)$$

Hierbei entspricht σ_{dc} der Gleichstromleitfähigkeit des Materials und ω^* einer Skalierungsfrequenz, welche in der Literatur häufig durch das Extremum im Imaginärteil σ'' [13] oder aber das Maximum in $\partial^2 \sigma' / \partial \omega^2$ [2] bestimmt wird. Häufig wird dies in Zusammenhang mit dem Prinzip der Zeit-Temperatur-Superposition gebracht. Dies basiert auf der Idee, dass ein System bei höherer Temperatur eine geringere Viskosität gegenüber einer äußeren Änderung zeigt, ihr also schneller folgen kann. Gilt für die Differenz der Relaxationszeiten bei zwei verschiedenen Temperaturen lediglich ein funktionaler Zusammenhang, der von ihrer Temperaturdifferenz abhängt, so ist ein Skalierungsverhalten direkte Folge dessen [40]. Der Zusammenhang wird von Dyre und Schrøder [39] auch als Taylor-Isard-Skalierung bezeichnet, wobei hier die Skalierungsfrequenz durch die *d.c.*-Leitfähigkeit und eine Skalierungskonstante C ersetzt wird.

$$\frac{\sigma'}{\sigma_{dc}} = F\left(\frac{C\omega}{\sigma_{dc}}\right) \quad (3.44)$$

Die Konstante C ist hierbei grundsätzlich proportional zu $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ und kann in manchen Fällen entsprechend eines Curie-Gesetzes $C \propto 1/T$ gewählt werden [39]. Diese Proportionalität ist direkt in der sogenannten Barton-Nakajima-Namikawa (BNN)-Relation [41, 42, 43] enthalten

$$\sigma_{dc} = p\varepsilon_0 \Delta\varepsilon \omega^*, \quad (3.45)$$

wobei p einer numerischen Konstante von der Größenordnung Eins entspricht [44]. Da $\Delta\varepsilon$ nicht so stark temperaturabhängig ist wie σ_{dc} und ω^* , ergibt sich eine gute Proportionalität letzterer beider Größen [39]

$$\sigma_{dc} \propto \omega^*. \quad (3.46)$$

Zum anderen ist zu beobachten (vgl. Abb. 3.5 *rechts*), dass die Temperaturabhängigkeit der Gleichstromleitfähigkeit deutlich stärker ist, als die des Wechselstromverhaltens [2]. Für die Darstellung wurde hier ein Verhalten nach Glg. 3.50 angenommen, wobei jeweils die Skalierungsfrequenz ω^* und die *d.c.*-Leitfähigkeit über eine Abhängigkeit nach dem cVRH – $\sigma_{dc} \propto \exp(-\sqrt{T_0/T})$ – gewählt und für die Parameter aus Messungen an Pt(C)-Deponaten gewonnene Werte verwendet wurden.

Wieso kommt es also dazu, dass von ionenleitenden Gläsern, über amorphe Halbleiter, bis hin zu granularen Metallen [39] die zuvor genannten Effekte und gerade das universelle Leitfähigkeitsverhalten zu beobachten sind? Dyre [38] ordnen dies einer breiten Verteilung von Sprung- bzw. Tunnelraten oder lokalen Mobilitäten der

Ladungsträger zu und stellt zusammen mit Schrøder [39] zwei verschiedene Modelle vor, welche ein solches Verhalten reproduzieren können. Dies ist zum einen ein makroskopisches Modell, in welchem in einer Probe durch makroskopische Unordnung, beispielsweise durch unterschiedlich gut leitfähige Teile der Probe, eine Frequenzabhängigkeit wie die oben beschriebene auftritt. Ein solches Modell kann beispielsweise durch ein großes Netzwerk an Parallelschaltungen aus Kondensatoren und Widerständen [39, 45, 46] beschrieben werden (vgl. Abschnitt 3.6) und führt dann zu einer mit Glg. 3.42 vergleichbaren Frequenzabhängigkeit. Eine derartige Beschreibung, ist jedoch für Proben mit mikroskopischer Unordnung, wie die in dieser Arbeit betrachteten granularen Metalle, nicht geeignet.

Zum anderen handelt es sich um ein Modell in welchem mikroskopische Unordnung angenommen wird und – passend zu dem im *d.c.*-Fall bereits betrachteten Modell – zwischen Potentialminima springende Ladungsträger als Grundlage gewählt werden. Dabei wird das Potential als symmetrisch und die Ladungsträger zunächst als unabhängig voneinander angenommen. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem beschreibt die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit über die von Kubo [47] eingeführte Gleichgewichts-Auto-Korrelations-Funktion für den Strom [2]:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{Nq^2}{k_B T} D(\omega), \quad (3.47)$$

mit der Ladung eines einzelnen Ladungsträgers q , ihrer Anzahlichte N , ihrer auf eine Raumrichtung projizierten Geschwindigkeit $v(t)$ und der frequenzabhängigen Diffusionskonstante

$$D(\omega) = \int_0^\infty \langle v(0)v(t) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.48)$$

Dieser Zusammenhang geht für $\omega \rightarrow 0$ in die Einsteinbeziehung (vgl. Gleichung 2.9) über und kann auch über die mittlere quadratische Verschiebung $\langle \Delta x^2(t) \rangle$ ausgedrückt werden [48, 39]:

$$D(\omega) = -\frac{\omega^2}{2} \int_0^\infty \langle \Delta x^2(t) \rangle e^{i\omega t} dt. \quad (3.49)$$

Zur Beschreibung der für die Leitfähigkeit relevanten Ladungsträgerbewegung wird an dieser Stelle auf die Perkolation zurückgegriffen und angenommen, dass in der Probe extreme Unordnung herrscht. Dies soll bedeuten, dass sich die lokalen Mobilitäten der Ladungsträger drastisch unterscheiden. Die Perkolationstheorie beschreibt dabei in einem Gitter verteilte Zentren, welche nur mit einer gewissen

Wahrscheinlichkeit p verbunden sind. Übersteigt p einen Grenzwert $p > p_c$, so entsteht ein unendlich großer Perkulationscluster, also ein zusammenhängendes Gebiet, welches beide Enden des Gitters mit einem geschlossenen Pfad verbindet. Im Bild der zwischen Zentren springenden Ladungsträger entsprechen die Verbindungen möglichen Sprüngen, welchen jeweils eine Rate Γ zugeordnet werden kann, mit der dieser Sprung stattfindet. Dyre und Schrøder [39] nehmen an dieser Stelle symmetrische Hüpfprozesse an, welche also mit gleicher Wahrscheinlichkeit in beide Richtungen ablaufen können [49]. Sie weisen jedoch darauf hin, dass auch asymmetrische Prozesse oder das Einbeziehen von Besetzungszahlen der einzelnen Zentren zu vergleichbaren Ausdrücken führen. Legt man ein äußeres Feld an dieses Netzwerk an, so entsteht eine Vorzugsrichtung für die Sprünge der Ladungsträger. Jeder einzelne Sprung trägt schließlich zur in Glg. 3.49 betrachteten Verschiebung $\langle \Delta x^2(t) \rangle$ bei.

Genau wie im Bild des Netzwerks aus zufälligen RC-Gliedern gibt es auch im Bild hüpfender Ladungsträger bei einer bestimmten Frequenz einen Perkulationspfad, welcher den einfachsten Weg durch die betrachtete Probe darstellt. Die Leitfähigkeit dieses Weges wird begrenzt durch das schwächste Glied in dieser Kette, also eine Art Flaschenhals [39]. Besser leitende aber isolierte Teile der Probe können hier nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Diesem Flaschenhals kann eine Sprungrate Γ_c zugeordnet werden, dessen Leitfähigkeit die der Probe dominieren wird, da über diese Verbindung der meiste Strom in der Probe fließen muss. Für Frequenzen ω deutlich unterhalb dieser Sprungrate wird die Leitfähigkeit also ihrem Gleichstromwert entsprechen, wohingegen für $\omega \sim \Gamma_c$ zunehmend kleinere, besser leitende Anteile des Perkulationsclusters zur Leitfähigkeit beitragen können. Da Γ_c ebenfalls mit σ_{dc} zusammenhängt, kann hierüber auch die BNN-Relation nach Glg. 3.45 begründet werden [39].

Der Übersichtlichkeit halber sei an dieser Stelle äquivalent zu Dyre *et al.* [39] noch eine dimensionslose Leitfähigkeit $\hat{\sigma} = \tilde{\sigma}/\sigma_{dc}$ und eine den Gegebenheiten entsprechend skalierte Frequenz $\hat{\omega} = \omega/\omega^*$ eingeführt. Für das makroskopische Modell verschiedener RC-Glieder lässt sich, für einen – wie oben beschriebenen – eindimensionalen Perkulationspfad, ein analytischer Ausdruck für die Leitfähigkeit

$$\hat{\sigma} = \left[\frac{i\hat{\omega}}{\ln(1 + \hat{\omega})} \right] \quad (3.50)$$

angeben [38]. Verwendet wurde dieser Ausdruck in Abb. 3.5 zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit des universellen Leitfähigkeitsverhaltens.

Ein solcher analytischer Ausdruck kann für das Hüpfmodell nicht angegeben

werden, weswegen auf verschiedene Näherungen zurückgegriffen werden muss. Beispielsweise kann die Probe als effektives Medium betrachtet werden, also der Ladungstransport als räumlich homogen angenommen werden. In diesem Fall kann für die Leitfähigkeit

$$\hat{\sigma} \ln \hat{\sigma} = i\hat{\omega} \quad (3.51)$$

verwendet werden [50]. Umgekehrt kann im Fall des obigen Perkulationsansatzes die Ladungsträgerbewegung als strikt eindimensional betrachtet werden, womit sich

$$\sqrt{\hat{\sigma}} \ln(1 + \sqrt{i\hat{\omega}\hat{\sigma}}) = \sqrt{i\hat{\omega}} \quad (3.52)$$

ergibt [51]. In der Realität findet die Leitfähigkeit jedoch vermutlich auf einem erweiterten Perkulationscluster statt [52]. Hier werden zunächst zwei Grenzen für die Größe dieses Clusters angegeben und dabei die Dimensionalität d_0 des Clusters laut der Perkulationstheorie betrachtet. Zum einen wird der Cluster kleiner sein, als der einfache Perkulationscluster, in welchem auch Verbindungen eine Rolle spielen können, welche jedoch „tote Enden“ des Netzwerks darstellen. Entfernt man diese, so bleibt ein sogenannter Backbone ($d_0 = 1,7$) zurück, auf welchem der Ladungstransport stattfindet. Dieser beinhaltet jedoch noch Verzweigungen, welche geschlossene Pfade bilden. Im Fall von verschiedenen Möglichkeiten des Stromflusses wird trotzdem immer ein bestimmter, leichter Weg dominieren und deshalb maßgeblich für die Leitfähigkeit sein. Als untere Grenze der Dimensionalität gilt nun nach Entfernen der jeweils schwächeren der doppelten Verbindungen der nahezu eindimensionale Perkulationspfad durch die Probe ($d_0 = 1,1$) [52]. Unter Verwendung der Dimensionalität als zusätzlichen Parameter, mit den zuvor genannten Grenzen, kann für die Leitfähigkeit im Rahmen dieser als Diffusionscluster bezeichneten Näherung

$$\ln \hat{\sigma} = \left(\frac{i\hat{\omega}}{\hat{\sigma}} \right)^{d_0/2} \quad (3.53)$$

angegeben werden [52]. Diese vier verschiedenen Beschreibungen der Leitfähigkeit ungeordneter Materialien erfüllen alle die zuvor beschriebenen und in Experimenten beobachteten Eigenschaften. Speziell folgen sie einem universellen frequenzabhängigen Verhalten, welches annähernd durch das in Glg. 3.42 beschriebene Potenzgesetz mit Exponent $n \leq 1$ charakterisiert wird.

Zu den Annahmen, dass es sich bei den betrachteten Ladungsträgern um identische, unabhängige Ladungsträger in einem symmetrischen Potential handelt, führen

Dyre und Schrøder weiter aus [39], dass die erhaltenen Zusammenhänge auch robust gegenüber der Einführung von Korrelation zwischen den Ladungsträgern sind. Im hier betrachteten Fall granularer Metalle mit einer Beschreibung der *d.c.*-Leitfähigkeit nach Beloborodov [12] sind solche Ansätze über Perkulationspfade, wie zuvor angenommen, nicht ausgeschlossen. Kremer [2] gibt hierzu an, dass Korrelationen zwischen Elektronen in Glg. 3.47 durch einen sogenannten Haven-Quotienten mit einbezogen werden können [53, 54]. Im Folgenden soll nun auf eine, von einer mikroskopischen Vorstellung der Probe losgelöste Beschreibung dielektrischer Messdaten eingegangen werden.

3.6 Equivalent Circuit Modelling

Zum Verständnis dielektrischer Messungen und zur Interpretation damit zusammenhängender Sachverhalte kann es häufig hilfreich sein, Ersatzschaltbilder bestehend aus grundlegenden elektronischen Bauelementen zu modellieren, welche den gleichen Frequenzgang aufweisen [45, 55, 56]. Zur Verfügung stehen hier meist Spulen, Kondensatoren und Widerstände. In der Literatur wird teilweise mit einem zusätzlichen Element gearbeitet, welches eine konstante Phasenverschiebung bewirkt und deswegen als Constant Phase Element (CPE) bezeichnet wird. Grundsätzlich kann ein beliebig kompliziertes Netzwerk der drei Grundbauteile jeden möglichen Frequenzgang beschreiben, weswegen hier immer als oberstes Ziel gelten muss, die Probe mit so wenigen Bauteilen wie möglich zu beschreiben und dabei darauf zu achten, dass ein solches Bauteil auch prinzipiell in der untersuchten Probe erklärbar ist. So ist beispielsweise in granularen Metallen durchaus mit verschiedenen Kapazitäten zu rechnen, welche den Frequenzgang beeinflussen können, nicht jedoch mit sehr großen Induktivitäten. Lässt sich ein Frequenzgang aber nicht ohne solche zunächst unplausiblen Elemente beschreiben, so wird in der Literatur auf CPEs zurückgegriffen, um das Modell so einfach wie möglich und physikalisch motiviert zu halten.

Abbildung 3.6 zeigt den grundsätzlichen Einfluss, welchen ein parallel geschalteter Kondensator bzw. eine in Reihe geschaltete Spule auf den Frequenzgang eines einfachen Widerstandes haben. Während im *links* dargestellten Fall des Kondensators die Impedanz oberhalb einer durch $\tau_{RC} = 1/RC$ bestimmten Frequenz abfällt, steigt sie *rechts* im Fall der Spule oberhalb einer durch $\tau_{RL} = R/L$ festgelegten Frequenz. Der Anstieg bzw. Abfall ist dabei, wie gekennzeichnet, stets linear in einer doppelt-logarithmischen Darstellung, sodass sich die jeweiligen Kapazitäten

Abbildung 3.6: Darstellungen der Impedanz einer Parallelschaltung aus Kondensator und Widerstand (*links*) sowie einer Reihenschaltung aus Widerstand und Spule (*rechts*). Gezeigt sind jeweils Absolutwert und Phase der Impedanz. Jeweils der Abfall bzw. der Anstieg im doppel-logarithmischen Plot lässt, wie angedeutet, Rückschlüsse auf die einzelnen Bauteile zu.

und Induktivitäten leicht ablesen lassen. Solche Erkenntnisse lassen sich direkt auf die Analyse dielektrischer Daten übertragen und so grundlegende Einschätzungen der Eigenschaften der Probe in ersten Darstellungen der Impedanz gewinnen. Um Probeneigenschaften und eventuelle parasitäre Einflüsse der Zuleitungen bzw. des Messaufbaus trennen zu können, ist jedoch ein tieferes Verständnis auftretender Artefakte von Nöten. Die Ausführungen von Veal *et al.* [57] zeigen hier anschaulich, wie beispielsweise eine Überhöhung des Realteils, welche keine der in Abb. 3.6 gezeigten Bauteile bewirkt, durch komplizierte Schaltungen von Kondensatoren und Widerständen in vierpoligen Messaufbauten entstehen können.

Zur Analyse kann es hilfreich sein, Simulationssoftware wie LTspice^c zu verwenden. Hier können verschiedene Schaltkreise direkt simuliert werden, um schnell das in Messungen beobachtete Verhalten qualitativ nachstellen zu können. Ist auf diesem Weg ein Ersatzschaltbild entstanden, welches zur Beschreibung der Daten in Frage kommt, so kann dieses im Rahmen einer Knotenpotentialanalyse [58, S. 88f] in ein Gleichungssystem der Form

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{U} = \mathbf{I} \quad (3.54)$$

überführt werden. Dabei entspricht $\mathbf{U}$ dem Vektor an Spannungen, welche an den jeweiligen Knoten herrschen und $\mathbf{I}$ dem Vektor an bekannten Quellenströmen im System. Verbunden werden diese über die Leitwertmatrix $\mathbf{G}$, welche in ihren Diagonalelementen $G_{i,i}$ die Summe aller mit dem jeweiligen Knoten i verbundenen Leitwerte und in den Nebendiagonalelementen $G_{i,j}$ die negativen Leitwerte zwischen direkt benachbarten Knoten i und j enthält. Durch Lösen des Gleichungssystems bei bekanntem Stromvektor und gewählten Werten für die jeweiligen Leitwerte der Bauteile, können also die Spannungen im System für die jeweilige Messfrequenz bestimmt und so die Impedanz eines bestimmten Teilsystems ermittelt werden. Auf diesem Weg kann entweder der gesamte Messaufbau oder bei ausreichender Kompensation desselben die Probe isoliert simuliert werden.

Da es sich bei dem gemessenen Impedanzdaten um komplexe Werte handelt, die gesamte Information also in zwei verschiedenen Größen steckt, wird für die Anpassung von Daten meist auf das sogenannte *Complex Nonlinear Least Squares Fitting* [59, 60] zurückgegriffen. Hierbei wird eine gewichtete Summe der Residuen von Real- und Imaginärteil minimiert. Bei den Residuen handelt es sich jeweils

^cErhältlich unter:

<https://www.analog.com/en/design-center/design-tools-and-calculators/ltspice-simulator.html> (Abgerufen am 24.07.2020)

um die Differenz zwischen Mess- und Modellwert für eine bestimmte Frequenz [45]. Die Gewichtung der einzelnen Werte ist dabei ein sehr subjektiver Eingriff in den Anpassungsprozess. Grundsätzlich wird hier häufig aufgrund fehlender Informationen auf eine einheitliche Gewichtung zurückgegriffen, es kann jedoch auch sinnvoll sein, die jeweiligen Messwerte mit dem Quadrat des Wertes oder einer beispielsweise frequenzabhängigen Funktion zu gewichten. Diese haben im Vergleich zur Einheitsgewichtung den Vorteil, dass sie verhindern, dass große Messwerte beispielsweise bei niedrigen Frequenzen den Fit dominieren. In dieser Arbeit wurde die besten Ergebnisse trotzdem mit einer Einheitsgewichtung erreicht. Für die direkte Umsetzung kann hierzu eine Funktion in Python definiert werden, welche die Summe der Residuen berechnet und im Anschluss an die `least_squares` Funktion des Paketes `scipy.optimize` übergibt. Auf diesem Weg wird die Anpassung des Modells an die Messdaten simultan für den gesamten Frequenzverlauf und beide Anteile der komplexen Messwerte durchgeführt. Die Standardabweichungen der Anpassung können Aufschluss darüber geben, ob es sich bei den ermittelten um verlässliche Parameter handelt. Die Erfahrung im Rahmen dieser Arbeit hat jedoch gezeigt, dass bereits vorher durch die Wahl der Startparameter und für die Anpassung erlaubten Grenzen eine starke Einschränkung der möglichen Werte stattfinden muss, damit das Verfahren zu einer erfolgreichen Beschreibung der Messwerte führt.

Ein großes Problem einer solchen Analyse der Daten über Ersatzschaltbilder ist die Tatsache, dass sehr verschiedene Schaltbilder, bei günstiger Wahl der Parameter die gleichen Frequenzabhängigkeiten herstellen können [45]. Zudem gibt es Elemente, welche nicht durch eine einfache Kombination der Grundbauelemente beschrieben werden können. Diffusive Prozesse, welche beispielsweise in flüssigen Elektrolytproben vorkommen, haben selbst eine Frequenzabhängigkeit, welche nicht der eines einfachen Bauteils entspricht. Sie werden häufig als Distributed Circuit Element (DCE) bezeichnet oder als CPE modelliert [45]. Diese Elemente können Beiträge zur Impedanz, welche gebrochen rationale Abhängigkeiten von der Messfrequenz beschreiben, wie den Havriliak-Negami-Ansatz (vgl. Glg. 3.36), beinhalten.

Während der Simulation großer, zufälliger Netzwerke aus Widerständen und Kapazitäten konnten Almond *et al.* [46] und Bouamrane *et al.* [61] zeigen, dass auch gebrochen rationale Frequenzabhängigkeiten, wie das universelle Leitfähigkeitsverhalten nach Jonsher (vgl. Abschnitt 3.5), durch ein solches Netzwerk beschrieben werden können. Bei der Betrachtung eines granularen Metalls als zufällig in eine dielektrische Matrix eingebettete Kristallite unterschiedlicher Größe, liegt eine solche Beschreibung sogar nahe, ist jedoch aufgrund der Komplexität einer solchen Simu-

Abbildung 3.7: Beispielhaftes Ersatzschaltbild einer granularen Probe, in welcher verschiedene kapazitive (C) und resistive (R) Beiträge sowie der Einfluss von Distributed Circuit Elements (DCEs) (Z) berücksichtigt werden können. Angelehnt an [45].

lation für das *Equivalent Circuit Modelling* nicht zwingend hilfreich.

Abb. 3.7 stellt einen Schaltungsansatz dar, welcher grundsätzlich zur Beschreibung vieler verschiedener dielektrischen Proben verwendet werden kann. Er ist angelehnt an ein Beispiel von Macdonald [45], welches einen zwischen zwei Elektroden eingeschlossenen Elektrolyten betrachtet. Dabei steht R_∞ für den Widerstand der Probe bei hohen Frequenzen und C_G für die geometrische Kapazität des Aufbaus. Diese kann beispielsweise in einer kapazitiven Kopplung der Messelektroden untereinander begründet sein. Die in der Hierarchie darunterliegenden Schaltungsteile entsprechen, im hier betrachteten Fall granularer Metalle, beispielsweise dem Gleichstrom-Tunnelwiderstand R_{dc} und der durchschnittlichen Kapazität zwischen den metallischen Kristalliten C_K . Zusätzlich können Effekte an den Elektroden, wie zum Beispiel ein nicht perfekter Kontakt zwischen der Elektrode und der Probe durch R_E und C_E beschrieben werden. Zuletzt ist in jeder Stufe mit Z_D die Möglichkeit eines DCE gegeben. Dabei müssen keineswegs alle hier dargestellten Bauteile einen Einfluss auf die Messung haben und können eventuell außer Acht gelassen werden. Die hierarchische, leiterartige Struktur hat jedoch den Vorteil, dass bestimmte Beiträge zur Impedanz das Netzwerk dominieren können, während wiederum andere diesen untergeordnet sind.

4 Methoden und Techniken

Anhand des bereits in Abb. 1.1 dargestellten Sensorkonzeptes sollen nachfolgend die für die Herstellung und Charakterisierung der Proben wichtigen Methoden und Techniken eingeführt werden. Dazu sollen zunächst die im Rasterelektronenmikroskop stattfindenden Prozesse, im Speziellen der FEBID-Prozess vorgestellt werden, mit welchem die nanogranularen Proben erzeugt wurden. Im Anschluss wird auf die Kontaktierung dieser Nanostrukturen mit Hilfe von planaren Elektrodenstrukturen eingegangen, welche durch lithographisch strukturierte Dünnschichten verwirklicht wurden. Im darauffolgenden Abschnitt werden die Methoden zur Leitfähigkeitsmessung genau beleuchtet. Dabei wird auf die Messmethodik selbst im Gleich- und Wechselstromfall, den auch für kryogene Temperaturen verwendbaren Aufbau, sowie die angewandten Messprotokolle eingegangen. Zuletzt werden die im Sensor-konzept vorgesehenen Gerüstverbindungen sowie weitere Charakterisierungsmethoden für Nanostrukturen und Dünnschichten eingeführt. Die Ausführungen an dieser Stelle sollen stets nur dazu dienen, dem Leser ein grundlegendes Verständnis für die Methodik zu vermitteln und die verwendeten Parameter genau darzustellen. Bei detaillierterem Interesse wird zu Beginn jedes Abschnittes meist auf tiefergehende Literatur verwiesen.

4.1 Rasterelektronenmikroskopie

Mit einem Rasterelektronenmikroskop (REM) lassen sich Strukturen auf der Nanometerskala auflösen. Dabei ist die Grundlage des bildgebenden Verfahrens eine Interpretation der bei Bestrahlung mit Elektronen entstehenden gestreuten und freigewordenen Elektronen. Um ein Bild zu erzeugen, wird ein fokussierter Elektronenstrahl über eine definierte Fläche gerastert und über die an einem Detektor aufgefangenen Elektronen an jedem Rasterpunkt eine Graustufenaufnahme erzeugt. In dem in dieser Arbeit verwendeten Nova Nanolab 600 der Firma *FEI* kann dabei eine Auflösung von einem Nanometer erreicht werden [62]. Hierzu werden Elektronen, welche an einer geheizten Wolframspitze über Feldemission freigesetzt werden, mit Hilfe elektronischer und magnetischer Felder und Linsen auf eine Probe hin beschleunigt und fokussiert. Damit der gesamte Arbeitsvorgang ungestört ablaufen kann, wird aktuell bei einem Basisdruck im unteren 1×10^{-7} mbar-Bereich gearbeitet. In der Bildgebung von Strukturen auf der Nanometerskala spielt das REM durch seine hohe Auflösung, schnelle Bildgebung und große Tiefenschärfe eine zentrale Rolle. Bei nicht ausreichend gewährleisteter Erdung, zum Abfließen der eingebrachten

Elektronen, kann es jedoch zu starken Verzerrungen und Verschiebungen des Bildes kommen, weswegen isolierende Proben nicht leicht darzustellen sind. Im Folgenden soll auf die in dieser Arbeit verwendeten Methoden innerhalb eines REMs kurz eingegangen werden.

4.1.1 FEBID

Die fokussierte elektronenstrahlinduzierte Deposition (*Engl.*: Focussed Electron Beam Induced Deposition, FEBID) ist ein Verfahren zur direkten Erzeugung von Mikro- und Nanostrukturen [5, 6, 63, 64]. Über eine Gasinjektionssystem (GIS) genannte Apparatur, an deren Spitze sich eine dünne Nadel befindet, wird dicht oberhalb eines Substrats ein Präkursorgas angeboten. Durch verschiedene Prozesse wird das auf dem Substrat adsorbierte Gas zersetzt, wobei ein Teil des dissoziierten Moleküls auf der Oberfläche als sogenanntes Deponat verbleibt und der Rest als volatiler Teil abgepumpt wird. So entsteht im Idealfall überall dort, wo der Elektronenstrahl entlanggerastert ist, eine dünne Schicht aus einem durch die Präkursorzusammensetzung festgelegten Material (siehe Abb. 4.1). Großer Vorteil ist hierbei, dass der Prozess zwar empfindlich auf Parameter, wie die Elektronenstrahlparameter oder die Substrattemperatur reagiert, er aber auf nahezu jedem Untergrund stattfinden kann, ohne dass dieser vorher einer speziellen Vorbereitung des Substrats bedarf. Hier unterscheidet sich FEBID stark von anderen Prozessen der Mikro- und Nanostrukturierung, welche auf meist mehrstufigen, nasschemischen Verfahren beispielsweise mit Hilfe von Lithographietechniken basieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nahezu ausschließlich mit einem Platinpräkursor ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$) gearbeitet, mit welchem nanogranulare Platindeponate mit einem Metallgehalt von ca. 15 % und durchschnittlichen Kristallitgrößen von 1,8 nm bis 3,2 nm geschrieben werden können [65, 7]. An dieser Stelle wird direkt eines der großen Probleme von FEBID-Deponaten deutlich: Ohne weitere Behandlung (siehe bspw. [26]) kann es für die meisten Präkursoren nicht erreicht werden, dass direkt beim Schreibprozess des Deponats ausschließlich das gewünschte Material übrig bleibt und die meist organischen Liganden vollständig durch das Vakuumpumpensystem des Elektronenmikroskops entfernt werden (vgl. [63]). Was für viele Experimente jedoch als Nachteil gewertet wird, ist für das vorliegende Projekt gerade ein großer Vorteil. Da das Ziel die Untersuchung und Verwendung nanogranularer Materialien ist, kann FEBID als ideales Herstellungsprinzip granularer Metalle mit einer Vielzahl verschiedener Eigenschaften verstanden werden.

Abbildung 4.1: Darstellung des FEBID-Prozesses innerhalb eines Elektronenmikroskops. Ein auf der Oberfläche eines Substrats adsorbierter Präkursor, hier der Platinpräkursor $\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$, wird im Fokus des Elektronenstrahls zersetzt. Bereitgestellt wird dieser durch eine dünne Nadel an der Spitze eines Gasinjektionssystems. Volatile Bestandteile werden über das Vakuumsystem abgepumpt. *Rechts* sind zusätzlich die Parameter Pitch – der laterale Abstand zwischen zwei Schreibpunkten – und Dwell-Zeit, für welche der Strahl an einem solchen Punkt verweilt, dargestellt (vgl. [5]).

Parameter	Beschreibung	Standardwert
Strahlspannung	Maß für die Energie der Elektronen des Primärstrahls	5 kV
Strahlstrom	Strom der auf die Probe treffenden Elektronen	1,6 nA
(Point-) Pitch	Abstand zwischen zwei Schreibpunkten	20 nm
Dwell-Time	Verweildauer des Strahls an einem Schreibpunkt	1 µs
Passes	Anzahl der Wiederholungen beim Abrastern der Struktur	2000
Dosis	Effektive Elektronendosis	7,85 nC µm ⁻²
Schreib-Strategie	Ablaufstrategie des Schreibfensters durch den Strahl	Serpentine
Schreib-Richtung	Ablaufrichtung des Schreibfensters durch den Strahl	Bottom-To-Top
Kammerdruck	Druck in der Vakuumkammer vor Beginn der Deposition	3,5 × 10 ⁻⁷ mbar
Depositionsdruck	Druck in der Vakuumkammer während der Deposition	5,0 × 10 ⁻⁶ mbar
Präkursortemperatur	Temperatur im GIS, bestimmt Dampfdruck des Präkursors	45 °C

Tabelle 4.1: Auflistung der Parameter im FEBID-Prozess, sowie die in dieser Arbeit standardmäßig verwendeten Werte.

In Tabelle 4.1 ist eine kurze Übersicht der für den Prozess relevanten Parameter gegeben und zu jedem eine Angabe zu den in dieser Arbeit meist verwendeten Depositionseinstellungen gemacht. Strahlspannung und -strom bestimmen maßgeblich die ins System eingebrachte Energie sowie die Auflösung des Strahls und dessen Eindringtiefe in das darunterliegende Substrat. Im FEBID-Prozess entscheidet dies über die Auflösung der geschriebenen Strukturen und die Wachstumsrate, da bei größerem Strom und geringerer Spannung die Anzahl der am Zersetzungsprozess beteiligten Elektronen steigt. Der Abstand zwischen zwei Punkten, an welchen der Strahl für eine durch die Dwell-Zeit festgelegte Dauer verweilt, wird durch den Pitch definiert. Je nach Definition der Struktur und der Schreibstrategie wird der Strahl dann nach einem bestimmten Muster (*Serpentine* $\hat{=}$ „Schlangenförmig“) über den definierten Bereich gerastert. Die Anzahl der Wiederholungen mit denen diese Fläche abgefahren wird, ist mit den Passes festgelegt und bestimmt mit den anderen vorher definierten Größen die Strahldosis, welche im gesamten Schreibprozess eingebracht wird. Für eine ausreichende Reinheit der Kammer (Kammerdruck) muss gesorgt werden, damit möglichst wenig unerwünschtes Fremdmaterial aus dem Restgas zersetzt werden kann und das zur Verfügung gestellte Material einzig über den Depositionsdruck definiert wird. Je nach Präkursor und Substrat kann es nötig sein, einen teils langwierigen Optimierungsprozess für die idealen Parameter zu durchlaufen. Helfen kann hierbei der in Anhang D zu Beginn dieser Arbeit erweiterte Genetische Algorithmus. Bei den aufgelisteten Parametern handelt es sich um bereits im selben Labor optimierte Standardparameter [7, 8], welche für die Deposition von nanogranularem Platin verwendet werden können.

4.1.2 Energiedispersive Röntgenspektroskopie

Bei der Bestrahlung eines Materials mit Elektronen werden verschiedene Formen von Elektronen frei [5]. Durch die hochenergetischen Elektronen des Primärstrahls können in den Atomen des bestrahlten Materials auch Elektronen tieferer Schalen herausgeschlagen werden. Bei der Relaxation dieses angeregten Zustands durch Elektronen höherer Niveaus werden für jedes Element charakteristische Röntgenphotonen frei. Diese Strahlung kann ausgenutzt werden, um Aussagen über die Elementzusammensetzung des bestrahlten Materials zu treffen. Welche Übergänge in den Atomen angeregt werden, hängt dabei von der Energie des Primärstrahls ab. Die sogenannte Anregungsbirne, also der Bereich, in welchem die Primärelektronen im Material den Großteil ihrer Energie abgeben, bestimmt dabei maßgeblich die erreichbare laterale

Zeitpunkt	Zusammensetzung		
	Pt [at%]	C [at%]	O [at%]
12.2017	14,7	83,3	2,0
01.2020	15,4	84,6	0,0

Abbildung 4.2: Zusammensetzung der Pt(C)-Deponate laut EDX-Messung. *Links:* Beispielmessung aus dem Dezember 2017. Die verschiedenen Signalpeaks können den Elementen zugeordnet werden, durch eine ZAF-Korrektur (blau) der Hintergrund abgezogen werden und damit *rechts* die Zusammensetzungen mit ihren atomaren Massen gewichtet angegeben werden. Über den Verlauf dieser Arbeit unterscheidet sich die Zusammensetzung im Rahmen der Fehler nicht.

Auflösung der Analyse und damit auch die Genauigkeit der Zusammensetzung.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten 5 kV Anregungsspannung treten die Elektronen bei einem 100 nm dicken Platin-Deponat zusätzlich 250 nm tief in das darunterliegende Al_2O_3 -Substrat ein. Außerdem werden die Elektronen im Material bis zu 250 nm in lateraler Richtung von ihrem Eintrittspunkt aus weggestreut. Diese aus einer Monte-Carlo-Simulation [66] mithilfe von CASINO v2.5.1.0 ^d erhaltenen Werte geben Aufschluss über die Verlässlichkeit von Messungen der Zusammensetzung mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (*Engl:* Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDX) an Nanostrukturen. Es werden stets auch Informationen über die Zusammensetzung des darunterliegenden Substrats die Messergebnisse beeinflussen. Für einen Teil dieser, für EDX-Messungen typischen Fehler kann durch eine sogenannte ZAF-Korrektur aufgekommen werden. Dabei werden verschiedene Emissionsraten (Z), die Wahrscheinlichkeit einer erneuten Absorption der Strahlung (A) sowie falsch zugeordnete Röntgenstrahlung (F) für die jeweiligen Elemente berücksichtigt [67]. Es wird jedoch vorausgesetzt, dass es sich um eine mikroskopisch glatte und homogene Probe handelt. Die häufig für den EDX-Prozess angegebenen Genauigkeiten von 1 % bis 5 % können deshalb hier nicht angenommen werden [67]. Für eine Abschätzung der Zusammensetzung von Platin-Deponaten kann die Methode jedoch sehr gut verwendet werden. Vor allem ist bei immer gleichen Messbedingungen in einem System ein Vergleich der hergestellten Deponate über einen

^dErhältlich unter: <https://www.gel.usherbrooke.ca/casino/> (Abgerufen am 27.07.2020)

längeren Zeitraum möglich.

Die von Sachser *et al.* [7] ermittelten Zusammensetzungen für Platin-Deponate (22 at% Platingehalt) wurden zwar am selben Elektronenmikroskop ermittelt, haben sich jedoch aufgrund eines deutlich verbesserten Basisdrucks in der Kammer des Mikroskops geändert. Die zu Beginn und am Ende dieser Arbeit ermittelten Werte können in Abb. 4.2 entnommen werden. Wichtig ist hierbei die Erkenntnis, dass sich die Zusammensetzungen über den Verlauf dieser Arbeit nicht maßgeblich verändert haben. Somit ist davon auszugehen, dass sich die untersuchten Platin-Deponate nicht in Bezug auf ihre durch den Depositionsprozess bestimmten Zusammensetzungen unterschieden haben. Der im Vergleich zu den vorher von Sachser *et al.* ermittelten Werten verringerte Platingehalt, kann vermutlich auf eine geringere Menge an Wassermolekülen im Restgas der Kammer zurückgeführt werden. Diese führen im Zersetzungsprozess zu einer zusätzlichen Oxidation der Liganden des Präkursors, aufgrund welcher weniger Kohlenstoff in die Deponate eingebaut wird. Somit führt ein verbesserter Basisdruck zu einer Abnahme dieses parallel stattfindenden Aufreinigungsprozesses.

4.1.3 FIB-Ätzen

Da es sich bei dem vorliegenden System um ein sogenanntes *Dual-Beam*-Gerät handelt, ist in einem Winkel von 52° zum Elektronenstrahl ein Gallium-Ionensäule installiert. Die Probe kann durch einen Probentisch in Richtung dieses Strahls ausgerichtet werden. Die ebenfalls mit hohen Spannungen beschleunigten und fokussierten Ionen machen es aufgrund der hohen Impulse, die sie tragen, möglich, lokal, im Fokuspunkt des Strahls Material abzutragen. Man spricht hier vom fokussierten Ionenstrahlätzen (*Engl.*: Focussed Ion Beam Etching, FIB-Ätzen). Dieser Prozess kann vielseitig eingesetzt werden, um beispielsweise Querschnitte eines Materials zu betrachten oder einzelne Stücke für die weitere Analyse herauszutrennen. Je nach Beimischung verschiedener Gase, kann der Ätzprozess verstärkt oder aber äquivalent zum FEBID-Prozess bei geeigneter Wahl der Parameter sogar zu einem Depositionsprozess umgewandelt werden. Man spricht hier von fokussierter Ionenstrahlinduzierter Deposition.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde nur auf die einfache Möglichkeit zurückgegriffen Material abzutragen. Bei der Herstellung einer geeigneten Referenzprobe (vgl. Load-Kompensation in Abschnitt 4.3.5) für die dielektrischen Messungen an Pt(C)-Deponaten wurde mithilfe des Ionenstrahls die Breite eines Goldstreifens von

Abbildung 4.3: Für die Herstellung einer geeigneten Referenzprobe wurde mithilfe des fokussierten Ionenstrahlätzens eine Gold-Elektrodenstruktur mit einem Kurzschluss der Elektroden (*links*) in ihren Abmessungen stark reduziert (*rechts*).

4,08 μm auf 52 nm reduziert, um einen höheren Widerstand des Goldstreifens zu erreichen. Bei diesen Experimenten wurden für den Strahlstrom 10 pA und die Strahlspannung 30 kV gewählt. Weiterhin haben der Pitch 6 nm, die Dwell-Zeit 1 μs und der Kammerdruck $4,7 \times 10^{-7}$ mbar betragen. Für die Reduktion des Querschnitts wurde zunächst eine Fläche von $3 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ mit einer Dosis von $99,44 \text{ pC } \mu\text{m}^{-2}$ auf beiden Seiten des Drahtes entfernt. Zuletzt wurde der entstandene Draht durch 12-maliges Wiederholen einer Bestrahlung des Drahts selbst mit $0,55 \text{ pC } \mu\text{m}^{-2}$ in seiner Höhe weiter reduziert. Durch die Möglichkeit, die Leitfähigkeit des Deponats während des gesamten Prozesses zu überwachen, konnte schrittweise der gewünschte Widerstand eingestellt werden. Mithilfe dieses Prozesses konnte der Widerstand der Brücke von zunächst $3,11 \Omega$ auf $540,39 \Omega$ gezielt erhöht werden. Elektronenmikroskopieaufnahmen der Elektrodenstruktur vor und nach dem Ätzen sind in Abb. 4.3 gezeigt.

4.2 Substratpräparation

Im Folgenden soll auf die Vorbereitung der Substrate eingegangen werden. Dabei wird zunächst deren Vorbehandlung beschrieben, wobei kurz die Reinigungs- und Strukturierungstechniken behandelt werden. Im Anschluss wird das finale, im Rahmen des Projektes verwendete Chip- und Elektroden-Design vorgestellt. Vorgängerversionen dieses Designs werden später immer dann kurz vorgestellt, wenn die aus Messungen mit ihnen gewonnenen Erkenntnisse in Kapitel 5 analysiert werden.

Verwendung fanden in dieser Arbeit vor allem einseitig epitaktisch polierte $1 \times 1 \text{ cm}^2$ a-cut Saphir-Substrate (Al_2O_3 , α -Korund) der Firma *CrysTec* mit einer Dicke von $530 \mu\text{m}$, da diese einen guten Isolator darstellen und so dielektrische Messungen nicht durch parasitäre Kapazitäten beeinflussen. Aufgrund von Haftungsproblemen im Rahmen von Strukturierungsversuchen mit Elektronenstrahllithographie wurden zeitweise auch $1 \times 1 \text{ cm}^2$ große und $625 \mu\text{m}$ dicke p-dotierte Si-Substrate mit 200 nm thermischem Oxid benutzt, welche ebenfalls von der Firma *CrysTec* bezogen wurden. Messungen mit diesen Substraten werden stets als solche gekennzeichnet und im Fall der Verwendung von Saphir auf eine zusätzliche Kennzeichnung verzichtet.

4.2.1 Reinigungsmethoden

Standardmäßig wurden alle Substrate mit verschiedenen Lösemitteln behandelt, bevor sie in den Experimenten Verwendung fanden. Hierzu wurde in jedem Fall eine Kombination aus jeweils 5-minütigen Ultraschallbadbehandlungen mit den Lösemitteln Aceton, destilliertem Wasser und Isopropanol angewandt. Um eine sichere Entfernung von Partikeln auf der Oberfläche der Substrate zu gewährleisten, wurden diese stets in speziellen Haltern aufrecht gereinigt. Wurden die Substrate, wie im Fall der Si-Substrate, mit einer schützenden Lackschicht ausgeliefert, so wurde diese zusätzlich zunächst durch eine 15-minütige Vorbehandlung mit Aceton im Ultraschallbad und anschließendem Abspülen mit DI-Wasser entfernt.

Da häufig festgestellt wurde, dass nach den verwendeten Lithographieprozessen Rückstände des verwendeten Lacks auf den Substraten blieben und vor allem im Rahmen der Layer-by-Layer (LbL)-Synthese hochreine Oberflächen gefordert sind (vgl. Abschnitt 4.4), wurde zunehmend mithilfe von Caroscher Säure (Peroxomonoschwefelsäure) eine Nachbehandlung vorgenommen. Diese Mischung aus Wasserstoffperoxid (H_2O_2 , 35%) und Schwefelsäure (H_2SO_4 , 95%) in gleichen Teilen sorgt dafür, dass jegliche organischen Reste auf den verwendeten Substraten entfernt werden.

4.2.2 Lithographietechniken

Die Grundlage für die Kontaktierung von Nanostrukturen und Strukturierung von Dünnschichten zur elektrischen Charakterisierung sind meist Fotolithographietechniken. Diese haben im Vergleich zu direkt verlaufenden Prozessen wie FEBID den Vorteil, parallel auf großen Flächen ablaufen zu können, benötigen aber meist mehrere Prozessschritte und Vorbehandlungen der Substrate. Wie in der Lithographie

üblich wird dabei das eigentliche Bild, hier die gewünschte Struktur, auf einem Substrat zunächst in einer anderen Form definiert und später übertragen. Für die Strukturierung von Dünnschichten kommen dabei meist dünne Lackschichten zum Einsatz. Diese Lackschicht kann durch Bestrahlung mit UV-Licht oder Elektronen so verändert werden, dass sie sich an den belichteten Stellen leichter chemisch lösen lässt. Dabei gibt es grundsätzlich zwei Varianten von Lithographieprozessen: Positiv- und Negativprozesse. Im ersten Fall entspricht die finale auch der im Lack definierten Struktur. Das bedeutet, dass zunächst eine Schicht des gewünschten Materials auf das Substrat aufgebracht wird. Im Anschluss wird diese Schicht mit Lack bedeckt und dieser nach der Belichtung so entfernt, dass er nur noch die gewünschten Strukturen schützt. Durch Ätzprozesse, beispielsweise durch chemisches oder Ionenätzen, wird dann der ungewollte Teil der Dünnschicht wieder entfernt. Umgekehrt wird im Fall eines Negativprozesses ein Negativ der gewünschten Struktur im Lack definiert. Dann wird auf die Lackschicht das gewünschte Material aufgebracht und im Anschluss der Lack entfernt. In diesem sogenannten *lift-off*-Prozessschritt wird die Schicht überall dort wieder entfernt, wo vorher Lack war. Dort wo kein Lack mehr unter der aufgetragenen Schicht vorlag, bleibt diese bestehen. Bei der Herstellung von Elektrodenstrukturen aus einer Goldschicht mit darunterliegendem Haftvermittler aus Chrom wurde in dieser Arbeit stets auf einen solchen *lift-off*-Prozess zurückgegriffen.

Für die UV-Lithographie wird eine Chrom-beschichtete Soda-Lime-Platte als Maske auf das mit Lack bedeckte Substrat gepresst. Über eine Belichtung des Lacks mit UV-Licht durch diese Schattenmaske wird die Struktur definiert und die Maske schützt den Lack an den Stellen, wo er – im Fall des *lift-off*-Prozesses – entfernt werden soll. Zu Beginn werden auf das gereinigte Substrat 3-4 Tropfen des UV-Lacks AR-U-4040 der Firma *ALLRESIST GmbH* aufgetropft und mit einer Lackschleuder für 3 s auf 2000 U/min sowie im Anschluss für 57 s auf 6000 U/min in eine gleichmäßige Dünnschicht überführt. Der Lack wird danach auf einer Heizplatte bei 90 °C für 1 min ausgehärtet, bevor er geschützt durch die Schattenmaske teilweise mit 30 mJ cm⁻² belichtet wird. Durch den anschließenden Backvorgang bei 115 °C für 4 min und eine erneute Flutbelichtung ohne Maske mit 58 mJ cm⁻² wird der Lack so verändert, dass sich nun der zuvor von der Maske geschützte Lack leichter lösen lässt. Durch ein Verdünnen des Entwicklers AR-300-47 der Firma *ALLRESIST GmbH* mit destilliertem Wasser im Verhältnis 2:3 (Entwickler:Wasser) werden im Anschluss Entwicklungszeiten von 15 s erreicht. Für diese Zeit wird das

Substrat in einem Glas mit der Entwicklerlösung durch Rühren bewegt und im Anschluss mit Wasser abgespült. Die freigelegten Strukturen können daraufhin mit dem gewünschten Material bedeckt werden. Mit der UV-Lithographie wurden die in Abb. 4.7 dargestellten Strukturen für Messungen an den Platin-Deponaten sowie die finalen interdigitierenden Fingerstrukturen (IDE, vgl. Abb. 6.3) hergestellt.

Die Elektronenstrahlolithographie (*Engl:* Electron Beam Lithography, EBL)

zeichnet sich dadurch aus, ideal für die Herstellung von Prototypen zu sein und im Vergleich zur UV-Lithographie deutlich höhere Strukturauflösungen zuzulassen. Da die Strukturdefinition jedoch durch das gezielte Verfahren eines Elektronenstrahls im REM geschieht, wird für die Definition einer großflächigen Struktur deutlich mehr Zeit benötigt. Im Folgenden werden die für die hier hergestellten Strukturen optimierten Parameter beschrieben. Für die Veränderung des Lacks muss dieser mit einer ausreichenden Dosis bestrahlt werden. Hohe Auflösungen können nur dann erreicht werden, wenn ein geringer Strahlstrom und eine hohe Beschleunigungsspannung im Elektronenmikroskop verwendet werden. Für großflächige Strukturen, wie sie beispielsweise für die Kontaktflächen der hier hergestellten IDE-Strukturen benötigt werden, kann auf eine hohe Auflösung verzichtet werden und durch einen höheren Strahlstrom sowie ein gezieltes Aufweiten des Strahls können größere Flächen in kurzer Zeit belichtet werden.

Bei dem verwendeten Lack handelt es sich um AR-P 617-03 der Firma *ALL-RESIST GmbH*. Dieser wurde ebenfalls mittels einer Lackschleuder zunächst 3 s auf 1000 U/min und im Anschluss 57 s auf 6000 U/min gleichmäßig verteilt. Für ein sauberes Ablösen der unerwünschten, auf dem Lack befindlichen Teile im *lift-off*-Prozess ist es unabdingbar, dass diese von den auf dem Substrat haftenden, erwünschten Teilen getrennt sind. Dies wird in der Fotolithographie, durch eine ausreichende Schichtdicke des Lacks im Vergleich zur Dünnschicht sowie einen sogenannten Unterschnitt der Lackschicht erreicht. Das bedeutet, dass die Lackschicht an ihren Kanten überhängend ist und nach unten zum Substrat hin konisch zusammen läuft. Dadurch kann sichergestellt werden, dass von oben aufgebracht Material auf dem Lack und dem Substrat keinen direkten Kontakt hat und so beim Entfernen des Lacks nicht gewünschtes Material mit abgerissen wird. Ebenso wie bei der UV-Lithographie wird der Lack nach dem Spincoaten auf der Lackschleuder ausgebacken, bevor er belichtet wird. Der verwendete Lack hat die Eigenschaft, bei höheren Temperaturen empfindlicher gegenüber der Elektronenbestrahlung zu sein. Deshalb kann durch einen mehrschichtigen Prozess mit jeweils unterschiedlichen Backtemperaturen der

einzelnen Schichten der gewünschte Unterschnitt hergestellt werden. Als optimal haben sich hier vier Schichten, welche bei 200 °C, 200 °C, 190 °C und 180 °C für jeweils 10 min auf einer Heizplatte gebacken wurden, herausgestellt.

Für die Strukturierung isolierender Substrate, wie den teilweise verwendeten Al_2O_3 -Substraten, muss darauf geachtet werden, dass Überschussladungen der Elektronen während der Bestrahlung im REM abfließen können, um ein Verwischen der gewollten Struktur durch lokale Aufladungseffekte zu vermeiden. Hierzu konnte zusätzlich auf eine weitere Schicht des leitfähigen Lacks AR-PC 5090 der Firma *ALLRESIST GmbH* zurückgegriffen werden. Dieser Lack wurde auf das Substrat aufgebracht, für 60 s auf 2000 U/min geschleudert und im Anschluss bei 90 °C für 2 min ausgeheizt. Er hat keinen Einfluss auf die Belichtungsparameter und kann vor Entwicklung der eigentlichen Struktur einfach durch Wasser wieder abgelöst werden.

Die Belichtung der Strukturen selbst wird dabei stets mit 20 kV durchgeführt und wie bereits erwähnt für feine, bzw. großflächige Strukturen leicht abgewandelt durchgeführt. Im Fall hoch aufgelöster Strukturen wird bei einem Strahlstrom von 150 pA mit einem Pitch von 30 nm und einer Dwell-Zeit von 1 μs die gewünschte Struktur mit 5 Passes definiert. Für großflächige Strukturen wird dahingegen auf einen Strom von 2,4 nA, einen Pitch von 100 nm, eine Dwell-Zeit von 1 μs und 3 Wiederholungen zurückgegriffen. Wie bereits erwähnt, wird nun der Strahl noch durch einen sogenannten *Defokus* von 100 μm aufgeweitet, was laut der Software des Elektronenmikroskops einer Verbreiterung des Durchmessers des Elektronenstrahls von wenigen Nanometern auf 298 nm entspricht und dafür sorgt, dass trotz des hohen Punktabstands die Dosis gleichmäßig verteilt wird. Diese Parameter wurden anhand der vom Hersteller angegebenen Dosen von $10 \mu\text{C cm}^{-2}$ bis $20 \mu\text{C cm}^{-2}$ mittels Dosisreihen auf den jeweiligen Substraten ermittelt. Ein Unterschied in den Parametern für die verwendeten Substrate aus Al_2O_3 und SiO_2 konnte dabei nicht festgestellt werden.

Nach der Belichtung im Elektronenmikroskop wurden die Teile des Lacks, die bestrahlt wurden im Entwicklungsschritt abgelöst. Hierzu wird in einem Becherglas eine Mischung im Verhältnis 9:1 aus dem Entwickler AR 600-56 und dem Stopper AR 600-60 ebenfalls von der *ALLRESIST GmbH* sowie zwei Gläser reinen Stoppers und ein Glas destillierten Wassers vorbereitet. Durch 60 s Rühren wird die Struktur im ersten Glas entwickelt, wobei die Zugabe von Stopper zum Entwickler hier eine längere und somit genauere Entwicklungszeit ermöglicht. Der Entwicklungsprozess wird im Anschluss durch die Stopper Lösungen für jeweils 15 s gestoppt und dieser zuletzt mit Wasser abgewaschen. Die mittels EBL hergestellten Strukturen sind se-

parat in Kapitel 6.1 im Rahmen der Beschreibung der Entwicklung einer geeigneten interdigitierenden Fingerstruktur für kapazitive Messungen beschrieben.

Removing: Nach der Beschichtung der Substrate, die entweder mit UV- oder Elektronenstrahlolithographie mit strukturierten Lackschichten versehen wurden, mit der gewünschten Dünnschicht (vgl. Abschnitt 4.2.3), wurde im *lift-off*-Prozess der Lack und die darauf liegenden Teile des aufgetragenen Materials wieder entfernt. Dies geschieht beide Male unter Verwendung des Removers AR 300-76 der Firma *ALLRESIST GmbH*. Zum gezielten und sauberen Ablösen der unerwünschten Strukturen werden die Substrate zunächst bei 85 °C im Remover für 4 h eingelegt und im Anschluss in der selben Lösung im Ultraschallbad behandelt. Eventuell zurück gebliebene Reste der ungewollten Dünnschichtteile können im Anschluss durch weitere Ultraschallbehandlung in Wasser entfernt werden. Zuletzt werden die Strukturen erneut wie zu Beginn dieses Abschnitts beschrieben gereinigt und können dann für verschiedene Experimente verwendet werden.

4.2.3 Dünnschichtherstellung

Zur Herstellung der für die Elektroden verwendeten Dünnschichten wurde das *d.c.*-Magnetron-Sputtern verwendet. Bei diesem Verfahren wird in einer Vakuumkammer vor einer Münze (*Target*) aus dem gewünschten Material ein Plasma gezündet. Die hier verwendeten Argon-Ionen des Plasmas werden auf das Target hin beschleunigt und schlagen dort (*sputtern*) Atome heraus. Um die Ionenausbeute zu erhöhen, werden im speziellen Fall des Magnetron-Sputterns durch ein statisches äußeres Magnetfeld die Elektronen im Plasma auf Kreisbahnen gezwungen, wodurch sie im Schnitt mehr Stöße mit den ungeladenen Atomen des Sputtergases erfahren. Die herausgeschlagenen Atome des Targets haben nun einen netto Impuls in Richtung des vor dem Target angebrachten Substrats und bleiben auf diesem haften. Da Gold selbst zwar ein sehr guter Leiter ist, aber nicht gut auf den meisten Oberflächen haften bleibt, wird zusätzlich mit einer dünnen Schicht Chrom als Haftvermittler gearbeitet. In der verwendeten Kammer sind die beiden Targets für die Abscheidung von Chrom und Gold so angebracht, dass beide Verfahren ohne ein Bruch des Vakuums durchgeführt werden können. Bei Drücken um 1×10^{-7} mbar wurden für die UV-Lithographie Schichtdicken von 5 nm Chrom und 45 nm Gold verwendet. Dahingegen wurde im Fall der EBL-Strukturen mit leicht erhöhten Werten von 8 nm Chrom und 55 nm Gold gearbeitet. Das *d.c.*-Magnetron-Sputtern wurde auch dazu verwendet, MOFs mit einer dünnen Schicht Gold zu bedecken, um diese sonst

isolierenden Materialien gut im Elektronenmikroskop abbilden zu können.

4.3 Leitfähigkeitsmessmethoden

Zentrale Aufgabe dieser Arbeit war die exakte Messung verschiedener Leitfähigkeiten und damit assoziierter Größen. Leitfähigkeiten bzw. Widerstände sind keine direkt messbaren Größen, sondern können beispielsweise durch vergleichende Methoden mit bekannten Widerständen oder durch messbare, über dem Widerstand abfallende Spannungen ermittelt werden. Hier soll nun zunächst auf die Messmethodik eingegangen werden, mit der Gleichstromwiderstände untersucht wurden. Im Anschluss soll die als Impedanzspektroskopie bekannte Messung von Wechselstromwiderständen bei verschiedenen Frequenzen anhand der zwei Methoden beschrieben werden, die hier ihre Verwendung fanden. Diese Informationen über die Messmethodik soll dann um den letztendlich verwendeten Messaufbau von der mikroskopischen Probe bis hin zum Aufbau im Kryostaten zur Messung bei tiefen Temperaturen erweitert werden. Zuletzt soll auf Methoden eingegangen werden, wie der Einfluss dieses Aufbaus auf die Messungen kompensiert werden kann und wie die Messungen im Rahmen eines Messprogramms und -ablaufs integriert wurden.

4.3.1 Gleichstromleitfähigkeit

Es gibt verschiedene, häufig sehr aufwändige Methoden, um die Leitfähigkeit von Proben bei Gleichstrom festzustellen. Behandelt man beispielsweise supraleitende oder nur gut leitende Proben, so wird der Widerstand der Zuleitungen signifikant und muss bei der Messung berücksichtigt werden. Die hier betrachteten Proben sind alle isolierend, zeichnen sich also durch steigende Widerstände mit sinkender Temperatur aus. Außerdem sind ihre Widerstände bei 300 K oberhalb von 20 k Ω angesiedelt, weswegen die Zuleitungen nicht stark ins Gewicht fallen. Aus diesem Grund kann auf eine Vierpol-Messung verzichtet werden und für die Experimente lediglich mit einer zweipoligen Messung mithilfe des Source Meters 2636A der Firma *Keithley Instruments* gearbeitet werden. Dieses bietet die Möglichkeit, eine Spannung von 100 mV mit einer Genauigkeit von 5 μ V vorzugeben und den fließenden Strom mit einer Genauigkeit von 1 fA zu messen [68]. Dadurch kann der Widerstand einer Probe sehr genau bestimmt werden. Zur hochgenauen Bestimmung eines Widerstands kann zusätzlich auf sogenannte I-U-Kennlinien zurückgegriffen werden, bei welcher die Spannung bei gleichzeitiger Messung des Probenstroms schrittweise erhöht wird. In diesem Zuge kann auch das Ohm'sche Verhalten einer Probe überprüft werden,

sodass man bei anderen Messungen im linearen Bereich der Kennlinie einer Probe arbeitet. Falls nötig stand auch ein Nanovoltmeter 34420A der Firma *Agilent* zur Verfügung, mit welchem an den beiden übrigen der insgesamt vier Kontakt der Probe zusätzlich eine Spannung abgegriffen werden konnte. Durch diese Vierpol-Messung ist es möglich, auch Widerstände der Zuleitungen zu eliminieren. Dazu muss sichergestellt werden, dass der Innenwiderstand des Voltmeters stets signifikant über dem der untersuchten Probe liegt, sodass kein Strom über das Gerät fließt, aber ein Großteil der Spannung hier abfällt.

4.3.2 Impedanzspektroskopie

Zur Messung der frequenzabhängigen Eigenschaften einer Probe bei Anregung mit einem oszillierenden äußeren elektrischen Feld stehen sehr unterschiedliche Messmethoden zur Verfügung. Grundsätzlich können solche Messungen vom μHz - bis in den THz-Bereich durchgeführt werden, wobei sich bestimmte Techniken stets nur für einen eingeschränkten Frequenzbereich eignen. Als Messgröße dient dabei meist die komplexe Impedanz

$$\tilde{Z}(\omega) = \frac{\tilde{U}(\omega)}{\tilde{I}(\omega)}, \quad (4.1)$$

welche aus Messungen der Spannung $\tilde{U}(\omega)$ und des Stroms $\tilde{I}(\omega)$ ermittelt wird. Mit den in Abschnitt 3.2 beschriebenen Zusammenhängen lassen sich aus dieser verschiedenste dielektrische Größen ableiten, um die untersuchte Eigenschaft bestmöglich analysieren zu können. Für den in dieser Arbeit verwendeten Frequenzbereich von 1 Hz bis 5 MHz eignen sich am besten vergleichende Brückenmesstechniken oder direkte phasensensitive Messungen von Strom und Spannung. Prinzipiell muss dabei nicht direkt frequenzabhängig gearbeitet werden, da auch aus zeitabhängigen Untersuchungen mithilfe von Fourier-Transformationen Informationen über die Frequenzabhängigkeit eines Verhaltens gewonnen werden können [2].

Allgemein kann es je nach Messaufbau schwierig sein, das Verhalten der Probe selbst von dem des Messaufbaus zu trennen. Hier können einerseits direkte Kompensationsmethoden (siehe Abschnitt 4.3.5) oder aber Ersatzschaltbilder mit einfachen Bauelementen (vgl. Abschnitt 3.6) helfen, parasitäre Effekte des Aufbaus zu erkennen und zu eliminieren. Die Impedanz von Messkabeln und Kabelverbindungen im Aufbau spielen speziell für Frequenzen oberhalb von 100 kHz eine Rolle [2]. Je nach Möglichkeit sollten deshalb die Kabellängen im Aufbau so gering wie möglich gehalten werden. Später wird sich jedoch zeigen, dass gerade das in einem Aufbau mit

Kryostat zur Tieftemperaturcharakterisierung ein großes Problem darstellen kann. Damit die in den vorherigen Kapiteln eingeführten Annahmen ihre Gültigkeit behalten, muss zudem darauf geachtet werden, dass die verwendeten Feldstärken nicht zu groß werden. Gerade im Fall miniaturisierter Proben können auch bei vergleichsweise kleinen Spannungen lokal hohe Feldstärken anliegen. Für die meisten Materialien sollten deshalb die Feldstärken 10^6 V cm^{-1} nicht überschreiten [2].

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Messmethoden zur Charakterisierung der Leitfähigkeit von Pt(C)-Strukturen und dielektrischen Eigenschaften von MOFs verwendet. Grund dafür waren am zunächst verwendeten LCR-Meter HP4284A der Firma *Hewlett Packard* auftretende Fehler bei der Umschaltung von Messbereichen. Diesen lag eine speicherbedingt verlorene Eichung der einzelnen Messbereiche zugrunde, welche aufgrund des Alters des Geräts nicht mehr wiederhergestellt werden konnte. Deshalb wurde mit dem MFIA der Firma *Zurich Instruments AG* ein neuer Impedanzanalysator beschafft, welcher die Messaufgaben dieser Arbeit bewältigen konnte. Im Folgenden sollen die verschiedenen von beiden Geräten eingesetzten Messmethoden im Detail dargestellt werden und im Anschluss genauer auf die Messmethodik mithilfe des MFIA eingegangen werden.

Brückenschaltungen wie sie im LCR-Meter von *hp* verwendet werden, haben den Vorteil einer sehr hohen Genauigkeit über weite Frequenzbereiche von wenigen Hz bis in den MHz Bereich [69]. Das zugrundeliegende Messprinzip ist der Abgleich der Probe mit einer Referenzimpedanz. Dazu ist eine vereinfachte Darstellung in 4.4 gegeben. Bei dieser sogenannten Auto-Balancing-Bridge-Methode werden vier verschiedene Anschlüsse (H_{CUR} , H_{POT} , L_{POT} und L_{CUR}) verwendet. Zur Bestimmung der Impedanz einer Probe (*engl.* Device Under Test (DUT)) wird über den Anschluss H_{CUR} ein frequenzabhängiges Signal an das DUT angelegt. Dadurch fließt über die unbekannte Impedanz ein Strom I_X , welcher aufgrund des geringen Innenwiderstands eines Operationsverstärker am Punkt L_{POT} von diesem aufgenommen wird. Dieses Bauteil wird verwendet, um ein Differenzsignal – hier die Differenz zur Erde (*engl.* Ground) – durch die Ausgabe eines geeigneten Signals zu minimieren. Er treibt also wiederum einen Strom I_R durch einen bekannten, einstellbaren Widerstand R , sodass am Punkt „0“ kein Potential anliegt, also eine virtuelle Masse erzeugt wird. Misst man nun die über dem DUT abfallende Spannung V_X sowie über R abfallende Spannung V_R phasensensitiv, so kann bei bekanntem R die Impedanz des DUT über

$$Z_{\text{DUT}}(\omega) = \frac{V_X(\omega)}{I_X(\omega)} = \frac{V_X(\omega)}{V_R(\omega)} R \quad (4.2)$$

Abbildung 4.4: Messmethodik der sog. *Auto-Balancing-Bridge*-Methode des LCR-Meters HP4284A von *hp*. Über einen Operationsverstärker wird ein Signal ausgegeben, welches den durch die Probe (DUT) fließenden Strom mit dem durch einen bekannten, variablen Widerstand R fließenden Strom exakt kompensiert, sodass am Punkt 0 ein virtueller Erdungspunkt entsteht. Nach [69].

ermittelt werden. Damit auch bei Frequenzen oberhalb von 100 kHz verlässliche Ergebnisse erzielt werden, muss vor allem die phasensensitive Spannungsmessung technisch abgewandelt umgesetzt werden, behält jedoch ihre grundsätzliche Funktionsweise bei (vgl. [69]). Um eine möglichst gute Kompensation möglicher parasitärer Induktivitäten der Kabel zu gewährleisten, empfiehlt der Hersteller zusätzlich einen Messaufbau in der sogenannten *Four-Terminal-Pair*-Konfiguration. In dieser ist es vorgesehen, dass die Schilde der verwendeten Koaxialkabel als rückführende Strompfade verwendet werden. Dies dient dazu, dass in den Kabeln durch den Stromfluss erzeugte Magnetfelder durch den selben Stromfluss auf den Außenleitern der Kabel kompensiert werden. Damit dies über die gesamte Kabellänge gewährleistet sein kann, müssen die Schilde der Kabel möglichst nah an der eigentlichen Probe kurzgeschlossen werden. Da das auf den zunächst verwendeten Elektrodenstrukturen (vgl. Abschnitt 4.3.3) nicht direkt möglich war, wurden die Kabel auf dem Messchip selbst verlötet. Dies wurde in Abb. 4.7 durch ein Verbinden der Pins mit Kupferkabeln erreicht. Der Einfluss von Induktivitäten in den Kabeln bis zu dieser sog. Ebene im Messaufbau kann deshalb vernachlässigt werden. Die ab dort auftretenden Induktivitäten können wiederum aufgrund der kurzen Abstände und gerade verlaufenden Leiterbahnen als vernachlässigbar klein angenommen werden.

Abbildung 4.5: Vierpolige I-V-Messmethodik zur Impedanzanalyse. Dabei werden durch getrennte Spannungsmessungen an der Probe (DUT) und einem bekannten Widerstand R Probenspannung V_X und -strom I getrennt gemessen. Im MFIA geschieht dies phasensensitiv für Wechselspannungen über zwei verschiedene Lock-In-Verstärker (*Engl:* Lock-In-Amplifier, LIA) [69].

Impedanzanalysatoren wie der MFIA der Firma *Zurich Instruments* verwenden dahingegen die I-V-Methode, hier mit sogenannter Lock-In-Messtechnik, zur direkten Messung von Strom und Spannung an der Probe und über einem Widerstand. Eine Darstellung dieser Methode ist in Abb. 4.5 gegeben, wobei bei der Berechnung der Impedanz Glg. 4.2 ihre Gültigkeit behält. Da hier der Abgleich einer Brückenschaltung nicht nötig ist, können diese Messungen mit deutlich höherer Geschwindigkeit durchgeführt werden. Der Frequenzbereich, in dem solche Messungen durchgeführt werden können, war jedoch bis zur Entwicklung dieses speziellen Gerätes nur sehr beschränkt [69]. Durch den Aufbau des MFIA können laut Herstellerangaben Impedanzen zwischen $1\text{ m}\Omega$ und $1\text{ T}\Omega$ in einem Frequenzbereich von 1 mHz bis 5 MHz untersucht werden. Dabei sind über große Frequenz- und Widerstandsbereiche Genauigkeiten von $0,05\%$ gewährleistet [70].

Im Gegensatz zu anderen Geräten, wird die Steuerung des Geräts direkt über einen Browser vorgenommen, welcher auf einen im Gerät laufenden Server-Prozess zugreift. Vorteilhaft ist hier, dass Schnittstellen zu verschiedenen Programmiersprachen, darunter auch Python, gegeben sind. Anpassungen des Messbereichs, der Einstellungen der verwendeten Lock-In-Verstärker (*Engl:* Lock-In-Amplifier, LIA) sowie die Kompensation (vgl. Abschnitt 4.3.5) werden automatisch vom Gerät übernommen. Für diese Arbeit als sehr hilfreich haben sich zusätzlich die sogenannten *Confidence Indicators* erwiesen. Diese internen Fehlersignale überprüfen beispielsweise, ob

Abbildung 4.6: Messprinzip eines Lock-In-Verstärkers. Durch Multiplikation eines Messsignals mit einer Referenz und darauf folgender Tiefpassfilterung kann ein Spannungssignal sehr rauscharm und phasensensitiv aufgenommen werden [71].

einer der angeschlossenen Kontakte keine leitende Verbindung zur Probe hat (*Open Detect*) oder die Ströme und Spannungen zu gering sind, um belastbare Aussagen zu treffen (*Underflow Detect*). Zwar können solche Indikatoren keine Sicherheit geben, dass eine Messung fehlerfrei abgelaufen ist, jedoch haben sie sich als sehr nützlich herausgestellt, um vor Beginn einer Messung Probleme mit der Probe festzustellen.

Ein Lock-In-Verstärker (*Engl.* Lock-In-Amplifier, LIA) allein ermöglicht eine sehr rauscharme Messung eines elektrischen Signals. Dabei können durch den Vergleich des gemessenen Signals mit einer Referenz auch sehr kleine Signale, trotz großer Störsignale auf nahen Frequenzen, sauber aufgenommen werden. Intern kann die Methode durch das in Abb. 4.6 gezeigte Schema beschrieben werden. Ein elektrisches Wechselfeld bestehend aus einer einfachen Cosinus-Schwingung mit Frequenz f wird durch die Probe geleitet und im Anschluss wieder mit der Referenz multipliziert. Dadurch entsteht ein neues Signal, mit einem Anteil bei der Summe beider Anregungsfrequenzen sowie ihrer Differenz. Da es sich beide Male um die gleiche Frequenz handelt entspricht dies einem Signal bei 0 Hz und bei $2f$. Durch die geschickte Wahl eines Tiefpassfilters wird nun nur das *d.c.*-Signal herausgefiltert. Eine zusätzliche Phasenverschiebung des Referenzsignals um 90° und erneute Durchführung der Multiplikation ermöglicht auch die Bestimmung eines phasenverschobenen Anteils des Messsignals. Auf diese Weise kann der LIA Real- und Imaginärteil des Probensignals bestimmen. Die Wahl des Dämpfungsverhaltens des Fil-

ters bestimmt dabei maßgeblich die Genauigkeit und Geschwindigkeit der Messung. So kann im MFIA nun an der Probe selbst sowie einem an die Probe angepassten Widerstand phasensensitiv ein frequenzabhängiges Spannungssignal ermitteln werden. Bei bekanntem Widerstand lassen sich daraus Spannung und Strom an der Probe bestimmen. Die Wahl des zusätzlichen Widerstands entspricht somit der Wahl des aktuellen Messbereichs.

Für frequenzabhängige Messungen stellt das Gerät eine sogenannte *Sweeper*-Methode zur Verfügung, welche das kontinuierliche Durchschalten der Messfrequenz automatisch übernimmt und den Messbereich entsprechend an den Frequenzgang der Probe anpasst. Um sicherzustellen, dass diese Anpassung auch bei manueller Wahl der Frequenz schnell genug passiert, wurde für temperaturabhängige Messungen der Impedanz bei festen Frequenzen eine zusätzliche Analyse der Messgeschwindigkeit durchgeführt und diese entsprechend angepasst.

4.3.3 Aufbau eines Messchips

Um dielektrische Messungen an nanogranularen Pt(C)-FEBID-Strukturen durchführen zu können, wurden verschiedene Anpassungen des Messaufbaus vorgenommen. Grundlage für die Veränderungen waren dabei die in Kapitel 5 gewonnen Erkenntnisse zu bestimmten Elektrodenstrukturen sowie die Notwendigkeit, den zuvor beschriebenen Messprinzipien der beiden verwendeten Messgeräte gerecht zu werden. An dieser Stelle soll der finale für die Ergebnisse dieser Arbeit verwendete Aufbau beschrieben werden. Einzelne Erkenntnisse und dadurch folgende Änderungen am ursprünglich verwendeten Aufbau sollen im Detail an den jeweiligen Messergebnissen diskutiert werden (siehe Kapitel 5).

Eine Darstellung des verwendeten Elektroden- und Chipdesigns ist in Abb. 4.7 gegeben. Ein mit 24 verlöteten Steckverbindern versehener PCB-Chip dient dabei als Probenaufnahme, welche mit den in der Arbeitsgruppe verwendeten Messhalterungen in den Kryostaten sowie dem Elektronenmikroskop kompatibel ist. Auf diesen Probenchip wird mittig das jeweilige Substrat mit einem Spezialkleber für kryogene Temperaturen aufgeklebt. Die Signalelektroden aus Gold sind hier ebenfalls in goldener Farbe dargestellt und können mit den Pins der Steckverbinder über *Gold-Wirebonding* verbunden werden. Hierbei wird ein *Ball-Bond* auf den Substratelektroden gesetzt und der *Wedge-Bond* auf den Pins des Chips durch einen zusätzlichen *Bump-Bond* verstärkt, um eine sichere elektrische Verbindung zu gewährleisten. Vom Hersteller des MFIA wird ein Heranführen der Schilde der verwendeten Ko-

Abbildung 4.7: Finaler Messaufbau mit MFIA: Verwendetes Elektrodenlayout *links* mit den Signalelektroden in Gold und den zusätzlichen Schildelektroden in Grau. Für die Messungen wird ein Layout verwendet, in welchem jeweils L_{CUR} und L_{POT} sowie H_{POT} und H_{CUR} kurzgeschlossen sind. Das Substrat ist auf einem Messchip aufgeklebt und über Wirebonding sowie Koaxial-Kabel mit dem MFIA verbunden (*rechts*).

axialkabel möglichst nah an den Ort der eigentlichen Messung empfohlen. Aus diesem Grund sind die Schilde in der planaren Ausführung auf dem Substrat (hier in grau dargestellt) weitergeführt. Auch diese werden über Gold-Wirebonding mit den jeweiligen Pins verbunden, mit welchen die Schilde der Kabel zusammengefügt sind.

Die eigentliche Elektrodenstruktur nimmt auf einem Substrat eine Fläche von $8\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ ein, wobei in dieser Fläche in einem Abstand von $600\text{ }\mu\text{m}$ die gleiche Elektrodenstruktur zwei Mal gespiegelt untergebracht ist. Mit Unterstützung von *Zurich Instruments* wurde das dargestellte Elektrodenlayout entwickelt, wobei die verschiedenen Elektroden stets kleiner werdend an den Ort der eigentlichen Messung herangeführt wurden. Dabei wurden drei verschiedene Elektrodendesigns entwickelt, um eine Kompensation der Messung durchführen zu können (vgl. Abschnitt 4.3.5). Bei der hier gezeigten handelt es sich um die mit MFIA-Open bezeichnete Struktur, welche für die besten Messergebnisse mit minimierten parasitären Effekten sorgen konnte. Die Elektroden haben eine Breite von $3\text{ }\mu\text{m}$ und ebendiesen Abstand in der Mitte. Dabei sind jeweils paarweise L_{CUR} und L_{POT} sowie H_{POT} und H_{CUR} kurz-

geschlossen. Die die Signalelektroden umgebenden Schilde sind in einem Abstand von $5\text{ }\mu\text{m}$ zu den Elektroden angeordnet. Die hier zusätzlich hergestellten Elektrodendesigns unterscheiden sich nur durch eine zusätzliche Kurzschlussverbindung der beiden Elektrodenpaare (MFIA-Short), beziehungsweise eine vollständige Trennung der Elektroden mit jeweils $3\text{ }\mu\text{m}$ Abstand (MFIA-DUT, vgl. Abb. 4.8). Im nächsten Abschnitt soll nun auf die Verwendung dieses Chipdesigns im Rahmen von Messungen im Kryostaten eingegangen werden.

4.3.4 Messungen bei kryogenen Temperaturen

Für Messungen bei Temperaturen weit unterhalb des Gefrierpunkts von Wasser werden meist tiefkalt verflüssigte Gase wie Stickstoff und Helium verwendet. Bei dem hier verwendeten System der Firma *Oxford Instruments* handelt es sich um einen ^4He -Badkryostaten. Dabei ist in ein mehrfach durch Vakuum- und Strahlungsschilde abgeschirmtes ^4He -Bad ein sogenannter Variable-Temperature-Insert (VTI) eingelassen, welcher die Regelung der Temperatur in einer zunächst evakuierten Probenkammer möglich macht. Dazu wird über ein Nadelventil auf die gewünschte Temperatur erwärmtes Heliumgas an der Probe vorbei geleitet. Diese ist wiederum an einem Probenstab angebracht, welcher von oben in den Kryostaten eingelassen werden kann und die für die Messungen nötige Verkabelung an die Probe heranführt. In diesem System können Temperaturen von $1,2\text{ K}$ bis 300 K erreicht werden, indem über den Probenraum am Heliumbad zusätzlich gepumpt und so das Helium weiter herunter gekühlt, bzw. umgekehrt für Temperaturen oberhalb von $4,2\text{ K}$ das Gas über einen Kupferblock geheizt wird. Eine zusätzlich in das Heliumbad eingelassene supraleitende Spule macht es möglich, neben elektrischen auch magnetische Felder bis zu 14 T an eingesetzten Proben anzulegen.

Am bereits erwähnten Messstab sind zunächst zwei Positionen mit einem Gegenstück für die beschriebenen Messchips vorhanden. Eine dieser Positionen ermöglicht die Messung aller 24 Kontakte, jedoch ausschließlich über ein nicht geschirmtes, flachbandiges Kupferkabel. Diese Position ist für Gleichstrommessungen zwar ideal geeignet, da hier verschiedene Proben auf einem Messchip untersucht werden können, für Wechselstrommessungen aufgrund der fehlenden Schilde jedoch ungeeignet. Für solche Messungen sind vier 2 m lange Koaxial-Edelstahlkabel (*Lakeshore ultra miniature coaxial cable Type SS*) entlang des Probenstabs bis unten an die zweite Probenaufnahme geführt und dort die Schilde und Innenleiter dieser Kabel einzeln auf die Pins eines PCB-Chips gelötet (vgl. Abb. 4.7). Außerhalb des Kryo-

steten sind diese Kabel über SMB-Buchsen an der Oberseite des Messstabs und zusätzlich 2 m Koaxialkabel an das verwendete Messgerät angeschlossen.

4.3.5 Kompensation

Messinstrumente besitzen eine Kalibrierung, die sicherstellt, dass das Gerät in einem definierten Messaufbau an einer genau bekannten Probe die erwartbaren Ergebnisse liefert. Ändert man den Messaufbau, beispielsweise nur durch Zwischenschalten zusätzlicher Kabel, so muss für die Eigenschaften dieser Kabel aufkommen werden, damit das Messergebnis an der Probe unverändert bleibt. Dabei muss in der Impedanzspektroskopie meist mit parasitären Widerständen, Kapazitäten und Induktivitäten gerechnet werden, welche im Zusammenspiel das Messsignal stark verzerren können. Da die Kalibrierungsebene, also die Ebene in einem Aufbau, bis zu welcher die Kalibrierung durchgeführt wurde, von Hersteller für gewöhnlich direkt an den Ausgängen des Messgeräts oder aber einem mitgelieferten Probenhalter festgelegt wurde, muss für weitere Teile des Aufbaus eine sogenannte Kompensation durchgeführt werden [69].

Im einfachsten Fall, beispielsweise eines Kondensators mit einer zusätzlichen, parallel auftretenden Kapazität zwischen den Zuleitungen, kann der zusätzliche Beitrag zur Impedanz einfach gemessen und, in diesem additiven Fall, subtrahiert werden. Eine solche Offset-Kompensation funktioniert jedoch schon dann nicht mehr, wenn zusätzlich induktive Beiträge der Kabel berücksichtigt werden müssen. Wenn alle Effekte durch einfache Schaltungselemente (Widerstand, Kondensator und Spule) ersetzt werden können, kann hier eine Open-/Short-Kompensation helfen. Dazu werden einmal jeweils L_{CUR} und L_{POT} sowie H_{POT} und H_{CUR} (Open-Messung) und im Anschluss alle Kontakte (Short-Messung) möglichst nah an der eigentlichen Probe kurzgeschlossen. Durch die Open-Messung werden kapazitive bzw. durch die Short-Messung induktive Beiträge der Kabel, sowie in beiden Fällen zusätzliche Widerstände im System ermittelt. Später können diese Beiträge in der Messung der Impedanz berücksichtigt werden und so die reine Probenimpedanz Z_{DUT} ermittelt werden. So nahe wie möglich an der Probe bedeutet dabei, dass die Ebene der Kompensation an diese Stelle gelegt wird und Einflüsse von Zuleitungen danach noch in Z_{DUT} verbleiben. Dies ist gerade für miniaturisierte Aufbauten und Elektrodenstrukturen zur Messung an Nanostrukturen von Bedeutung, da hier eventuell keine Kompensation direkt an der Probe möglich ist.

Grundsätzlich kann es sein, dass selbst eine solche Open-/Short-Kompensation

Abbildung 4.8: Lichtmikroskopieaufnahmen verschiedener Elektrodendesigns zur Open-/Short-/Load-Kompensation des unbekannten Netzwerks an Zuleitungen für eine verwendete Messstruktur, um das Verhalten der Probe zu isolieren.

nicht ausreicht, um für die Effekte der Kabel aufzukommen. In diesem Fall kann die Schaltung, in welcher die Probe untergebracht ist (vgl. Abb. 4.8) durch ein unbekanntes Netzwerk mit vier Anschlüssen modelliert werden. Für dieses Netzwerk können dann durch drei verschiedene Messungen die nötigen Parameter bestimmt werden, mit welchen erneut die Impedanz Z_{DUT} berechnet werden kann. Zu den bereits zuvor durchgeführten Messungen kommt eine Zusätzliche an einer Ersatzprobe, deren Impedanz genau bekannt ist. Diese sogenannte Load-Messung gibt dieser Kompensationsmethode den Namen Open-/Short-/Load-Kompensation und ist Grundlage für die genaueste Methode zur Eliminierung von Einflüssen des Aufbaus. Die korrigierte Impedanz der Probe ergibt sich in diesem Fall aus

$$Z_{DUT} = \frac{(Z_S - Z_{XM})(Z_{LM} - Z_O)}{(Z_{XM} - Z_O)(Z_S - Z_{LM})} Z_L. \quad (4.3)$$

wobei hier Z_S und Z_O respektive für die Short- und Open-Messung der Impedanz, Z_L für die korrekte und Z_{LM} für die gemessene Impedanz der Load-Probe und Z_{XM} für die gemessene Impedanz des DUT steht [69]. Der MFIA hat hierfür bereits in der Bedienoberfläche *LabOne* eine Routine implementiert, während welcher der User aufgefordert wird, die verschiedenen Proben (Short, Open, Load) einzubauen und die nötigen Messungen mit hoher Genauigkeit durchgeführt werden. Nach der Durchführung dieser Messungen ist es möglich, dass das Gerät direkt kompensierte Daten ausgibt.

Die in Abb. 4.8 dargestellten Proben wurden in dieser Kompensation verwendet, wobei es sich bei der Load-Probe um die bereits in Abschnitt 4.3 vorgestellte ausgedünnte Kurzschlussprobe mit einem Widerstand von $540,39\,\Omega$ handelt. Idealerweise sollte eine Load-Probe mit ihrer Impedanz in der gleichen Größenordnung wie die später gemessene Probe liegen, um Fehler bei der Kompensation zu vermeiden. Im verwendeten Elektroden-Design mit wenigen μm Abstand, ist jedoch die Realisierung einer genau bekannten Load-Probe sehr schwer. Hier wurden Versuche über atomlagenweise Direktabscheidung (*Engl.* Atomic Layer Deposition, ALD) von Platin auf FEBID-Strukturen mit Peter Gruszka^e durchgeführt. Die so hergestellten Proben, waren in ihren Abmessungen vergleichbar mit den geschriebenen nanogranularen Proben und konnten im Prozess sehr genau auf den gewünschten Widerstand im oberen $\text{k}\Omega$ -Bereich eingestellt werden. Da sie aus reinem Platin bestehen können sie als ideale Load-Proben angesehen werden, weil hier im verwendeten Frequenzbereich lediglich die Einflüsse des Widerstands, nicht aber einer Granularität der Probe zu erwarten sind. Da der Widerstand der Proben jedoch nur durch einen sehr geringen Querschnitt, mit der trotzdem hohen Leitfähigkeit des Platins erreicht werden konnte, waren diese Proben gegenüber elektrostatischen Entladungen sehr empfindlich und konnten letztendlich nicht für die Kompensation verwendet werden.

4.3.6 Ablauf und Messprogramm

Für die Ansteuerung verschiedener Messgeräte stand die in der Arbeitsgruppe entwickelte und im Rahmen dieser Arbeit erweiterte Python-Bibliothek *scientificdevices* zur Verfügung. Auf Grundlage dieser wurden verschiedene Messskripte erarbeitet, welche teilweise auf das von Peter Gruszka eingeführte Messprogramm aufbauen. Mit diesen waren für die Messungen dieser Arbeit grundsätzlich vier verschiedene Messmethoden möglich:

- Temperaturabhängige Messung der Leitfähigkeit bei Gleichstrom $\sigma_{\text{dc}}(T)$,
- Temperaturabhängige Messung der Impedanz bei festen Frequenzen $Z_f(T)$,
- Frequenzabhängige Messung der Impedanz bei festen Temperaturen $Z_T(f)$,
- Zeitabhängige Messung der Impedanz bei fester Temperatur und Frequenz $Z_{f,T}(t)$.

^eBisher unveröffentlichte Messergebnisse.

Für die Verwendung des neu beschafften MFIA besteht bereits vom Hersteller her eine ausführliche Möglichkeit Python-Befehle an das Gerät zu senden und Messungen durchzuführen. In Zusammenarbeit mit Christian Grossmüller wurde in dessen Bachelorarbeit diese Grundlage um zusätzliche Klassen erweitert, damit speziell auf die Anforderungen der hier durchgeführten Messungen eingegangen werden konnte. Diese machen es dem Benutzer möglich, das Gerät anzusprechen (`MFIADevice`), die Einstellungen an das Gerät in Form eines `dictionary` zu übergeben (`MFIASettings`) und letztendlich in der Klasse `MeasurementSession` eine Messung zu starten. Diese Klasse bietet dann alle Grundfunktionen, wie das Starten und sichere Beenden einer Messung, die Darstellung der Daten sowie das Speichern der aufgenommenen Daten. Eingebunden wurde diese Klasse in verschiedenen Messskripten:

- `StandardImpedanceMeasurement*.py` ist eine Gruppe von Skripten welche die Messung eines Frequenzgangs bei einer festen Temperatur ermöglicht;
- Die Skripte `TempListSweep*.py` geben die Möglichkeit bei verschiedenen Grundeinstellungen eine Liste verschiedener Temperaturen automatisiert anzufahren, zu stabilisieren und dort jeweils einen Frequenzgang der Impedanz aufzunehmen ($Z_T(f)$);
- Mithilfe der Skripte `ContinuousImpedanceMeasurement*.py` können zeitabhängig und kontinuierlich bei verschiedenen festgelegten Frequenzen die Impedanz temperatur- oder zeitabhängig aufgenommen werden ($Z_f(T)$ und $Z_{f,T}(t)$).

Diese Messskripte sind neben der Bibliothek *scientificdevices* auf dem *git*-Server der Arbeitsgruppe von Prof. Michael Huth zur Verfügung gestellt. Letzteres Messskript sowie die Messung der Gleichstromleitfähigkeit sind zusätzlich in `DasMessprogramm` eingebunden, welches in der Arbeitsgruppe verwendet wird.

Für die Analyse der Leitfähigkeit nanogranularer Platindeponate wurden, um Schäden durch elektrostatische Entladung (*Engl.*: Electrostatic Discharge, ESD) an den Proben zu vermeiden, zunächst immer mit dem Source Meter die Kontaktierung und Widerstände der Probe mittels I-U-Kennlinien aufgenommen und mit den zuvor im Elektronenmikroskop gemessenen verglichen. Stimmten diese überein, so wurde die Gleichstromleitfähigkeit der Probe zu tiefen Temperaturen hin gemessen ($\sigma_{dc}(T)$). Erst im Anschluss wurde der MFIA bei tiefen Temperaturen angeschlossen und daraufhin bei 32 Temperaturen die Frequenzabhängigkeit der Impedanz bestimmt. Zur Überprüfung der Kompensation wurde diese Messung stets zweimal, einmal mit und einmal ohne gerätinterne Kompensation durchgeführt. Dabei wurde

vor jedem Frequenzspektrum die neu angesteuerte Temperatur so lange stabilisiert, bis über den gesamten Verlauf der Messung eine Temperaturungenauigkeit von weniger als 0,1 K garantiert werden konnte. Auf diesem Weg konnten ebenfalls Unterschiede in den Messungen durch Hysteresen in der Ansteuerung der Temperaturen vermieden werden.

Für die Untersuchung metall-organischer Gerüstverbindungen waren ESD-Schäden aufgrund der hohen Widerstände nicht von Bedeutung. Hier wurde nach einer Überprüfung des Frequenzgangs mit dem MFIA direkt eine kontinuierliche, temperaturabhängige Messung der Impedanz durchgeführt und im Anschluss bei 100 Temperaturen zwischen 2 K und 300 K diese noch einmal frequenzabhängig gemessen. Im Fall der parallelen und kontinuierlichen Messung der Impedanz bei verschiedenen Frequenzen muss darauf geachtet werden, dass dem Gerät ausreichend Zeit zum Setzen der Frequenz gegeben wird, bevor ein neuer Messwert angefordert wird. Die hierfür nötige Wartezeit hängt stark von den beiden Frequenzen ab, zwischen denen umgeschaltet werden soll und kann beispielsweise beim Umschalten zu 1 Hz Anregungsfrequenz über 10 s andauern. Umgekehrt liegt sie bei dem meist verwendeten Frequenzablauf 100 Hz/1 kHz/10 kHz/100 kHz/1 MHz stets unterhalb von 1 s, weswegen als Wartezeit hier standardmäßig 2 s gewählt wurden. Für die Messung des Gasaufnahmeverhaltens der untersuchten MOFs wurde aufgrund der schnellen Anstiegszeiten auf ein Umschalten der Frequenz gänzlich verzichtet und stets bei einer festen Frequenz gemessen (vgl. Kapitel 8).

4.4 Metall-organische Gerüstverbindungen

Unter Koordinationsverbindungen versteht man in der Chemie Komplexe aus Zentralteilchen, meist Übergangsmetalle, welche von mehreren Liganden umgeben sind [30]. Erstreckt sich eine solche Verbindung in eine oder mehrere Raumrichtung durch Wiederholung einzelner Einheiten, so spricht man von einem Koordinationspolymer. Als Untergruppe dieser Koordinationspolymere zeichnen sich metall-organische Gerüstverbindungen (MOFs) durch eine Verbindung der Komplexe über organische Liganden aus, wodurch potentiell Hohlräume (Poren) in den Systemen entstehen. Diese von Fischer *et al.* [72] gegebene Definition eines MOFs bezieht auch nicht kristalline Strukturen ein; meist versteht man jedoch unter dem Begriff MOF kristalline Strukturen, in welchen Metallzentren durch Linker genannte organische Moleküle verbunden sind. Durch die vergleichsweise langen Verbindungsglieder zwischen den einzelnen Knotenpunkten des Gitters entstehen zwangsläufig freie Volumina, welche

typischerweise mehr als 50 % des Kristallvolumens ausmachen. So entstehen die für diese Materialklasse typischen, sehr großen inneren Oberflächen mit Vertretern, die Oberflächen von mehr als $10\,000\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ aufweisen können [73].

Aufgrund der hohen Variabilität des Ligandendesigns und einer Vielzahl verschiedener Metallzentren bietet das Gebiet unzählige Möglichkeiten, die physikalischen und chemischen Eigenschaften der MOFs zu verändern [30]. Dies ist zum einen ein großer Vorteil bei ihrem potentiellen Einsatz in verschiedensten Anwendungsgebieten, da das Rüstzeug in der Synthese zur Verfügung steht, um den MOF genau nach den gewünschten Anforderungen zu designen. Anwendungsgebiete sind dabei beispielsweise die reversible Speicherung von Gasen (Treibstoffen [74, 75]) oder die Verwendung als Filterbausteine [30]. Durch gezieltes Ersetzen der Linker-Moleküle durch längere Moleküle und so ein Vergrößern der Porenvolumina haben beispielsweise Eddaoudi *et al.* gezeigt, dass es möglich ist, die Aufnahmekapazität eines MOFs für Methan gezielt zu erhöhen [74]. Die große Anzahl an Möglichkeiten kann zum anderen jedoch aufgrund teilweise langer Syntheseprozesse auch die Suche nach dem für eine bestimmte Anwendung idealen MOF sehr mühsam gestalten. An dieser Stelle können Simulationen der dielektrischen Eigenschaften der MOF-Kristalle auf Basis von Kraftfeldrechnungen – unter Einbeziehung des Einflusses des elektrischen Feldes auf molekulare Einheiten mit permanenten oder induzierten Dipolmomenten – eine Hilfestellung sein, um vielversprechende Kandidaten auszuwählen und deren Verhalten zu verstehen [76, 77].

Die Gruppe der sogenannten Kitagawa-MOFs [30, 78] bezeichnet den Spezialfall, dass ein zweidimensionales Netz aus Metall-Clustern mit Verbindungen aus Dicarbonsäuren (bspw. H_2bdc = 1,4-Benzoldicarbonsäure) als Linker-Molekül aufgebaut wird. Diese netzartigen Strukturen werden dann durch wiederum andere Liganden zum Aufbau eines dreidimensionalen Kristalls erweitert, welche als Pillar-Moleküle bezeichnet werden (vgl. Abb. 4.9 *rechts*). Für das metallhaltige Koordinationszentrum als Motiv zur Ausbildung der MOFs wird meist auf ein sogenanntes *Paddle-wheel*-Motiv zurückgegriffen, welches aus zwei Kupfer oder Zink-Atomen besteht, die die Achse eines vierblättrigen Schaufelrades aufbauen (siehe Abb. 7.1). Dadurch entstehen sehr stabile MOFs, deren physikalische und chemische Eigenschaften aufgrund der tetragonalen Kristallstruktur der entstehenden Einheitszellen, gezielt einstellbar sind.

Die Herstellung verschiedener MOF-Systeme basiert auf unterschiedlichen Synthesemethoden. Dabei kommen beispielsweise solvothermale Synthesen ebenso wie die Kristallisation aus übersättigten Lösungen zum Einsatz [30]. Die dabei auftre-

Abbildung 4.9: Übersicht über die Synthese eines SURMOFs. Ein Verankerungsmolekül wird als SAM auf ein Goldsubstrat aufgebracht. Im zyklisch wiederholten Layer-by-Layer (LbL)-Prozess wird dieses Substrat in einem Reaktionsraum immer wieder verschiedenen Präkursor-Lösungen ausgesetzt, bis sich letztendlich ein SURMOF gebildet hat. In diesem speziellen Fall ist ein sogenannter Pillared-/Layer- oder auch Kitagawa-MOF dargestellt [30].

tenden, langen Prozesszeiten können beispielsweise durch Hinzunahme von Ultraschall während der Reaktion deutlich reduziert werden [79]. Häufiger treten auch verschiedene Phasen ähnlicher MOF-Systeme in der gleichen Synthese auf, weswegen die Selektion der gewünschten Spezies eine zusätzliche Herausforderung darstellen kann. In der Analyse des gewonnenen Materials wird dabei meist auf Methoden der Röntgenbeugung (vgl. Abschnitt 4.5.2) zurückgegriffen. Damit jedoch ein erhaltener MOF eindeutig charakterisiert werden kann, reicht aufgrund der Komplexität der Kristallstrukturen ein Pulverdiffraktogramm nicht aus. Um die Kristallstruktur eindeutig lösen zu können, sind deshalb häufig auch Einkristalle des MOFs von Nöten.

Speziell für Sensoranwendungen sind MOFs auf bestimmten Oberflächen interessant. So kann beispielsweise dafür gesorgt werden, dass bestimmte Oberflächen für spezifische Stoffe abweisend wirken oder aber auf einem Sensorelement nur ein bestimmtes Gas selektiv aufgenommen wird [80]. Diese oberflächengebundenen metall-organischen Gerüstverbindungen (SURMOFs) werden meist durch eine sogenannte selbstanordnende Monolage (*Engl.* Self-Assembling Monolayer, SAM) an die gewünschte Oberfläche gebunden. Als Substrat wird dabei aufgrund ihrer Inertheit gerne auf Goldschichten zurückgegriffen. An diesen können die häufig verwendeten Thiolate, die Ankergruppen (vgl. Abb. 4.9 *links*) eines goldspezifischen

SAM-Moleküls, sehr gut anbinden. Mit einer Spacer genannten Gruppe – in der Regel ein Kohlenwasserstoffgerüst – wird diese Ankergruppe im Molekül mit einer Kopfgruppe verbunden, welche die Aufgabe hat, eine Anbindungsmöglichkeit für den MOF zur Verfügung zu stellen. Da solche SAMs sehr dichte, nahezu senkrecht stehende Monolagen auf Goldoberflächen bilden, können diese Substrate so für ein Aufwachsen des SURMOFs funktionalisiert werden [30].

Zur Synthese von SURMOFs stehen verschiedene Methoden zur Verfügung. Neben dem Aufbringen durch Spray-Coating ist vor allem die Layer-by-Layer (LbL)-Synthese eine häufige Methode der Wahl [30, 81]. Hierbei wird das funktionalisierte Substrat abwechselnd mit Lösungen des verwendeten Metallsalzes als Präkursor für die Metallzentren im MOF sowie einer Lösung der Linker- und Pillar-Moleküle in Kontakt gebracht. Durch Spülschritte mit Ethanol wird zwischendurch überflüssiges Material des vorherigen Schrittes abgewaschen (vgl. Abb. 4.9). Durch die Verwendung von Peristaltikpumpen können diese verschiedenen Flüssigkeiten automatisiert in einen Reaktionsraum geleitet und wieder abgepumpt werden. So können die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten 20 bis 60 Zyklen der LbL-Synthese automatisch ablaufen.

Die hier untersuchten MOF- und SURMOF-Systeme wurden von Joshua Gies aus der Arbeitsgruppe von Prof. Terfort gezüchtet und für die dielektrische Spektroskopie zur Verfügung gestellt. Die genaue Beschreibung der verschiedenen untersuchten MOFs und ihrer Eigenschaften findet sich in Kapitel 7.

4.5 Weitere Charakterisierungsmethoden

4.5.1 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (*Engl.* Atomic Force Microscopy, AFM) ist ein Verfahren zur Abbildung der Oberflächentopographie verschiedenster Proben auf der Nanometerskala [82, 83]. Dazu wird eine unten an einem Biegebalken (Cantilever) angebrachte Spitze der zu untersuchenden Oberfläche angenähert, bis es zu Wechselwirkungen zwischen der Probenoberfläche und der Spitze kommt. Im häufig verwendeten Tapping-Mode wird der Cantilever zusätzlich knapp unterhalb seiner Resonanzfrequenz in Schwingungen versetzt und die Schwingungsamplitude beispielsweise über einen an der Cantileveroberfläche reflektierten Laserstrahl ausgelesen (Lichtzeigerprinzip). Das reflektierte Licht wird mithilfe einer positionssensitiven Photodiode und einem Lock-In-Verstärker in ein elektrisches Amplitudensignal umgewandelt. Ändern sich die auf den Cantilever wirkenden Kräfte, so kommt es zu einer Ver-

schiebung der Resonanzfrequenz des Systems, welche mit einer Amplitudenänderung einhergeht. In einem sogenannten Feedback-Loop wird nun über einen PID-Regler die Schwingungsamplitude auf einem vorher gewählten Wert festgehalten, indem der Abstand zwischen Cantileverspitze und Probenoberfläche über einen Piezo-Kristall angepasst wird. Solange also über eine geeignete Anpassung der PID-Parameter gewährleistet ist, dass die Amplitude stets auf ihrem Soll-Wert bleibt, kann aus der Spannungs-Dehnungs-Relation des Piezos am Cantilever die Höhenanpassung in nm angegeben werden. So werden durch ein Abrastern der Probe Informationen über ihre Topographie gewonnen.

Neben der Topographie können aufgrund unterschiedlichster möglicher Wechselwirkungen zwischen Probe und Cantileverspitze verschiedenste physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise die Leitfähigkeit oder die magnetische Antwort, an Oberflächen hoch aufgelöst abgebildet werden. Ein großer Vorteil ist dabei, dass im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop mit einem AFM auch nicht-leitende Oberflächen vermessen werden können. Da im Rahmen dieser Arbeit viel auf isolierenden Al_2O_3 -Substraten gearbeitet wurde, sei an dieser Stelle noch erwähnt, dass die oben angesprochenen Kräfte häufig auch parasitärer Natur sein können. Tragen aus irgendeinem Grund die Spitze oder die Probe Ladungen, die nicht abfließen können, so beeinflussen diese die Messung teilweise stark. Diese durch eine „wolkenartige“ Überstruktur gekennzeichneten Effekte, können gerade bei isolierenden Substraten zu Problemen führen, da diese sich nur schwer erden lassen. Hier konnten geerdete Goldelektroden das Problem lösen, da so den Überschussladungen eine Möglichkeit geboten wurde, abzufließen.

Für die notwendigen Messungen standen zwei verschiedene AFMs zur Verfügung. Sämtliche Messungen zur Bestimmung der Abmessungen der Pt(C)-FEBID-Deponate wurden mithilfe eines *nanosurf Easyscan 2* durchgeführt. Für die Kalibrierung der Deponathöhen (vgl. Kapitel 5.1) stand zudem ein *AFSEM* der Firma *GETec Microscopy GmbH* zur Verfügung, welches in einem REM verwendet werden und somit unter Vakuumbedingungen arbeiten kann. Dieses Gerät greift zur Auslesung der Cantilever-Auslenkung auf in den Cantilever eingebettete, piezoresistive Halbleitersensorelemente zurück und verzichtet dadurch auf das Lichtzeigerprinzip [14, 22]. Speziell im Rahmen des in Anhang D beschriebenen Projektes wurde es intensiv eingesetzt.

4.5.2 Röntgendiffraktometrie

Ein weiteres Verfahren, welches häufig zur Analyse von Dünnschichten verwendet wird, ist die Röntgendiffraktometrie (*Engl.* X-Ray Diffraction, XRD). Dabei wird ausgenutzt, dass die Wellenlängen von Röntgenstrahlen in der selben Größenordnung liegen, wie die Netzebenenabstände vieler kristalliner Materialien. Zudem hat Röntgenstrahlung meist keinen direkten Effekt auf die Probe selbst und zerstört diese nicht [84]. Deshalb können, durch Beugung monochromatischer Röntgenstrahlung an einer Dünnschicht, Informationen über ihre kristalline Mikrostruktur gewonnen werden. Im Speziellen wird dabei die Bragg-Bedingung ausgenutzt, weswegen ein bestimmter Netzebenenabstand im Kristall zu einem Intensitätsmaximum aufgrund konstruktiver Interferenz bei einem bestimmten Beugungswinkel führt [85]. Hierbei führen für die symmetrische Bragg-Beugung nur solche Netzebenen zu einem Reflex, die parallel zu der Oberfläche liegen, an welcher die Röntgenstrahlung gebeugt wird. Nimmt man nun die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung abhängig vom Beugungswinkel 2θ auf, so zeigt ein bestimmtes Kristallgitter eine charakteristische Verteilung verschiedener Maxima in der Intensität.

Das in dieser Arbeit verwendete *Brucker D8 Discover* verwendet eine Parallelstrahlanordnung mithilfe eines sogenannten Göbelspiegels. Für die Röntgenstrahlung wird hauptsächlich die K_α Emission von Kupfer mit einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$ verwendet [85]. Die Röntgendiffraktometrie kann in der Dünnschichtanalyse beispielsweise zur Überprüfung der Kristallinität von Dünnschichten genutzt werden. Umgekehrt können Aussagen über ihre genaue Zusammensetzung bezüglich verschiedener Kristallstrukturen getroffen werden. Im Vergleich zur EDX-Messung wird dabei jedoch immer ein großer Bereich der untersuchten Probe bestrahlt, sodass man stets eine über das bestrahlte Volumen gemittelte Intensitätsverteilung erhält.

In dieser Arbeit wurde die Röntgendiffraktometrie hauptsächlich verwendet, um MOFs auf Oberflächen zu identifizieren und deren Kristallqualität zu überprüfen. Ist nämlich die erwartete Kristallstruktur bekannt, so kann daraus ein Pulverdiffraktogramm berechnet werden. Es kann also die Intensitätsverteilung für eine zufällige Verteilung eines Pulvers eines kristallinen Materials simuliert werden, wenn statistisch alle möglichen Reflexe an Netzebenen auftreten können. Bei zufällig verteilten oder sogar gezielt ausgerichteten Kristalliten, wie im Fall eines SURMOFs, können einzelne Reflexe eventuell nur ein sehr schwaches oder sogar kein messbares Signal liefern, da die dazugehörigen Netzebenen nicht parallel zur untersuchten Oberfläche liegen. Dazu kommt, dass im Fall der untersuchten SURMOF-Dünnschichten kei-

neswegs eine dichte Bedeckung des Substrats erreicht werden konnte und somit die Signalstärke durch den MOF selbst noch einmal verringert ist. Um auch leicht verkippte Kristallite detektieren zu können, kann die Öffnung des Detektors so weit vergrößert werden, dass wieder ausreichend Signalintensität am untersuchten Material gemessen wird. Durch diesen Eingriff geht jedoch auch die Winkelauflösung der Untersuchung ein Stück weit verloren. Um ausreichend große Signale im Vergleich zum Untergrund an den SURMOFs zu generieren, wurde hier mit einem Detekorschlitze von 1 mm gemessen. Trotz dieser Einschränkungen kann die Röntgendiffraktometrie sehr gut verwendet werden, um auch SURMOF-Proben auf ihre Kristallqualität und -orientierung hin zu untersuchen. Im Speziellen konnte so sichergestellt werden, dass das auf seine dielektrischen Eigenschaften untersuchte Material, dem anhand der Synthese Erwarteten entsprach.

5 Wechselstromleitfähigkeit nanogranularer Platindeponate

Ein zentraler Baustein des COORNETs-Projekts war die Untersuchung der Leitfähigkeit granularer Pt(C)-FEBID-Deponate bei Anregung mit Wechselfeldern. Dies baut auf den bereits gewonnenen Erkenntnissen von Porрати und Sachser *et al.* [8, 7] zur Gleichstromleitfähigkeit solcher Proben auf und soll die Grundlage für spätere Sensoranwendungen in Kombination mit MOFs bilden. Um die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Einsichten für zukünftige Tätigkeiten festzuhalten, sollen an dieser Stelle alle im Zusammenhang mit dem Projekt durchgeführten Messungen und die daraus gezogenen Schlüsse in chronologischer Reihenfolge beschrieben werden. Zunächst wurde, um vergleichbare Proben und reproduzierbare Ergebnisse zu garantieren, eine Kalibrierung der Deponathöhen im Elektronenmikroskop vorgenommen. Nach der Vorstellung dieser Resultate werden erste Aufnahmen der Leitfähigkeit mithilfe eines LCR-Meters gezeigt. Da dieses Gerät fehlerhafte Daten produziert hat, sind im Anschluss an zwei verschiedenen Elektrodendesigns Messungen mit einem neuen Messinstrument – dem MFIA – durchgeführt worden. Die Lehren aus diesen Daten, im Speziellen in Bezug auf durch Simulation erklärable Messartefakte, wurden letztendlich verwendet, um das finale Elektrodenlayout zu entwickeln. Messungen an diesem als MFIA-Open-Struktur bezeichneten Design werden abschließend zusammengefasst und tiefgreifend analysiert.

5.1 Höhenkalibrierung

Bei den für den FEBID-Prozess verwendeten Parametern (vgl. Tab. 4.1) handelt es sich um Standardwerte, welche bereits von Porрати und Sachser *et al.* [8, 7] für damals verwendete Silizium-Substrate mit einer isolierenden SiO₂-Schicht optimiert wurden. Da jedoch kapazitive Effekte, welche bei einer zusätzlichen leitfähigen Schicht unterhalb der dielektrischen Probe zu erwarten sind, die Messungen am Deponat selbst beeinflussen können, sollte auf Al₂O₃ als Substrat zurückgegriffen werden. Trotzdem sollen die Ergebnisse zur Zusammensetzung und Mikrostruktur der Deponate weiterhin ihre Gültigkeit behalten, weswegen speziell der Pitch und die Dwell-Zeit bei diesen Standardwerten belassen wurden. Aufgrund des variierten Substrats kann sich jedoch die Wachstumsgeschwindigkeit geändert haben, weswegen zunächst eine Kalibrierung der Schreibdauer und damit verbunden der Passes stattgefunden hat.

Für die ideale Höhe eines Deponats war zum einen zu beachten, dass bei zu

Abbildung 5.1: Höhenkalibrierung der Pt(C)-Deponate auf Al_2O_3 . *Links:* Deponathöhe gemessen innerhalb des REMs mithilfe des AFSEMs und außerhalb mithilfe des *nanosurf* AFMs. *Rechts:* Deponathöhe in Abhängigkeit der Bestrahlungsdosis in logarithmischer Auftragung.

dicken Deponaten nicht sichergestellt werden kann, dass der Elektronenstrahl bei 5 kV Beschleunigungsspannung die gesamte Probe später durchgehend bestrahlen kann. Zum anderen treten jedoch bei zu niedrigen Dicken Effekte niederdimensionaler Proben auf, welche hier nicht untersucht werden sollten. Als maximale Höhe eines Deponats wurde deshalb auf Basis von Monte-Carlo-Simulationen mithilfe der Software CASINO v2.5.1.0 [66] 100 nm ermittelt, da bis zu dieser Tiefe ca. 50 % bis 75 % der Energie der Primärstrahls eingebracht wird. Wie in Abb. 5.1 zu sehen ist, erreicht man diese Höhe bei 2000 Passes.

Auch eine spätere Bestrahlung mit Dosen bis $100 \text{ nC}\mu\text{m}^{-2}$ verringert diese Höhe nicht unter 50 nm. Auffällig ist hier, dass für niedrige Passes im Schreibprozess die *ex-situ* gemessenen Deponathöhen noch einmal um 5 nm bis 10 nm unterhalb der *in-situ* gemessenen Höhen liegen, wohingegen die Probe mit 6000 Passes sogar angeschwollen ist. Ähnliche Effekte des „Atmens“ der Proben wurden bereits im Rahmen des BMWI-Projekts (vgl. Anhang D) beobachtet, jedoch bisher nicht näher untersucht. Für die Bestimmung der Leitfähigkeit ist vor allem der Probenquerschnitt außerhalb des REMs relevant, weswegen für spätere Messungen auf das *nanosurf* AFM zurückgegriffen wurde. Mit den ermittelten 2000 Passes konnte sichergestellt werden, dass keine zusätzlichen Effekte eine Rolle in den Messungen spielen und die Probe trotzdem als homogen bestrahlt angesehen werden kann.

Abbildung 5.2: UV-Elektrodenstrukturen mit 24 unabhängigen Fingern für Messungen mit dem LCR-Meter. Dargestellt sind die Kontaktierung des Substrats inklusive der Kurzschlüsse auf dem Probenhalter in rot (*links*), eine Übersichtsaufnahme der Elektrodenstruktur im REM (*Mitte*) sowie ein FEIBID-Deponat zwischen den gekennzeichneten Elektroden (*rechts*).

5.2 Leitfähigkeitsmessungen mit dem LCR-Meter

Entsprechend der Messmethodik (vgl. Abb. 4.4), die das LCR-Meter verwendet, sind Anforderungen an den Messaufbau gestellt, auf welche an dieser Stelle noch einmal kurz eingegangen werden soll. Grundsätzlich muss dazu am finalen in Abb. 4.7 dargestellten Messchip die Verschaltung der Schilde der Koaxial-Kabel so verändert werden, dass sie möglichst nah an der Probe selbst kurzgeschlossen werden. Da das dort dargestellte Elektrodenlayout noch nicht zur Verfügung stand, wurde hier zunächst ein Kurzschluss mithilfe verlöteter Kupferkabel auf der Ebene des PCB-Probenhalters verwendet. Für das Elektrodendesign stand die standardmäßig für Leitfähigkeitsmessungen im Kryostat verwendete 24-polige Fingerstruktur zur Verfügung. Mit dieser entstehen auf einem Messchip (vgl. Abb. 5.2) zwei äquivalente Positionen, auf welchen jeweils über vier Elektroden ein $20\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ großes Deponat aufgebracht werden konnte.

Innerhalb einer ersten Datenreihe wurden drei zunächst identische, mit den in Tab. 4.1 aufgelisteten Parametern hergestellte Proben untersucht, von denen im Anschluss eine mit $10\text{ nC }\mu\text{m}^{-2}$ und zwei mit $100\text{ nC }\mu\text{m}^{-2}$ bestrahlt wurden. Die Messungen an diesen Proben haben stets mit 100 mV Anregungsspannung bei insgesamt 326 Frequenzen zwischen 20 Hz und 1 MHz stattgefunden. Dabei wurde bei der Wahl der Frequenzen jeweils eine 5 %ige Erhöhung des Absolutwerts verwendet. Für eine Demonstration der entstehenden Probleme und die daraus gewonnenen Erkenntnisse reicht es an dieser Stelle aus, lediglich eine der mit $100\text{ nC }\mu\text{m}^{-2}$ bestrahlten Proben näher zu untersuchen (Chip 25 Deponat Nr. 2).

Abbildung 5.3: Sprünge in den Messdaten des LCR-Meters aufgrund einer fehlerhaften Kalibrierung (*links*) können im Nachhinein digital korrigiert werden, um eine Auswertung der Daten möglich zu machen (*rechts*).

Da der Fokus dieser Arbeit auf der frequenzabhängigen Leitfähigkeit dieser Proben bei unterschiedlichen Temperaturen liegt, sind drei Leitfähigkeitsspektren in Abb. 5.3 isoliert gezeigt. Deutlich wird auf der linken Seite in den unbehandelten Daten, dass Sprünge in den Messkurven auftreten. Diese entstehen dadurch, dass – bedingt durch defekte Speicherbauteile – die Kalibrierung des Messgeräts für die verschiedenen Messbereiche verloren gegangen ist. Dies hat zur Folge, dass bei der frequenzabhängigen Veränderung der Impedanz der Probe und dem damit verbundenen Umschalten des Vergleichswiderstands in der Brückenschaltung eine Differenz zwischen den vor und nach dem Umschalten gemessenen Werten entsteht. Aufgrund des Alters des Geräts war es nicht möglich, für die defekten Bauteile einen Ersatz zu finden, weswegen für die Folgemessungen das MFIA angeschafft wurde.

Um trotzdem bereits Lehren aus den gewonnenen Messergebnissen ziehen zu können, wurden diese – wie in Abb. 5.3 dargestellt – korrigiert. Hierzu wurden zunächst die Stellen, an welchen ein Sprung stattfindet, durch einen Schwellwert (*engl.: threshold*) erkannt. Wenn der auf einen bestimmten Messwert folgende Wert mehr als 40 % über dem Vorherigen liegt, wurde dieser als Sprung in den Messdaten markiert. Der korrigierte Wert nach einem Sprung konnte durch eine Extrapolation mittels eines linearen Fits über die letzten 5 Messwerte vor dem Sprung ermittelt werden. Alle darauffolgenden Messwerte wurden ebenfalls durch den Quotienten aus dem korrigierten und dem Originalmesswert verschoben. Da die Messergebnisse grundsätzlich auf ihren Leitfähigkeitswert bei $f = 10$ Hz normiert wurden, ist eine Analyse auch dieser Datenpunkte legitim, die Korrektheit der gemessenen Absolutwerte kann jedoch aufgrund der fehlenden Kalibrierung nicht angenommen werden.

Abbildung 5.4: Die bereinigten Daten des LCR-Meters an einer Pt(C)-Probe mit $100 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ Bestrahlungsdosis. *Links:* Skalierung der Messdaten auf die Verlust-Peaks im Imaginärteil der Impedanz $-Z''$ sowie *rechts* die Anpassung des dispersiven Bereichs nach Gleichung 3.42.

Laut der Vorhersagen für granulare Metalle (vgl. Kapitel 3.5) sollten die Leitfähigkeitspektren zwei grundsätzliche Eigenschaften aufweisen. Zum einen soll nach einem Gleichstromplateau ein dispersiver Bereich folgen, welcher einem Potenzgesetz mit Exponent $n \leq 1$ folgt (siehe Glg. 3.42). Zum anderen ist zu erwarten, dass sich die Spektren bei verschiedenen Temperaturen grundsätzlich nach Glg. 3.43 auf eine sogenannte *Master-Curve* skalieren lassen. In Abb. 5.4 sind diese beiden Eigenschaften getrennt für verschiedene Temperaturen zwischen 30 K und 280 K untersucht worden. *Links* wurden hierzu die bereits auf ihre Leitfähigkeit bei $f = 10 \text{ Hz}$ normierten Daten im Anschluss auf der Frequenzachse auf die Maximumsfrequenz des Verlustpeaks im Imaginärteil der Impedanz $-Z''$ normiert. Deutlich wird hier, dass alle Spektren grundsätzlich einem sehr ähnlichen Verhalten folgen, jedoch mit zunehmender Temperatur ein weiterer Effekt an Relevanz gewinnt, welcher zu einer kurzzeitigen Abnahme der Leitfähigkeit führt. Deutlicher wird noch auf der rechten Seite von Abb. 5.4 ohne die Reskalierung der Frequenzachse, dass es sich hierbei um einen Effekt handelt, welcher bei Frequenzen oberhalb von 100 kHz auftritt. Da es sich um eine Verringerung der Leitfähigkeit also eine frequenzabhängige Erhöhung der Impedanz handelt, liegt die Annahme nahe, dass ein induktiver Beitrag des Aufbaus der Grund für diesen Effekt ist. Wie sich jedoch später anhand von Simulationen von Ersatzschaltkreisen zeigen wird, können auch kapazitive Effekte der Zuleitungen einen solchen Einfluss haben. Zudem liegen auch die Exponenten des in dieser doppel-logarithmischen Darstellung linearen Verlaufs des Potenzgesetzes deutlich über $n = 1$, worauf bei späteren Messungen – speziell im Bezug auf die

Anwendbarkeit der Theorien auf das vorliegende Material – noch näher eingegangen werden soll.

Erkenntnisse, die aus diesen Messungen entwickelt wurden, waren neben den offensichtlichen Problemen des LCR-Meters, welche nur durch ein neues Messgerät behoben werden konnten, auch Effekte des Aufbaus. Da zunächst Ungewissheit bestand, ob das Schreiben der Deponate über die Elektroden hinweg sinnvoll ist, wurde im Folgenden zunächst auf bestehende und dann explizit für diesen Zweck entwickelte Elektrodendesigns zurückgegriffen. Im nächsten Abschnitt sollen die bereits hier auftretenden parasitären Effekte des Aufbaus näher untersucht werden.

5.3 Leitfähigkeitsmessungen an Hall-Strukturen

Da die zuvor beschriebene Verwendung bestehender UV-Strukturen mit 24 spitz zulaufenden Elektroden Messartefakte in Form einer Überhöhung der Impedanz vor dem für granulare Materialien erwarteten Abfall gezeigt hat, sollte nun zunächst auf eine Elektrodenstruktur umgestiegen werden, in welcher das Deponat in einer echten Vierpol-Messung untersucht werden kann. Hierzu eignen sich beispielsweise bestehende sechs-polige Strukturen, welche neben einer reinen Widerstandsmessung auch die Messung von Querspannungen wie dem Hall-Effekt ermöglichen. Dieses deshalb als Hall-Struktur bezeichnete Elektrodenlayout ist in Abb. 5.5 dargestellt. Da inzwischen das defekte LCR-Meter durch das MFIA ersetzt wurde, ist aufgrund der anderen Messmethodik (vgl. Kap. 4.3.2) kein Kurzschluss der Schilde nahe der Probe mehr vorgesehen. Auf dem Substrat entstehen so vier äquivalente Messpositionen, in welchen das in einer Doppelkreuz-Version geschriebene Deponat, wie in Abb. 5.5 *rechts* gezeigt, positioniert wird. Dabei hat der Strompfad von H_{CUR} nach L_{CUR} eine Länge von $20\text{ }\mu\text{m}$, die Spannungssonden eine Gesamtlänge $15\text{ }\mu\text{m}$, sodass die Probe selbst effektiv $6\text{ }\mu\text{m}$ lang ist. Das gesamte Deponat wurde jeweils mit einer Breite von $1\text{ }\mu\text{m}$ unter Verwendung der in Tab. 4.1 aufgelisteten Schreibparameter geschrieben. Dabei wurde für eine gleichmäßige Dosis über das gesamte Deponat hinweg ein Polygon erzeugt, welches von links nach rechts im Bild abgescannt wurde. Dies hat zur Folge, dass die Spannungssonden etwas schmaler wurden, jedoch ein co-Deponat zwischen den Sonden selbst auf ein Minimum reduziert werden konnte.

Trotz dieser nun echt vierpoligen Messmethodik traten vergleichbare Effekte, wie die zuvor beschriebenen, erneut auf. Da eine Kompensation, wie sie in Kapitel 4.3.5 beschrieben wird, auf dieser Elektrodenstruktur nicht ohne Weiteres verwirklicht werden konnte, sollte an dieser Stelle auf ein anderes Standardverfahren der dielek-

Abbildung 5.5: UV-Elektrodenstrukturen mit vier verschiedenen Sechs-Pol Hall-Strukturen. Dargestellt sind die Kontaktierung des Substrats auf dem Probenhalter (*links*), eine Übersichtsaufnahme der Elektrodenstruktur im REM (*Mitte*) sowie ein FEIBID-Deponat zwischen den gekennzeichneten Elektroden (*rechts*).

trischen Analytik zurückgegriffen werden. Mit dem Modellieren mittels Ersatzschaltbildern für beispielsweise dielektrische Proben selbst, kann häufig ein grundlegendes Verständnis für Prozesse innerhalb der untersuchten Probe gewonnen werden. Umgekehrt können diese Ersatzschaltungen auch auf das gesamte Messnetzwerk ausgeweitet werden, um ein Verständnis für die Einflüsse verschiedener Eigenschaften der Zuleitungen zu gewinnen. Veal *et al.* [57] geben hier sehr detaillierte Ansätze zu verschiedenen Artefakten in Impedanzmessungen und ihren Ursprüngen in unterschiedlichen Messaufbauten.

Grundsätzlich kann ein solches Netzwerk aus Spulen, Kondensatoren und Widerständen aufgebaut sein, weswegen für einen Überblick der erwartbaren Werte die Eigenschaften der Messkabel von Interesse sein können. Die im Kryostat verbauten 2 m Koaxial-Edelstahlkabel (*Lakeshore Ultra miniature coaxial cable Type SS*) haben beispielsweise laut Hersteller [86] eine Kapazität $C_{f=5\text{ kHz}} = 173,9\text{ pF m}^{-1}$ und einen Widerstand $R_{T=293\text{ K}} = 23,62\text{ }\Omega\text{ m}^{-1}$. Der Induktivitätsbelag eines solchen Kabels kann mit wenigen 100 nH m^{-1} abgeschätzt werden [87]. Zusätzlich können Materialübergänge, wie beispielsweise Löt- und Bondverbindungen parasitäre, kapazitive Elemente darstellen, wenn die Materialien oder die Qualität der Verbindung eine ideale Leitung nicht zulassen.

Zunächst bedeutet dies also, dass im Rahmen der Analyse des Netzwerks verschiedene Möglichkeiten der Schaltung simuliert werden und dabei nur auf physikalisch plausible sowie möglichst einfache Schaltbilder zurückgegriffen wird. Abbildung 5.6 zeigt ein solches Ersatzschaltbild, welches die beobachteten Phänomene beschreiben kann und dabei, abgesehen von der Beschreibung des Deponats selbst, ledig-

Abbildung 5.6: Darstellung des Ersatzschaltbildes, welches für die Analyse der Leitfähigkeitsdaten bei Messungen mit den Hall-Strukturen an Pt(C)-Deponaten verwendet wird. Berücksichtigt werden jeweils Kapazitäten C_1 bis C_4 zwischen den Zuleitungen sowie durch Parallelschaltungen G_X aus identischen Widerständen R_X und Kapazitäten C_X repräsentierte Teile eines Deponats.

lich kapazitive Beiträge zwischen den Zuleitungen benötigt [57]. Das Deponat wird hier stark vereinfacht als Parallelschaltung eines Widerstandes, welcher sich nach dem *d.c.*-Widerstand der Probe richtet, sowie einer Kapazität, welche die Kopplung der Kristallite im granularen Metall beschreiben soll, dargestellt. Dabei werden die Pt(C)-Zuleitungen in der Doppelkreuzstruktur selbst auch als solche Parallelschaltungen modelliert, jedoch für alle Deponatteile zunächst die gleichen Eigenschaften festgelegt.

Auf den in Abb. 5.5 dargestellten Hall-Strukturen wurden sieben zunächst identische Proben geschrieben und im Anschluss mit Dosen zwischen $1 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ und $300 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ im Elektronenmikroskop bestrahlt. Für die Darstellung der gewonnenen Erkenntnisse können hier beispielhaft die auf dem Chip 39 untersuchten Depo-nate 1 und 3 dienen, welche respektive mit $5 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ und $300 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ bestrahlt wurden. Die in Abb. 5.7 *links* gezeigte Probe 39.1 zeichnet sich dabei durch einen einfachen, frequenzabhängigen Abfall im Realteil der Impedanz Z' und den erwarteten Verlustpeak im Imaginärteil Z'' beim Übergang aus. Dahingegen weist das Impedanzspektrum von Probe 39.3 eine zusätzliche Überhöhung vor dem, sowie eine übermäßige und ins negative laufende Verringerung von Z' am Übergang auf. Die

Abbildung 5.7: Messungen an zwei unterschiedlich bestrahlten Platindeponaten auf Hall-Strukturen. Die Proben wurden jeweils mit $5 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ (*links* - Chip 39 Dep. 1) und $300 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ (*rechts* - Chip 39 Dep. 3) bestrahlt und bei 300 K im Kryostat auf ihre frequenzabhängige Leitfähigkeit hin untersucht. Die Daten konnten dabei unter Verwendung der in Tab. 5.1 angegebenen Parameter mit dem Netzwerk aus Abb. 5.6 beschrieben werden.

in schwarz gezeigten Fits der komplexen Daten mithilfe einer Knotenpotentialrechnung unter Verwendung des in Abb. 5.6 dargestellten Ersatzschaltbildes, können die Messungen sehr gut beschreiben. Dabei wurden zunächst passende Startwerte für die Optimierung der Parameter anhand von Probe 39.1 gesucht und im Anschluss die Kapazitäten C_1 bis C_4 in engen Grenzen um diese Startparameter für beide Proben gleich gehalten. Es ergibt sich also, dass lediglich eine Variation der probeninternen Parameter R_X und C_X , die Beschreibung der für verschiedene Bestrahlungsdosen gewonnenen Messergebnisse ermöglicht.

Die für die Darstellung verwendeten Werte sind in Tab. 5.1 aufgelistet, welche allesamt in physikalisch erwartbaren Grenzen liegen. Auffällig ist hier, dass die symmetrisch zwischen den Spannungs- und Stromsonden verorteten Kapazitäten C_2 und C_4 sehr unterschiedliche Werte annehmen. Dies kann beispielsweise auf unterschiedliche Längen und Führungen der Bonddrähte und Elektroden auf dem Chip zurückzuführen sein (vgl. Abb. 5.5). Umgekehrt nehmen die Kapazitäten zwischen den Stromzuleitungen C_1 und den Spannungszuleitungen C_3 selbst den gleichen Wert an. Dies weist darauf hin, dass diese Kapazitäten, da die Stromzuleitungen im Gegensatz zu den Spannungssonden auf dem Substrat nicht unmittelbar benachbart sind, nicht direkt von der kapazitiven Kopplung beider Elektroden herrühren. Für beide Kapazitäten identisch liegen hier die ungenutzten Elektroden der Hall-Struktur, welche über das Deponat bewusst mit der Struktur verbunden sind. Hierdurch ergibt sich im System eine weitere Kapazität, welche parallel zur Probe geschaltet

Parameter	Chip 39 Dep. 1	Chip 39 Dep. 3
Dosis	5,0 nC μm^{-2}	300,0 nC μm^{-2}
R_X	1,12 M Ω	6,23 k Ω
C_X	494,73 pF	0,90 pF
C_1	31,16 pF	35,75 pF
C_2	205,34 pF	203,9 pF
C_3	31,16 pF	35,75 pF
C_4	0,13 pF	0,13 pF

Tabelle 5.1: Die Parameter aus Abb. 5.6 wurden mithilfe einer Knotenpotentialanalyse an die komplexen Daten für zwei verschieden bestrahlte Pt(C)-FEBID-Deponate angepasst. Die hier angegebenen Werte wurden verwendet um die in Abb. 5.7 gezeigten Kurven zu simulieren.

ist. Umgekehrt kann jedoch verhindert werden, dass diese Elektroden auf einem unbekannten, nicht zu beeinflussenden Potential liegen und so die Messung stören. Möchte man einen solchen Einfluss verhindern, muss ein anderes Elektrodendesign verwendet werden.

Es kann also an dieser Stelle festgehalten werden, dass Effekte, welche zunächst induktiver Natur scheinen, wie die beobachtete Überhöhung des Realteils Z' vor dem erwarteten Abfall, durchaus auch durch im Messaufbau verortete Kapazitäten hervorgerufen werden können. Der Einfluss solcher Kapazitäten kann beispielsweise durch zusätzliche Schilde im Elektrodendesign verringert werden. Auch wenn bei den hier verwendeten relativ niedrigen Frequenzen dieser Effekt nicht maßgeblich sein kann, sind die Elektroden dabei idealerweise, vor allem für die jeweiligen Strom- und Spannungspfade, gleich lang zu halten, um durch Signallaufzeiten bedingte Phasenunterschiede zu vermeiden. Beides kann nur in einem explizit für diesen Zweck entwickelten Elektrodenlayout umgesetzt werden, welches im Folgenden verwendet wird.

5.4 Leitfähigkeitsmessungen an MFIA-DUT-Strukturen

Nach diesen Erkenntnissen wurde nun das zuvor im Kapitel 4.3.3 beschriebene Chipdesign in Form einer dedizierten Lithographiemaske entwickelt. Zuvor durchgeführte Experimente zur Herstellung der gewünschten Elektrodenstruktur mithilfe der Elektronenstrahlolithographie sind, wie später noch einmal genauer beschrieben, an Haftungsproblemen der Goldstrukturen auf den Al_2O_3 -Substraten gescheitert. Beim Neudesign wurde in Zusammenarbeit mit *Zurich Instruments* darauf geachtet, die

Abbildung 5.8: Darstellung einer MFIA-DUT-Probe und Ergebnis einer Impedanzmessung. *Links:* REM-Aufnahme eines Pt(C)-Deponats zwischen den Elektroden einer UV-Struktur, welche äquivalent zu Abb. 4.7 kontaktiert wurde. *Rechts:* Auf den Wert bei 10 Hz normierte Messungen des Realteils der Impedanz an Chip 46 Dep. 2 auf dieser Struktur.

Strom- und Spannungspfade paarweise gleich lang und symmetrisch zu halten sowie durch zusätzliche, die eigentlichen Messpfade umfassende Elektroden auf dem Substrat, die Schilde der verwendeten Koaxialleiter möglichst nah an die eigentliche Probe heranzuführen. Dabei sollte in einer echten vierpoligen Messung mit dem als MFIA-DUT bezeichneten Elektrodenlayout gearbeitet werden. Auf dem in Abb. 4.7 dargestellten Messaufbau bedeutet dies zunächst noch eine Trennung der L_{CUR} - und L_{POT} - sowie der H_{CUR} - und H_{POT} -Elektroden und ein Deponat, wie es in Abb. 5.8 *links* gezeigt ist.

Hierzu wurde erneut mit den in Tab. 4.1 festgehaltenen Parametern nanogranuläres Platin deponiert. Dabei hatte der Strompfad eine Länge von $17\mu m$ und die Spannungssonden eine Länge von jeweils $8\mu m$, sodass sich eine effektive Probenlänge von $6\mu m$ ergab. Die gesamte Struktur wurde bei einer Elektrodenbreite von $1\mu m$ erneut zu einem Polygon zusammengefügt und von links nach rechts abgescannt, um eine gleichmäßige Strahldosis zu gewährleisten.

Wie die in Abb. 5.8 *rechts* dargestellten Messergebnisse an der mit $100\text{ nC } \mu m^{-2}$ bestrahlten Probe 46.2 zeigen, löst auch diese neue Struktur nicht die zuvor beobachteten Probleme im Realteil der Impedanz. Im Gegenteil sind diese sogar für die gezeigte Messung noch ausgeprägter als zuvor. Auch eine Eliminierung dieser Effekte durch eine geeignete Kompensation mit dafür vorgesehenen Short- und Open-Strukturen, welche mittels UV-Lithographie hergestellt werden konnten (vgl. Abb. 4.8) und die Hinzunahme einer Load-Kompensation mithilfe der durch Ionenstrahlätzen hergestellten Probe (vgl. Abb. 4.3) hat diese Effekte nicht geeignet

unterdrücken können. Zum gewünschten Ergebnis hat letztendlich nur die Verwendung der MFIA-Open-Struktur als eigentliche Messstruktur führen können, da hier die Kapazitäten zwischen den Sonden selbst durch den paarweisen Kurzschluss der Zuleitungen reduziert werden können. Auf die an dieser Struktur gewonnen Messergebnisse soll im Folgenden im Detail eingegangen werden.

5.5 Leitfähigkeitsmessungen an MFIA-Open-Strukturen

Aus den zuvor genannten Gründen kam nun also der in Kapitel 4.3.3 im Detail beschriebene Messaufbau zum Einsatz. Ein grundsätzlicher Unterschied zu den vorherigen Messungen auf Basis der MFIA-DUT-Elektrodenstruktur ist das jeweilige Kurzschließen der Kontakte H_{CUR} und H_{POT} sowie L_{CUR} und L_{POT} . Da die Zuleitungselektroden so jeweils paarweise auf dem gleichen Potential liegen, können kapazitive Beiträge zwischen diesen Elektroden deutlich verringert werden. Durch die nun nur noch zwei-polige Kontaktierung der Proben konnten deren Abmessungen auf $8\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ reduziert werden und – wie in Abb. 4.7 gezeigt – lediglich auf ein Rechteck beschränkt bleiben. Wie zuvor wurden die Schreibparameter nach den in Tab. 4.1 angegebenen Werten gewählt. Auf diesem Weg wurden sieben zunächst identische Proben A-G geschrieben und, wie in Tab. 5.2 aufgelistet, mit Elektronenstrahldosen zwischen $0,98\text{ nC }\mu\text{m}^{-2}$ und $98,18\text{ nC }\mu\text{m}^{-2}$ bestrahlt. Die im Folgenden diskutierten Ergebnisse wurden ebenfalls in [88] veröffentlicht.

Die für den *d.c.*-Fall gemessenen Leitfähigkeiten dieser Proben sind in Abb. 5.9 in zwei verschiedenen Auftragungen gezeigt. Auf der linken Seite sind dabei zunächst die temperaturabhängigen Daten auf den Messwert bei 280 K normiert, sodass die Verläufe der einzelnen Kurven verglichen werden können. Die schwarzen durchgezogenen Linien zeigen jeweils den Bereich, welcher durch korreliertes Variable Range Hopping beschrieben werden kann und dessen Grenze zu hohen Temperaturen hin durch eine vertikale Linie gekennzeichnet ist. Während die Proben A-C das cVRH über den gesamten Temperaturbereich aufweisen, ist der Gültigkeitsbereich für Probe D bereits deutlich beschränkt und liegt für Probe G unterhalb von 20 K. Diese Grenzen wurden anhand der linearisierten Darstellung auf der rechten Seite von Abb. 5.9 nach Augenmaß gewählt. Obwohl zunächst automatisierte Erfassungsmethoden beispielsweise über die Ableitung der Leitfähigkeitsdaten oder aber die Güte eines linearen Fits Anwendung fanden, hat sich eine händische Abschätzung des Gültigkeitsbereichs als zuverlässiger erwiesen. Deutlich erkennbar ist in dieser Darstellung die Abweichung vom linearen Verhalten oberhalb der erneut durch vertikale

Abbildung 5.9: Messungen der Gleichstromleitfähigkeit der Proben A-G, welche im MFIA-Open-Elektrodenlayout untersucht wurden. *Links:* Leitfähigkeit normiert auf σ_{dc} bei $T = 280\text{ K}$ sowie *rechts* die Leitfähigkeit in einer Arrhenius-artigen Darstellung nach dem korrelierten Variable Range Hopping ($\log \sigma_{dc}$ gegen $T^{-1/2}$). Die vertikalen Linien markieren dabei jeweils den abgeschätzten Gültigkeitsbereich des cVRH. Die Fits wurden mit Glg. 2.15 unter Verwendung der in Tabelle 5.2 angegebenen Parameter durchgeführt [88].

Linien gekennzeichneten Temperaturen. Die Grundlage für die Fits hat dabei stets Glg. 2.15 geboten, wobei die für die jeweiligen Anpassungen verwendeten Parameter in Tabelle 5.2 angegeben sind.

Beispielhaft ist nun das Wechselstromverhalten anhand der beiden Proben mit den extremalen Bestrahlungsdosen A und G in Abb. 5.10 gezeigt. Wie erwartet beobachtet man hier nach einem Gleichstromplateau für niedrige Frequenzen einen dispersiven Bereich. Die Frequenz ab welcher die Dispersion einsetzt ist selbst temperaturabhängig und unterscheidet sich zudem für die beiden betrachteten Proben stark. Dies lässt auf eine zusätzliche Abhängigkeit von der Bestrahlungsdosis der nanogranularen Proben und damit der Kopplungsstärke der darin befindlichen Kristallite schließen. Eine erhöhte Kopplungsstärke bewirkt dabei eine Verschiebung der Grenzfrequenz zu höheren Frequenzwerten, welche im Fall von Probe G bei hohen Temperaturen nicht mehr im durch das Experiment erreichbaren Messbereich liegen.

Wie bereits in Kapitel 3.5 beschrieben, kann die Identifikation der Grenzfrequenz ω^* , bei welcher das universelle Leitfähigkeitsverhalten beginnt, auf unterschiedliche Arten vorgenommen werden. Bakkali *et al.* [13] verwenden hierzu die Position des Maximums im negativen Imaginärteil der Impedanz $-Z''$. Beispielhaft sind in Abb. 5.11 *links* die Impedanzspektren der Probe A für Temperaturen zwischen 2 K und 299 K gegeben. Verwendet man das Wertepaar aus Impedanz und Frequenz am

Abbildung 5.10: Impedanzspektren für die beiden Proben A & G mit extremalen Bestrahlungsdosen. Dabei wurde bei jeweils 32 Temperaturen zwischen 2 K und 299 K die Impedanz zwischen 10 Hz und 5 MHz gemessen, hier jedoch aufgrund von Artefakten nur Messungen bis 500 kHz gezeigt.

Tabelle 5.2: Übersicht der auf der MFIA-Open-Elektrodenstruktur vermessenen Deponate. Die angegebenen Fit-Resultate entsprechen dabei den in Abb. 5.9 und 5.11 angepassten Daten.

Probe	Dosis d (nC μm^{-2})	cVRH - Fit nach Glg. 2.15 σ_0 ($\Omega^{-1} \text{m}^{-1}$)	T_0 (K)	$\omega_{\max}$ - Fit nach Glg. 5.1 ω_0 (s^{-1})	T'_0 (K)
A	0,98	$9,49 \times 10^3$	$1,45 \times 10^4$	$2,38 \times 10^8$	$1,47 \times 10^4$
B	2,95	$1,23 \times 10^4$	$1,19 \times 10^4$	$2,53 \times 10^8$	$1,16 \times 10^4$
C	4,91	$5,77 \times 10^3$	$1,37 \times 10^4$	$4,01 \times 10^8$	$1,35 \times 10^4$
D	9,82	$2,14 \times 10^4$	$9,25 \times 10^3$	$5,69 \times 10^8$	$8,36 \times 10^3$
E	29,46	$5,75 \times 10^4$	$4,17 \times 10^3$	$1,13 \times 10^9$	$4,29 \times 10^3$
F	49,09	$8,40 \times 10^4$	$2,66 \times 10^3$	$2,81 \times 10^9$	$2,92 \times 10^3$
G	98,19	$7,63 \times 10^4$	$2,10 \times 10^3$	$1,20 \times 10^9$	$1,75 \times 10^3$

Maximum der einzelnen Kurven zur Normierung der jeweiligen Achsen, so lassen sich – wie im Einsatz gezeigt, ähnlich zu Glg. 3.43 – die einzelnen Spektren auf eine *Master-Curve* abbilden.

Auf der rechten Seite von Abb. 5.11 ist die Detektion der Maxima für alle Proben A-G durchgeführt worden und die Maximumspositionen äquivalent zum cVRH in einer $\log \omega_{\max}$ gegen $T^{-1/2}$ -Auftragung gegeben. Hierbei wurde darauf geachtet, dass nur solche Maxima aufgenommen werden, welche eindeutig bestimmt werden konnten und sich in ihrer Position von den vorherigen Frequenzwerten unterscheiden. Bereits in Abb. 5.11 *links* ist bei den tiefsten Temperaturen zu sehen, dass das Maximum selbst nicht mehr im experimentell erreichbaren Messbereich liegt. Zudem ist bei den Proben mit höherer Bestrahlungsdosis (D-G) auffällig, dass sich

Abbildung 5.11: Analyse der Maxima in $-Z''$, welche als Verlustpeaks bezeichnet werden können. *Links:* Doppel-logarithmische Darstellung des negativen Realteils für Probe A mit einer deutlich erkennbaren Temperaturabhängigkeit des Maximums. Im Einsatz wird hier das Skalierungsverhalten der Spektren bei Normierung auf den Maximumswert für jeweils die Frequenz und die Impedanz verdeutlicht. *Rechts:* Auftragung der messbaren Peak-Frequenzen für die Proben A-G. Die linearen Fits ergeben nach Gleichung 5.1 die in Tabelle 5.2 angegebenen Parameter [88].

die Position des Maximums ab einer bestimmten Temperatur nicht mehr signifikant ändert. Auch dieses Stagnieren der Extrema ist in Abb. 5.11 nicht aufgenommen, sondern nur der Temperaturbereich verwendet worden, welcher eine Veränderung der Frequenzen aufweist. Die Geraden entsprechen dabei Fits nach Glg. 5.1. Die Grenzfrequenzen für das Einsetzen eines dispersiven Verhaltens in der Leitfähigkeit der nanogranularen FEBID-Deponate folgen also einem gestreckt exponentiellen Temperaturverlauf

$$\omega^* = \omega_0 \exp \left(-\sqrt{T'_0/T} \right), \quad (5.1)$$

wie er auch in der Gleichstromleitfähigkeit nach Glg. 2.15 im cVRH zu erwarten ist. Dies ist in direkter Übereinstimmung mit den Vorhersagen der Barton-Nakajima-Namikawa-Relation nach Glg. 3.45.

Die Frequenz ω_0 entspricht hierbei einer Anlauffrequenz, mit welcher die durch $k_B T'_0$ beschriebene Energiebarriere des Prozesses getestet wird. Die Elektronen im granularen Metall erfahren dabei, wie bereits erwähnt, deutlich unterschiedliche Leitfähigkeiten, je nachdem, ob ihre Bewegung zwischen den Kristalliten stattfindet, oder auf diese beschränkt bleibt. Da es sich bei den Körnern mit Platin um ein sehr gut leitendes Metall handelt, sind die mittleren freien Weglängen der Elektronen deutlich größer als die von Sachser sowie Plank *et al.* ermittelten Korngrößen von durchschnittlich 1,8 nm bis 3,2 nm [7, 65]. Die Leitfähigkeit der Elektronen im Kristallit wird also durch Stöße mit den Korngrenzen dominiert. Bei einer

Geschwindigkeit der Elektronen im Leitungsband im Bereich von 10^6 m s^{-1} [21, S. 271] ist also mit einer Frequenz von $3 \times 10^{14} \text{ Hz}$ mit Stößen der Elektronen mit den Korngrenzen zu rechnen. Dieser Frequenzwert bietet zunächst eine Obergrenze für die Anlauffrequenz, wird jedoch aufgrund der Stärke der Tunnelbarriere, also der Kopplungsstärke der Kristallite, deutlich herabgesetzt sein. Zudem verhalten sich, wie zuvor beschrieben, moderat bestrahlte, granulare FEBID-Deponate nach dem korrelierten Variable Range Hopping, es finden also bevorzugt konsekutive Sprünge über mehrere Kristallite statt. Aus diesen beiden Gründen wird die real beobachtete Anlauffrequenz gegenüber der angegebenen Obergrenze stark reduziert sein. Dies ist in Übereinstimmung mit den in Tab. 5.2 angegebenen Ergebnissen der linearen Anpassung der Daten aus Abb. 5.11.

Auffällig sind beim Vergleich der aus den *d.c.*- und *a.c.*-Daten ermittelten Aktivierungstemperaturen T_0 und T'_0 die sehr ähnlichen Absolutwerte. Bei Betrachtung der Proportionalität ($\sigma' \propto \omega^*$) ist nach der BNN-Relation (vgl. Glg. 3.45) eine solche Korrelation zu erwarten. Zusätzlich kann sie mit einem einfachen Bild plausibilisiert werden. Bei einer Beschreibung eines granularen Metalls über konkurrierende kapazitive und resistive Pfade, kann als sehr einfaches Ersatzschaltbild eine Parallelschaltung eines Widerstands R mit einem Kondensator C dienen. Eine solche Schaltung weist ein Maximum im Imaginärteil der Impedanz Z'' bei $1/RC$ auf. Nimmt man nun ein temperaturabhängiges Verhalten des Widerstands nach dem cVRH und eine im Vergleich dazu sehr schwache Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion ε_r der kapazitiven Anteile an, so ist auch auf diesem Weg die beobachtete Proportionalität der *d.c.*-Leitfähigkeit und der Übergangsfrequenz bei *a.c.*-Messungen plausibel.

Weiterhin können die Grenztemperaturen der Bereiche in welchen das cVRH sowie die Verschiebung der Maximalfrequenzen in Z'' auftreten miteinander verglichen werden. In Abb. 5.12 *links* sind diese Temperaturen jeweils für die Obergrenze des cVRH (T_{dc}^*) sowie für die Untergrenze ($T_{ac,1}^*$) und die Obergrenze ($T_{ac,2}^*$) im Wechselstromfall gegen die für die Bestrahlung der Probe verwendete Dosis aufgetragen. Auch hier folgen die *d.c.*-Messung und die für den *a.c.*-Fall ermittelten Temperaturen einem sehr ähnlichen Verlauf. Die Untergrenze im *a.c.*-Regime entspricht hier nur der Temperatur, ab welcher das Maximum nicht mehr im messbaren Frequenzbereich liegt, wohingegen die Obergrenze durch das zuvor erwähnte Stagnieren der Verschiebung eine physikalisch relevante Grenze darstellt.

Zwar sind, wie von Dyre und Schröder [39] ausgeführt, Beschreibungen wie sie in Kapitel 3.5 zusammengefasst wurden, vermutlich auch gegenüber einer Einführung

Abbildung 5.12: *Links:* Darstellung der Grenztemperaturen einerseits für das als cVRH beschreibbare Verhalten der Gleichstromleitfähigkeit T_{dc}^* sowie andererseits für die Maximumposition innerhalb des messbaren Frequenzbereichs $T_{ac,1}^*$ und $T_{ac,2}^*$ (vgl. Abb. 5.11 *rechts*). *Rechts:* Normierte Leitfähigkeitsspektren σ' für Probe A ($d = 0,98 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$), wobei hier nun Daten bis 2 MHz, jedoch aufgrund des hohen Rauschlevels nur für Temperaturen oberhalb von 60 K gezeigt sind. Die durchgezogenen Linien entsprechen dabei Fits nach dem universellen Leitfähigkeitsverhalten aus Glg. 3.42. Im Einsatz wird außerdem ein Skalierungsverhalten verdeutlicht, abweichend wird hierbei nun ein Schwellwert zur Bestimmung der Normierungsfrequenz verwendet.

von Korrelationen zwischen den Elektronen robust, sie sind aktuell jedoch noch nicht Teil einer theoretischen Beurteilung der Leitfähigkeitsmechanismen in granularen Metallen. Messungen wie diese zeigen allerdings, dass es klare Zusammenhänge zwischen dem Gleich- und Wechselstromfall gibt, welche eine getrennte Betrachtung nicht rechtfertigen können. Speziell auch der Übergang zwischen verschiedenen Transportregimen, wie sie in Kapitel 2 eingeführt wurden, muss – wie die Korrelation der Grenzfrequenzen mit der Gleichstromleitfähigkeit zeigt – Teil einer solchen Beschreibung sein.

Für den Imaginärteil der Impedanz konnte gezeigt werden, dass für die Wahl der Frequenz, welche sich zum Normieren der Kurven auf eine *Master-Curve* eignet, $\omega_{\max}$ verwendet werden kann. Eine solche Reskalierung ist jedoch für den Realteil der Leitfähigkeit, wie in Glg. 3.43 beschrieben, nicht die richtige Wahl. In diesem Fall kann vielmehr ein Schwellwert für den Leitfähigkeitsanstieg verwendet werden, um die Frequenz festzulegen, auf welche die einzelnen Kurven normiert werden sollen. Diese reskalierten Kurven sind im Einsatz von Abb. 5.12 *rechts* gezeigt. Sie folgen bis zu Temperaturen von 60 K näherungsweise einer Kurve. Messungen bei darunterliegenden Temperaturen weisen zu viel Rauschen auf, um ω^* korrekt identifizieren zu können.

Abbildung 5.13: Beschreibung der Messungen mit MFIA-Open-Struktur über ein Ersatzschaltbild für ausgewählte Temperaturen. Dargestellt ist *links* der Realteil der Impedanz an Probe A bei verschiedenen Temperaturen mit Modell-Fit nach dem *rechts* dargestellten Ersatzschaltbild. Für dieses kann, wie darunter aufgeführt, ein analytischer Ausdruck direkt angegeben werden.

Diese über einen Schwellwert ermittelten Grenzen wurden zusätzlich verwendet, um das universelle Leitfähigkeitsverhalten nach Glg. 3.42 zu überprüfen. Zwar folgen die Verläufe oberhalb der Grenzen, wie durch die linearen Fits in Abb. 5.12 *rechts* gezeigt, annähernd einem solchen Potenzgesetz, es weisen jedoch alle Verläufe eine Steigung $n > 2$ auf, was nicht mit den Vorhersagen von Jonscher [1] eines Exponenten $n \leq 1$ übereinstimmt. Die zuvor im Kapitel 3.5 aufgeführten Möglichkeiten der Beschreibung der Leitfähigkeit ungeordneter Materialien eignen sich aus diesem Grund nicht für die Erklärung der gemessenen Spektren.

Umgekehrt können äquivalente Schaltbilder wie in Abb. 3.7 zu Rate gezogen werden, um ein besseres Verständnis für die Proben zu gewinnen. Sehr gut reproduzieren lassen sich die Messdaten bereits mit dem in Abb. 5.13 *rechts* gezeigten, sehr vereinfachten Schaltbild. Hierbei fließen ein kapazitiver Beitrag der Kristallite C_K sowie zwei Widerstandsbeiträge R_{dc} und R_∞ für tiefe und hohe Frequenzen in die Modellbildung ein, sodass sich für die Impedanz der in Abb. 5.13 *rechts* gegebene Ausdruck ergibt. Exemplarisch ist die Anpassung der Messdaten für Probe A *links* davon für ausgewählte Temperaturen gegeben. Für einen Großteil der gemessenen Kurven kann das verwendete Modell die Daten sehr gut beschreiben, wohingegen für einige Kurven – wie im Fall der hier gezeigten hellblauen Kurve bei 100 K – starke Abweichungen bei mittleren Frequenzen auftreten. Für diese Abweichungen in Form eines deutlich verstärkten Abfalls der Impedanz gibt es zunächst keine Erklärung. Möglicherweise besteht hierbei ein Zusammenhang zu bereits in früheren Untersuchungen festgestellten, spontan auftretenden Spannungen an Platin-Deponaten (vgl.

Abbildung 5.14: Temperaturabhängige Darstellung der aus der Beschreibung der Messdaten an Probe A gewonnenen Parameter mit dem in Abb. 5.13 gezeigten Modell für Temperaturen oberhalb von 70 K.

dazu [89]). Dies muss jedoch Teil einer weitergehenden, detaillierten Untersuchung sein. Speziell Fragen nach der Reproduzierbarkeit dieses Effekts sowie einer Systematik in dessen Auftreten können auf Grundlage der aktuellen Daten nicht beantwortet werden.

In Abb. 5.14 sind die für die Beschreibung der Daten mithilfe des gegebenen Ersatzschaltbilds verwendeten Fit-Parameter gegen die Temperatur aufgetragen. Die Auswahl ist dabei auf Temperaturen oberhalb von 70 K im Fall der Probe A beschränkt. Für R_{dc} wurde hierbei eine Darstellung der Form $\log R_{dc}$ vs. $T^{-1/2}$ gewählt, um zu verdeutlichen, dass auch dieser, dem Gleichstromwiderstand entsprechende Parameter, wie zu erwarten, dem cVRH des Gleichstromfalles folgt. Auch kann festgehalten werden, dass – wie zuvor angenommen – der kapazitive Beitrag der Kristallite über C_K keine starke Temperaturabhängigkeit aufweist. Auffällig ist dahingegen der mit der Temperatur steigende Widerstand R_∞ , welcher um Größenordnungen kleiner ist als der dominierende Beitrag von R_{dc} . Dieses im Grunde metallische Verhalten kann Aufschluss darüber geben, welche mikroskopischen Widerstandsbeiträge diesem makroskopischen Widerstand entsprechen. In der Literatur [13, 39, 90] wird dahingehend häufig von einem sogenannten *backbone* gesprochen, also einem intrinsischen Leitfähigkeitsbeitrag, beispielsweise verursacht durch perkolierende, metallische Kristallite. In diesem Fall ist es denkbar, dass dieser Pfad nicht durch kapazitive Pfade bei hohen Frequenzen kurzgeschlossen werden kann und somit als Restwiderstand zurück bleibt. Umgekehrt wurde jedoch für die Pt(C)-FEBID-Deponate auch beobachtet, dass ein über mehrere lithographisch hergestellte Goldkontakte hinweg geschriebenes Deponat, bei der Auftragung des Widerstands über die Deponatlänge, einen nicht verschwindenden Widerstandsbeitrag bei Längen gegen Null aufweist. Ein solches Ergebnis lässt vermuten, dass ein konstanter Kontaktwiderstand zwischen dem granularen Metall und den metallischen Elektroden existiert, welcher

ebenfalls den beobachteten metallischen Temperaturverlauf aufweisen könnte. Auf Grundlage der aktuellen Daten ist jedoch auch hier keine klare Differenzierung erreichbar.

Wie kann also erklärt werden, dass die an Pt(C)-FEBID-Strukturen gewonnenen Impedanzdaten durch ein sehr einfaches Ersatzschaltbild gut beschrieben werden können, jedoch nicht dem aus der Literatur bekannten Potenzgesetz nach Jonscher (vgl. Glg. 3.42) folgen? Hierzu kann der aus der Maxwell-Gleichung gewonnene Ausdruck aus Glg. 3.7 zurate gezogen werden. Die hier angegebenen Leitfähigkeitsbeiträge

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \sigma(\omega) - i\omega\varepsilon_0\varepsilon_r(\omega) = \sigma_f(\omega) + \sigma_p(\omega) \quad (5.2)$$

können, wie oben dargestellt, mit einem Beitrag der freien Ladungsträger σ_f sowie der Polarisationsladungen σ_p identifiziert werden. Aus den Daten zu Probe A kann beispielsweise entnommen werden, dass $\mathcal{O}(\varepsilon_0\varepsilon_r(\omega)) = 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ gilt, sodass die Größenordnung des Polarisationsbeitrags mit $\mathcal{O}(\sigma_p) = \mathcal{O}(\omega)\mathcal{O}(10^{-11} \text{ S cm}^{-1})$ abgeschätzt werden kann. Umgekehrt liegt der Beitrag der freien Ladungsträger, welcher bei niedrigen Frequenzen identifiziert werden kann mit $\mathcal{O}(\sigma_f) = \mathcal{O}(0,1 \text{ S cm}^{-1})$, deutlich oberhalb dieses Werts und dominiert deshalb auch bis hin zu sehr hohen Frequenzen die Leitfähigkeit des Systems. Im Gegensatz dazu messen Bakkali *et al.* [13] an ihren Proben Leitfähigkeiten bei niedrigen Frequenzen im Bereich von $10^{-15} \text{ S cm}^{-1}$. In diesem Fall wird die Leitfähigkeit also auch bei leicht unterschiedlichen Einflüssen des dielektrischen Anteils der Probe bereits bei niedrigen Frequenzen vom Beitrag der Polarisationsladungen dominiert.

Die in Kapitel 3.5 beschriebenen Zusammenhänge beziehen sich genau auf diese Leitfähigkeitsmechanismen und sagen ein sub-lineares Verhalten im Potenzgesetz nach Jonscher voraus. Im Fall von Bakkali *et al.* setzt dieses Verhalten dann ein, wenn der Imaginärteil der Impedanz Z'' maximal wird und der Realteil stark abfällt. Das hier beobachtete supra-lineare Verhalten ($n \geq 2$) der Leitfähigkeit ist stattdessen in einem Frequenzbereich zu beobachten, in welchem der Realteil der Impedanz Z' im Wesentlichen konstant ist. Für die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten ist eine Betrachtung des frequenzabhängigen Verhaltens der freien Ladungsträger vonnöten. Mit Bezug auf die bisherigen Einsichten zum cVRH-Verhalten im Gleichstromfall ist auch im Wechselstromfall davon auszugehen, dass die Ladungsträger weiterhin korrelierte Sprünge zwischen den Kristalliten des granularen Metalls durchführen. Im durch Beloborodov eingeführten Phasendiagramm granularer Metalle (vgl. Abb. 2.1) liegen die hier untersuchten Proben also zwar noch im isolie-

renden Bereich, jedoch im Vergleich zu den Proben von Bakkali *et al.* deutlich näher am Metall-Isolator-Übergang bei g_c und können deswegen nicht mit Proben, welche durch ein universelles Leitfähigkeitsverhalten beschrieben werden können, verglichen werden.

Einen Schritt in die Richtung einer Beschreibung eines solchen Systems geht Elliot [91] in seinen Ausführungen, in welchen er kurz auf den Einfluss von Korrelationen zwischen den Elektronen auf die *a.c.*-Leitfähigkeit granularer Materialien eingeht. Er fasst dabei Arbeiten von Efros, Shklovskii und Pollak [92, 93] zusammen und beschreibt die Möglichkeit schwach supra-linearer Frequenzabhängigkeiten, welche in Zusammenhang mit der in Kapitel 2 angesprochenen Coulomb-Blockade vorhergesagt wurden. Im Fall der nanogranularen Pt(C)-Deponate wird jedoch diese Blockade explizit durch das von Beloborodov *et al.* [11, 12] beschriebene Unordnungspotential aufgehoben. Aus diesem Grund kann auch ein solcher Ansatz hier nicht zur Beschreibung des Verhaltens dienen. Übertragbar ist jedoch, dass Korrelationen zwischen den Elektronen einen Einfluss auf das erwartbare Leitfähigkeitsverhalten haben und somit in einer zukünftigen, korrekten Beschreibung der Leitfähigkeit solcher Materialien aufgenommen werden muss.

5.6 Diskussion

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen an Pt(C)-FEBID-Deponaten können in zwei Abschnitte unterteilt werden. Dies sind einerseits die Erkenntnisse, welche aus den verschiedenen vorgestellten Messaufbauten gewonnen werden konnten und sich darauf konzentriert haben, Messartefakte zu verstehen und durch eine Anpassung des Aufbaus nach Möglichkeit zu eliminieren. Andererseits konnte mit den in Abschnitt 5.5 zusammengefassten Messergebnissen zusätzliches Wissen zur Leitfähigkeit nanogranularer Metalle gewonnen werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass es eindeutige, den Vorhersagen der BNN-Relation folgende Zusammenhänge zwischen der *a.c.*- und *d.c.*-Leitfähigkeit solcher Materialien gibt. In diesem speziellen Fall bedeutet dies, dass sich die gestreckt exponentielle Temperaturabhängigkeit der *d.c.*-Leitfähigkeit nach dem cVRH in der temperaturabhängigen Verschiebung bestimmter Frequenzen in den *a.c.*-Daten wiederfinden lässt. Speziell sind auch die Regime, in welchen das cVRH sowie die Verschiebung der Grenzfrequenz in der Wechselstromleitfähigkeit auftreten, eng miteinander verbunden. Dies zeigt, dass eine getrennte Behandlung des Gleichstrom- und Wechselstromfalles nicht die Grundlage für eine umfassende theoretische Beschreibung der Leitfähigkeit na-

nogranularer Metalle sein kann.

Im weiteren Verlauf konnte gezeigt werden, dass auch temperaturunabhängige Skalierungsverhalten, wie sie für ungeordnete Materialien bekannt sind, für solche Proben ihre Gültigkeit behalten. Die Reskalierung der Leitfähigkeit auf eine *Master-Curve*, ist jedoch im Gegensatz zu Literaturangaben [13] nicht allein mit der am Verlustpeak in $-Z''$ zu verorteten Frequenz $\omega_{\max}$ möglich. Es muss vielmehr eine andere, nicht in einem bestimmten Merkmal der Impedanzspektren festzulegende Frequenz ω^* zur Reskalierung verwendet werden, welche beispielsweise über einen Schwellwert im Anstieg der Leitfähigkeit oberhalb des Gleichstromplateaus festgelegt werden kann.

Bezüglich der Vorhersagen eines universellen Leitfähigkeitsverhalten konnte zwar der grundsätzliche Verlauf der Leitfähigkeit in Form eines Gleichstromplateaus mit einem darauffolgenden dispersiven Bereich bestätigt werden. Es wurde jedoch im aus einer doppel-logarithmischen Darstellung bestimmten Exponenten des annähernd einem Potenzgesetz folgenden Verlaufs nicht, wie erwartet, ein Exponent $n \leq 1$ festgestellt. Dies konnte darauf zurück geführt werden, dass sich die dominierenden Leitfähigkeitsbeiträge freier Elektronen in den hier untersuchten Proben stark von dem sonst durch Polarisationsbeiträge maßgeblich beeinflussten Leitfähigkeitsverhalten literaturbekannter granularer Metalle unterscheiden. Das bedeutet, dass für die hier untersuchten Proben eine neue theoretische Beschreibung vonnöten sein wird. Möglich war es jedoch bereits an dieser Stelle, die gewonnen Daten durch ein einfaches Ersatzschaltbild in Bauteile zu differenzieren, deren Verhalten einzeln untersucht werden konnte.

Die Messungen dieser Arbeit haben ausschließlich an schwach bis moderat bestrahlten Pt(C)-FEBID-Deponaten im Frequenzbereich zwischen 10 Hz und 5 MHz stattgefunden. Sie können zum einen in anderen Aufbauten auf Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur und zu deutlich höheren Frequenzen erweitert werden, um weitere Einsicht in die Grenzen der Leitfähigkeitsregime zu gewinnen. Auch sind grundsätzlich mit dem FEBID-Prozess weitere granulare Metalle deponierbar, welche möglicherweise ein ähnliches oder völlig verschiedenes Leitfähigkeitsverhalten aufweisen.

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnissen konnte also zunächst ein Beitrag zu grundlegenden Untersuchungen elektronischer Leitfähigkeit in Festkörpern geleistet werden. Weiterhin sind für das COORNETs-Projekt nun die nötigen Kenntnisse der Pt(C)-FEBID-Deponate vorhanden, um diese in Kombination mit MOFs untersuchen zu können.

6 Herstellung kapazitiver Messstrukturen

In den im COORNETs-Projekt geforderten Untersuchungen sollte der Einfluss von metall-organischen Gerüstverbindungen unter Gasaufnahme auf die elektrische Leitfähigkeit von nanogranularen FEBID-Strukturen untersucht werden. Hier wurde schnell deutlich, dass eine isolierte Untersuchung der Eigenschaften der MOFs nötig ist, um zwischen dem Verhalten des MOFs, der FEBID-Struktur sowie ihrer Kombination unterscheiden zu können.

Konventionell wird für solche Messungen auf kapazitive Messstrukturen zurückgegriffen. Im speziellen Fall dünner Schichten, die auf ihre dielektrische Funktion hin untersucht werden sollen, eignen sich planare, interdigitierende Elektroden (IDE). Dabei handelt es sich um parallel verlaufende, leitfähige Bahnen, die jeweils im Wechsel mit zwei unterschiedlichen Elektroden verbunden sind und so einen Kondensator mit möglichst großer Fläche bilden. Dies hat zur Folge, dass die effektive Elektrodenoberfläche und somit die Kapazität der Messstruktur maximiert wird und auch an dünnen Schichten ausreichend starke Signale generiert werden können.

Da zunächst keine vergleichbaren Strukturen in der Arbeitsgruppe existierten, lag eine lithographische Präparation nah und der Blick fiel erst einmal auf die Elektronenstrahlolithographie (*Engl.*: Electron Beam Lithography, EBL). Im Laufe des Projekts wurden diese Strukturen durch eine mittels UV-Lithographie hergestellte Struktur ersetzt. Im folgenden Kapitel soll nun zunächst auf die Optimierung der EBL-Parameter eingegangen werden. Anschließend werden die UV-Lithographie-Strukturen gezeigt und zuletzt eine kurze Übersicht über die Eigenschaften der MOF-freien Messstrukturen gegeben, welche in Relation zu den in Christian Grossmüllers Bachelorarbeit entstandenen Abschätzungen, der für solche Strukturen erwartbaren Kapazitäten, gesetzt werden sollen.

6.1 Herstellung mittels Elektronenstrahlolithographie

Eine Herstellung neuer Messstrukturen mithilfe der Elektronenstrahlolithographie ist einleuchtend, da – solange ein Elektronenmikroskop zur Verfügung steht – ohne Probleme auf wenigen Substraten viele verschiedene Parameter und Strukturvarianten getestet werden können. Bei ersten Tests wurden zunächst die erreichbaren Auflösungen und Strukturgrößen untersucht. Grundsätzlich können Auflösungen unterhalb 1 μm mittels EBL leicht erreicht werden. Schnell wurde jedoch deutlich, dass bei großflächigen, langen aber gleichzeitig schmalen Strukturen, ein Elektrodenabstand von 1 μm die untere Grenze der Auflösung darstellt. Speziell im Fall von

interdigitierenden Elektrodenstrukturen ist, bei einem Fehler in Form eines Kurzschlusses zwischen den beiden Elektroden, die gesamte Messstruktur nicht mehr verwendbar. Des Weiteren stellt bezüglich der Strukturgröße die Soft- und Hardware des verwendeten REMs eine zusätzliche Einschränkung dar. Diese verbietet, bei der Verwendung von Graustufen-Bitmaps zur Strukturdefinition, eine zu hohe Dateigröße bzw. zu viele Schreibpunkte in einer Struktur. Aus diesem Grund wurde im Folgenden die Automatisierungssoftware *Auto Script*TM des REMs verwendet, um mehrere Strukturen durch das Verfahren der Probenstage aneinanderzuschreiben.

In mehreren Optimierungsschritten wurden die unter Abschnitt 4.2.2 angegebenen Prozessbedingungen ermittelt. Aufgrund von Haftungsproblemen der Chrom/-Gold-Strukturen auf den Al_2O_3 -Substraten, welche vor allem beim Versuch der Kontaktierung durch Ultraschallbonding aufgetreten sind, wurden die EBL-Strukturen letztendlich ausschließlich auf Si-Substraten mit 200 nm thermischem Oxid verwendet. Hierbei fiel die Wahl auf vier Lackschichten, welche wie beschrieben auf unterschiedlichen Temperaturen ausgebacken werden, da sonst eine saubere Trennung der gewünschten von den unerwünschten Strukturen im Lift-Off Prozess nicht gewährleistet werden konnte.

Die optimierten Parameter wurden verwendet, um Strukturen mit den in Abb. 6.1 dargestellten Abmessungen herzustellen. Die in der verwendeten Bitmap nominell definierten Abmessungen betrugen $w=1\text{ }\mu\text{m}$ und $s=2\text{ }\mu\text{m}$, woraus sich nach dem Lift-Off-Prozess wie im Schema angegeben effektiv $w=1,35\text{ }\mu\text{m}$ und $s=1,65\text{ }\mu\text{m}$ ergaben. Die effektive Messfläche beträgt, bei den symmetrisch um die Mittelachse definierten Strukturen mit insgesamt 81 Fingern, $211\text{ }\mu\text{m} \times 244\text{ }\mu\text{m}$. Die Finger wiederum sind über die obere und untere Elektrode und die dazugehörigen $600\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$ großen Kontaktflächen elektrisch kontaktierbar. Die Dicke der Elektroden aus Chrom- und Gold betrug dabei $d=50\text{ nm}$. Auf jedem Substrat wurden zwei dieser Strukturen sowie zusätzlich zwei Strukturen mit definierten Abmessungen von $w=s=3\text{ }\mu\text{m}$ angeboten. Diese Ersatzstrukturen wurden jedoch in Messungen nicht verwendet, da aufgrund der höheren Elektrodenzahl im Fall der feineren Strukturen eine höhere Kapazität zu erwarten war und die höhere Auflösung in der Lithographie keine Probleme hervorrief. Auf jedem der in Abschnitt 4.3.3 dargestellten Messchips konnten so zwei identische Messstrukturen verwendet werden, um am aufgetragenen Material Messungen durchzuführen. Zwei Lichtmikroskopieaufnahmen zur Darstellung einer fertigen Elektrodenstruktur sind in Abb. 6.2 gezeigt.

Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der mittels EBL hergestellten interdigitierenden Elektrodenstrukturen. Die effektive Messfläche mit einer Größe von $244\text{ }\mu\text{m} \times 211\text{ }\mu\text{m}$ zwischen den Elektroden kann über zwei $600\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$ große Kontaktflächen elektrisch kontaktiert werden. Die zur Beschreibung der Strukturparameter verwendeten Größen werden unten rechts definiert und richten sich nach der von *den Otter* eingeführten Nomenklatur [94]. Dabei entspricht w der Elektrodenbreite, s dem Elektrodenabstand, d der Elektrodenhöhe und p der effektiven Elektrodenlänge.

Abbildung 6.2: Lichtmikroskopieaufnahmen interdigitierender Elektrodenstrukturen aus Gold auf Si-Substraten mit 200 nm thermischem Oxid hergestellt durch EBL.

6.2 Definition der UV-Lithographie-Strukturen

Da die in Kapitel 6.4 beschriebenen, ersten temperaturabhängigen Messungen an leeren Messstrukturen Artefakte aufwiesen, welche ausschließlich durch einen Einfluss der verwendeten Si/SiO₂-Substrate erklärt werden konnten, musste eine Möglichkeit geschaffen werden, IDE-Strukturen auf rein isolierenden Materialien herzustellen. Die Wahl fiel dabei erneut auf Al₂O₃-Substrate, welche zuvor bei der Verwendung der Elektronenstrahlolithographie aufgrund von Haftungsproblemen der Chrom/Gold-Schicht beim Ultraschallbonden ausgeschlossen wurden. Bereits etabliert ist ein Prozess zur Strukturierung isolierender Al₂O₃-Substrate mittels UV-Lithographie (vgl. Kapitel 4.2.2). Für diesen konnte eine neue Maske mit passenden IDE-Strukturen hergestellt werden.

Dabei wurden zwei verschiedene Strukturen verwendet. Darunter eine, das gesamte 1 cm × 1 cm Substrat füllende Struktur mit $w=s=3\text{ }\mu\text{m}$, 6 μm bzw. 10 μm . Bei einer unvermeidbar inhomogen glatten Lackschicht im UV-Lithographieprozess können diese Auflösungen am Rand des Substrats nicht zuverlässig erreicht werden, weshalb diese Strukturen letztendlich keine Verwendung fanden. Stattdessen wurde auf die anderen Strukturen zurückgegriffen, welche mit $w=s=3\text{ }\mu\text{m}$ und 6 μm Strukturauflösung definiert wurden, jedoch – wie in Abb. 6.3 dargestellt – deutlich kleinere Abmessungen aufweisen. Für die Messungen wurde aufgrund der höheren Ausbeute im Lithographieprozess die Variante mit 6 μm Elektrodenabstand für alle folgenden Experimente verwendet. Lichtmikroskopieaufnahmen dieser Strukturen sind in Abb. 6.4 gegeben.

6.3 Abschätzung der erwartbaren Kapazitäten

Möchte man eine der in den vorherigen Abschnitten beschriebenen Messstrukturen zur Charakterisierung eines Materials verwenden, sollte das Verhalten der Struktur auf einem gegebenen Substrat bereits ohne das zu analysierende Dielektrikum im Detail untersucht sein. Speziell zur Angabe von Absolutwerten für die dielektrische Funktion muss die Kapazität C_0 der Struktur im leeren Zustand bekannt sein. Im Rahmen der Bachelorarbeit von Christian Grossmüller, welche in diese Arbeit eingebettet war, wurde diese Fragestellung auf zwei verschiedene Arten behandelt [20].

Der erste Ansatz bezog sich auf die direkte Simulation der Strukturkapazitäten über die Software *FastCap* bzw. ihren Nachfolger *FasterCap*. Diese sind als Open Source Produkte der Firma *FastFieldSolvers* erhältlich [95, 96]. Grundsätzlich wird

Abbildung 6.3: Schematische Darstellung der mittels UV-Lithographie hergestellten interdigitierenden Elektrodenstrukturen. Die effektive Messfläche mit einer Größe von $960\text{ }\mu\text{m} \times 994\text{ }\mu\text{m}$ zwischen den Elektroden kann über zwei $2\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ große Kontaktflächen elektrisch kontaktiert werden.

in dem durch beide Programme verwendeten Algorithmus die Maxwell-Kapazitätsmatrix für ein System aus voneinander abgegrenzten, dielektrischen und leitenden Volumina gelöst.

$$\begin{bmatrix} C_{1,1} & \cdots & C_{1,m} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ C_{m,1} & \cdots & C_{m,m} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_1 \\ \vdots \\ V_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} Q_1 \\ \vdots \\ Q_m \end{bmatrix} \quad (6.1)$$

Dabei entsprechen für m verschiedene Leiter die $C_{i,i}$ den Eigenkapazitäten der einzelnen Leiter und $C_{i,j}$ den für die Auswertung interessanten Kapazitäten zwischen unterschiedlichen Leitern. Weiterhin ist V_i das auf dem Leiter i herrschende Potential und Q_i die dort akkumulierte Ladung. Demnach gilt zur Lösung des Problems bei bekannten Potentialen der verschiedenen Leiter, die Ladungsverteilung auf den Leitern zu kennen, um so Rückschlüsse auf die Kapazitätsmatrix zu ziehen. Im Fall statischer Ladungen und unter Berücksichtigung der das Problem betreffenden Randbedingungen [95], entspricht dieses Problem also der Lösung der Laplace-Gleichung

$$\nabla^2 \varphi(x) = 0 \quad (6.2)$$

für ein Potential φ am Ort x . Für die Kapazität des Systems sind hier jedoch nur Ladungen an Grenzflächen von Interesse. Man kann im Modell also vereinfachend alle Leiter und Dielektrika durch leeren Raum und den Einfluss ihrer Volumenladungen durch Oberflächenladungen an den Grenzflächen darstellen. Im Speziellen

Abbildung 6.4: Lichtmikroskopieaufnahmen interdigitierender Elektrodenstrukturen aus Gold auf Al_2O_3 -Substraten hergestellt durch UV-Lithographie.

ist ein Leiter-Dielektrikum-Übergang beschrieben, wenn man die Ladungen an der Oberfläche des Leiters, welche abhängig vom Dielektrikum durch Polarisationsladungen kompensiert werden, durch eine effektive Ladungsdichte σ_c an der Grenzfläche ersetzt. Umgekehrt kann ein Dielektrikum-Dielektrikum-Übergang abhängig von den Dielektrizitätskonstanten der Materialien auch über Ersatzladungsdichten σ_d auf einer Seite der Grenzfläche dargestellt werden. Man hat also eine Verteilung von Ladungen im leeren Raum geschaffen, für die das sich ergebende Potential an einem Ort x als Integral über die Potentiale der einzelnen Oberflächenladungen an den verschiedenen Grenzflächen S_c, S_d gegeben werden kann. Dies entspricht einer Green's Funktion als Lösung für die Laplace Gleichung:

$$\varphi(x) = \int_{S_c} \frac{\sigma_c(x')}{4\pi\epsilon_0|x-x'|} dS_{x'} + \int_{S_d} \frac{\sigma_d(x')}{4\pi\epsilon_0|x-x'|} dS_{x'}. \quad (6.3)$$

Unterteilt man die Grenzflächen in verschiedene Unterflächen (Diskretisierung), so kann das vorherige Integral in Form einer Summe über die einzelnen Flächen geschrieben werden. Über den in Gleichung 6.3 gegebenen Zusammenhang ist also eine Verbindung zwischen der Ladung auf den Oberflächen und dem Potential hergestellt. Wählt man nun beispielsweise einen Einheitsvektor $\mathbf{V}_1 = [1, 0, \dots, 0]$, so entspricht die dazugehörige Ladungsverteilung $\mathbf{Q}_1$ auf den einzelnen Leitern der ersten Spalte von $\mathbf{C}$. Durch äquivalentes Vorgehen für alle $\mathbf{V}_k$ und $\mathbf{Q}_k$ kann so die gesamte Matrix des Systems konstruiert werden.

Für die genaue Umsetzung im Rahmen einer Python-Bibliothek und das Vorgehen bei der Verfeinerung der für *FastCap* definierten Elektrodenstrukturen, sei auf die Bachelorarbeit von Christian Grossmüller [20] verwiesen. Im Rahmen die-

ser Arbeit wurden die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Elektrodenstrukturen simuliert. Dabei wurde schnell deutlich, dass selbst stark vereinfachte Strukturen mit lediglich 4 der 40 Elektrodenpaare ohne zusätzliche Unterteilung der definierten Elektrodenflächen, keine Konvergenz des Algorithmus zulassen. Eine Diskretisierung der Flächen durch sogenannte *Subdivides* bzw. *Insets* lässt die Berechnung bei der Verwendung von *FastCap* so groß werden, dass der zur Simulation verwendete Arbeitsspeicher nicht ausgereicht hat. Aus diesem Grund wurde im Folgenden die Nachfolgesoftware *FasterCap* verwendet. Auch mit dieser konnte die Kapazität der vollständigen Messstruktur nicht exakt berechnet werden, da die für die Konvergenz festgelegte Fehlertoleranz von 1 % nicht erreicht werden konnte. Trotzdem konnte der Simulation im letzten Iterationsschritt der Wert 246,96 fF mit einem relativen Fehler von 1,68 % entnommen werden. Es ist anzunehmen, dass für eine ausreichend große Anzahl von Elektroden die Kapazität linear mit der Elektrodenzahl steigt. Diese These konnte bei einer Simulationsreihe mit noch konvergierendem Verhalten bei bis zu 40 Elektroden bestätigt werden. Es ergibt sich ein Sättigungsverhalten mit einem Beitrag von 2,97 fF pro Elektrode. Daraus ergibt sich für die Gesamtstruktur mit 81 Elektroden eine Kapazität von 240,57 fF, was in Übereinstimmung mit den zuvor erhaltenen Werten liegt. Um auch Angaben zu den in Abschnitt 6.2 beschriebenen Strukturen auf Saphir zu machen, wurde die Simulation der Gesamtstruktur für diese später erneut durchgeführt. Auch bei dieser Simulation ist es in *FasterCap* nicht zur Konvergenz gekommen. Aus der Ausgabe von *FasterCap* kann die Kapazität der Messstruktur lediglich mit 10 pF abgeschätzt werden. Es ist wahrscheinlich, dass die Probleme bei der Konvergenz der Simulation der Tatsache geschuldet sind, dass die Strukturen ein sehr kleines Aspektverhältnis besitzen (Große Elektrodenfläche, aber Höhe von nur wenigen nm). Dies führt dazu, dass eine Diskretisierung der Elektrodenflächen für eine ausreichende Genauigkeit eine Vielzahl an Unterteilungen benötigt, was zumindest die Speicherleistung der hier verwendeten Rechner überschreitet.

Eine weitere Möglichkeit die Kapazitäten der Messstrukturen abzuschätzen, wurde von *den Otter* [94] eingeführt und ebenfalls in der Bachelorarbeit von Christian Grossmüller verfolgt. Für die Abschätzung der Kapazität einer interdigitierenden Elektrodenstruktur gibt den Otter

$$C = pq \frac{4\epsilon}{2(w+s)} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2n-1} J_0^2 \left(\frac{(2n-1)\pi s}{2(w+s)} \right) \quad (6.4)$$

an. Hierbei stehen wie bereits in Abb. 6.1 verwendet p , w und s respektive für Länge, Breite und Abstand der Elektroden im interdigitierenden Bereich. q entspricht der Breite des gesamten Elektrodenbereichs. Weiter bezeichnet J_0 die Nullte Besselfunktion und $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ mit der dielektrischen Konstante ε_r des Substratmaterials. Diese Näherung ist für den Fall $w \leq s$ in Übereinstimmung mit exakten Lösungen des Problems durch Engan [97]. Unter Verwendung von $\varepsilon_r = 3,9$ für SiO_2 und bei Berücksichtigung der ersten 1000 Summenglieder erhält man für die mittels Elektronenstrahlolithographie hergestellten IDE-Strukturen eine Kapazität von 317,2 fF. Für die UV-Lithographie-Strukturen auf Al_2O_3 muss beachtet werden, dass es sich bei den Substraten um a-cut Saphir handelt. Vom Hersteller *Crystec* wird bei der Angabe der dielektrischen Konstante zwischen parallel $\varepsilon_r = 11,5$ und orthogonal $\varepsilon_r = 9,3$ zur c-Achse des Kristalls unterschieden^a. Im Fall der verwendeten planaren kapazitiven Messstrukturen auf der a-Fläche des Kristalls kann nicht klar angegeben werden, welche dieser beiden Ausrichtungen dominiert. Für die Berechnung der Kapazität wird deshalb auf den Mittelwert der beiden angegebenen Werte zurückgegriffen. Damit erhält man eine Kapazität der leeren Struktur von 7,33 pF. Eine Übersicht der Abmessungen der beiden Messstrukturen sowie der erwartbaren Kapazitäten unter Verwendung beider Methoden ist in Tabelle 6.1 gegeben. Hier ist zusätzlich das Messergebnis an einer leeren Al_2O_3 -Struktur angegeben (vgl. Erläuterungen in Abschnitt 6.4.2). Da es sich um die verlässlichsten Werte handelt wird für die weiteren Darstellungen im Fall der EBL-Strukturen auf SiO_2 die Kapazität $C_0 = 240,57$ fF und umgekehrt für die auf Al_2O_3 hergestellten Strukturen das gemessene $C_0 = 4,98$ pF verwendet.

6.4 Eigenschaften einer leeren Messstruktur

Im nun folgenden Abschnitt sollen die temperatur- und frequenzabhängigen Eigenschaften der beiden Messstrukturen untersucht werden. Hierbei kann anhand der Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion im Fall der auf SiO_2 definierten Strukturen verdeutlicht werden, weshalb sich diese nicht für die Analyse von MOFs eignen. Dahingegen kann für die leeren Elektrodenstrukturen auf Saphir ein nahezu temperatur- und frequenzunabhängiger Verlauf der dielektrischen Funktion festgestellt werden, weswegen sich diese ideal eignen, um darauf aufgebrachte Materialien untersuchen zu können.

^aHerstellerangaben der Firma *Crystec* für die dielektrische Konstante von Al_2O_3 bei 25 °C unter <http://www.crystec.de/daten/al2o3.pdf> (Abrufdatum 10.03.2020).

Tabelle 6.1: Abmessungen und berechnete Kapazitäten für die beiden verwendeten Varianten einer interdigitierenden Elektrodenstruktur. Die für weitere Darstellungen verwendeten Kapazitätswerte sind hervorgehoben [20].

		EBL	UV-Lithographie
s	Elektrodenabstand	$1,65 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$
w	Elektrodenbreite	$1,35 \mu\text{m}$	$6 \mu\text{m}$
p	Elektrodenlänge	$211 \mu\text{m}$	$994 \mu\text{m}$
d	Elektrodendicke	45 nm	45 nm
q	Breite des Elektrodenbereichs	$244 \mu\text{m}$	$960 \mu\text{m}$
C_0	<i>FasterCap</i> Gesamtstruktur (nicht konv.)	$246,96 \text{ fF}$	10 pF
C_0	<i>FasterCap</i> Abschätzung Teilstruktur	$240,57 \text{ fF}$	-
C_0	Kapazitätsabschätzung <i>den Otter</i>	$317,2 \text{ fF}$	$7,33 \text{ pF}$
C_0	Tieftemperatur-Leermessung bei 2 K	-	$4,98 \text{ pF}$

6.4.1 Strukturen auf SiO_2

Die in Abschnitt 6.1 beschriebenen Messstrukturen sind auf einem Substrat aus p-dotiertem Silizium ($\rho = 1 \mu\Omega \text{ cm}$ bis $20 \mu\Omega \text{ cm}$ bei Raumtemperatur) hergestellt. Dabei wird die nötige Isolation des Materials an der Oberfläche durch eine 200 nm dicke Oxidschicht sichergestellt. Um ein Verständnis für die Eigenschaften der reinen Messstruktur zu entwickeln, wurde diese im später vorgesehenen Temperatur- und Frequenzbereich auf ihre dielektrischen Eigenschaften hin untersucht. Dazu ist bei 100 linear zwischen 2 K und 299 K verteilten Temperaturen jeweils die Impedanz des Systems bei 300 logarithmisch verteilten Frequenzen zwischen 10 Hz und 5 MHz aufgenommen worden. Um Temperaturänderungen während eines Frequenzsweeps zu vermeiden, wurde durch vorheriges Stabilisieren eine Temperaturgenauigkeit von $\pm 0,1 \text{ K}$ sichergestellt. Die so erhaltenen Daten sind in Abb. 6.5 dargestellt, wobei Frequenzen oberhalb von 2 MHz aufgrund von Artefakten nicht abgebildet werden.

Damit sich eine Elektrodenstruktur ideal für die Analyse eines darauf aufgetragenen Materials eignet, sollte sie selbst möglichst keine im Messbereich relevanten Merkmale zeigen. In der in Abb. 6.5 gewählten Darstellung ist oberhalb von 1 MHz bereits ein Abfall der dielektrischen Funktion bei allen Temperaturen zu erkennen. Dieser weitet sich für höhere Frequenzen aus und geht für noch höhere Frequenzen in einen starken Anstieg über. Ein solches Verhalten konnte für verschiedenste Elektrodenstrukturen im Messaufbau beobachtet werden, stellt für die Messungen dieser Arbeit jedoch kein Problem dar, da sich interessante Verhaltensmerkmale der untersuchten Proben auf den Frequenzbereich $< 1 \text{ MHz}$ beschränkt haben. Dieses

Abbildung 6.5: Leermessung der auf SiO_2 hergestellten IDE-Strukturen bei 100 linear zwischen 2 K und 299 K verteilten Temperaturen und jeweils 300 logarithmisch verteilten Frequenzen zwischen 10 Hz und 5 MHz. Daten oberhalb von 2 MHz sind aufgrund von Artefakten nicht dargestellt.

Abbildung 6.6: Temperaturabhängige Schnitte der in Abb. 6.5 dargestellten Messdaten zur Verdeutlichung der temperaturabhängigen Merkmale.

Messartefakt findet seine Begründung nicht im gewählten Substrat oder der Elektrodenstruktur darauf und kann durch eine geeignete Darstellung aus den Messdaten entfernt werden.

Anders verhält es sich mit den weiteren Charakteristika im Frequenzgang der Elektrodenstruktur bei verschiedenen Temperaturen. Zum einen zeigt die Messstruktur bereits ohne Probe einen bis 200 K temperaturunabhängigen Debye-artigen Übergang, welcher bei tieferen Temperaturen eine Temperaturabhängigkeit entwickelt. Zum anderen gibt es einen weiteren, deutlich schärferen Übergang bei Temperaturen zwischen 20 K und 30 K. Dazu kommt eine sprunghaft verringerter Realteil der dielektrischen Funktion im Bereich zwischen 150 K und 200 K. Dies ist durch temperaturabhängige Schnitte der Daten bei festen Frequenzen in Abb. 6.6 verdeutlicht. Des Weiteren sei noch auf die Absolutwerte von ε' hingewiesen. Diese sind nach Normierung auf die in Abschnitt 6.3 berechneten Kapazitäten im Vergleich zu den dielektrischen Konstanten der verwendeten Materialien sehr hoch. Dadurch erschwert sich die Analyse einer darauf aufgetragenen Dünnschicht zusätzlich, da diese womöglich nur eine kleine Änderung der dielektrischen Umgebung und insofern ein kleines Messsignal darstellt.

Abb. 6.7 stellt eine mögliche Erklärung für die gemessenen Artefakte dar. Auch wenn im Gleichstromfall die Elektroden durch das isolierende SiO_2 von dem darunter befindlichen Silizium getrennt sind, können solche Substrate für Wechselstrommessungen nicht verwendet werden. Die zwischen den Elektroden und dem Si-Substrat existierenden Kapazitäten C_s übersteigen, durch die geringe Dicke des Dielektrikums

Abbildung 6.7: Darstellung der Elektrodenstruktur auf einem Substrat aus p-dotiertem Silizium mit einer 200 nm dicken Oxidschicht. Neben der Kapazität der Elektrodenstruktur C_0 existieren weitere Kapazitäten C_s zwischen den Elektroden und dem darunterliegenden Si. Die Leitfähigkeit des Si selbst wird über den Widerstand R_{Si} dargestellt.

und die großen Elektrodenfläche, deutlich die Kapazität C_0 , welche zwischen den Elektroden selbst herrscht. Das dotierte Silizium schließt dann für hohe Temperaturen die Elektroden über die angegebenen Kapazitäten kurz. Biggar et al. [98] zeigen in ihren Messungen den Einfluss eines Metall-Isolator-Übergangs durch ausfrierende Ladungsträger im Silizium für verschiedene Frequenzen und Temperaturen. Dabei wird deutlich, dass in den hier gezeigten Messungen oberhalb von 20 K die Einflüsse des Substrats dominieren und keinesfalls Aussagen über ein darüber aufgebrachtes Material getroffen werden können. Sämtliche frequenzabhängigen Merkmale haben also nichts mit der eigentlich zu untersuchenden Probe zu tun. Lediglich unterhalb von 20 K, wenn das Silizium keine signifikante Leitfähigkeit mehr aufweist, können Proben analysiert werden. Wie bereits beschrieben, wurde auf die Si/SiO₂-Substrate nur zurückgegriffen, da eine Strukturherstellung mittels EBL aus rein isolierendem Saphir nicht geglückt war. Für Messungen an verschiedenen MOF-Systemen sind diese Substrate jedoch nicht geeignet.

6.4.2 Strukturen auf Al₂O₃

Aufgrund der im vorherigen Abschnitt dargestellten Probleme bei der Verwendung von Si/SiO₂-Substraten wurden im Folgenden nach dem selben Protokoll Leermessungen an den in Abschnitt 6.2 beschriebenen Messstrukturen auf Saphir durchgeführt. Die hierbei erhaltenen Messdaten sind in Abb. 6.8 gezeigt. Hier wird unmittelbar deutlich, dass frequenzabhängig ein in großen Bereichen konstantes Verhalten zu erkennen ist. Die absoluten Änderungen sind dabei so gering, dass selbst das Rauschen aufgrund hoher Widerstandswerte und damit sehr kleiner Ströme bei niedrigen

Frequenzen deutlich wird. Die beiden zusätzlichen „Rauschbänder“ bei 1 kHz und 100 kHz, sind Messbereichsumschaltprozessen im Gerät geschuldet. Ähnlich wie bereits zuvor ist ein Abfall von ε' bei hohen Frequenzen zu erkennen, weswegen in diesem Fall die Daten auf Frequenzwerte unterhalb von 500 kHz beschränkt wurden. Über den gesamten Temperaturbereich ist ein leichter Abfall des Realteils der dielektrischen Funktion vernehmbar, was durch die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion des Substrats begründet werden kann. Die auf Saphir mittels UV-Lithographie hergestellten interdigitierenden Elektrodenstrukturen stellen somit eine ideale Grundlage für die Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften verschiedener MOF-Systeme dar.

An dieser Stelle soll noch einmal auf die berechneten Kapazitätswerte $C_0 = 7,33$ pF eingegangen werden, welche zur Normierung der angegebenen Daten verwendet wurde. Wie in Abb. 6.8 zu sehen, ergeben sich dadurch Werte für $\varepsilon' < 1$ wofür es im betrachteten System keine physikalische Begründung gibt. Es ist also anzunehmen, dass die verwendete Kapazität die reale leicht überschätzt. Umgekehrt kann die Kapazität der Messstruktur auch aus den gemessenen Daten ermittelt werden. Dazu kann verwendet werden, dass der Imaginärteil über

$$Z'' = \frac{1}{\omega C} \quad (6.5)$$

mit der Frequenz zusammenhängt [99]. In einer doppelt-logarithmischen Darstellung kann die Kapazität also über einen linearen Fit des Imaginärteils der gemessenen Impedanzwerte ermittelt werden. Für den hier angegebenen Fall auf Al_2O_3 ergibt sich aus der Kurve bei 2,27 K ein Wert von 4,98 pF und bei 296,58 K ein Wert von 5,07 pF. Unter Verwendung des Wertes bei 2,27 K werden selbstverständlich die Kurven in Abb. 6.8 auf Werte oberhalb von 1 normiert. Es wurde jedoch beobachtet, dass sich der so ermittelte Wert für C_0 von Probe zu Probe aufgrund des Lithographieprozesses leicht ändern kann. Möchte man demnach einen verlässlichen Absolutwert für die dielektrische Funktion eines Materials angeben, sollte die für die Messung verwendete Struktur zunächst leer untersucht werden. Betrachtet man die Daten jedoch wie in Kapitel 3.2 beschrieben über den dielektrischen Verlust, so ist eine genaue Kenntnis der Leerkapazität nicht zwingend notwendig.

Abbildung 6.8: Leermessung der auf Al_2O_3 hergestellten IDE-Strukturen bei 100 linear zwischen 2 K und 299 K verteilten Temperaturen und jeweils 300 logarithmisch verteilten Frequenzen zwischen 10 Hz und 5 MHz. Daten oberhalb von 500 kHz sind aufgrund von Artefakten nicht dargestellt.

7 Dielektrische Spektroskopie an MOFs

Zentrale Aufgabe im COORNETs-Projekt war die Entwicklung eines Gassensors auf Basis dielektrischer Messungen an metall-organischen Gerüstverbindungen (MOFs). Im vorherigen Kapitel wurde die Entwicklung einer Sensorstruktur zur isolierten Untersuchung der MOFs beschrieben. Im Folgenden sollen nun die mit diesen Messstrukturen ohne zusätzliche Gaslast durchgeführten Messungen vorgestellt werden. Dabei werden zunächst die behandelten MOF-Systeme im Detail eingeführt. Es handelt sich um die im Rahmen dieses Projekts hergestellten Goethe-Universität-Frameworks (GUFs) sowie ein zusätzliches Metall-Formiat-System, welches von Xu *et al.* [100] bereits eingehend untersucht wurde und hier als Referenzmaterial dienen soll. Die an diesem Referenzmaterial gemessenen Effekte werden dann mit den in Kapitel 3 eingeführten Vorhersagen verglichen. Nachdem diese Messungen verdeutlicht haben, dass mit den hergestellten Messstrukturen die Eigenschaften einer darauf aufgetragten Dünnschicht aufgenommen werden können, werden die an den GUFs durchgeführten Messungen vorgestellt und analysiert. Zuletzt soll auf die Kombination eines Pt(C)-FEBID-Deponats mit dem hier untersuchten Referenz-MOF eingegangen werden.

7.1 Untersuchte MOF-Systeme

7.1.1 Die GUF-Familie

Metall-organische Gerüstverbindungen, wie sie in in Kapitel 4.4 eingeführt wurden, können in verschiedene Untergruppen unterteilt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier MOF-Systeme untersucht, welche an der Goethe Universität in Frankfurt von Joshua Gies [30] synthetisiert wurden. Sie gehören zur Untergruppe der Pillared-Layered-MOFs und sollen nach ihrem Herkunftsort im Folgenden als GUFs bezeichnet werden. In dieser Untergruppe der MOFs spannen häufig sogenannte Zn-Paddlewheel-Strukturen, welche über Linker-Moleküle (hier $\text{H}_2\text{bdc} = 1,4\text{-Benzoldicarbonsäure}$) miteinander verbunden werden, ein zweidimensionales Netz auf [73]. Im vorliegenden Fall wurden die Zink-haltigen Struktur motive in den Paddlewheel-Motiven durch Cu(II) Analoge ersetzt. In der dritten Raumrichtung werden die Ebenen durch sogenannte Pillar-Moleküle verbunden. In Abb. 7.1 ist hierzu eine Übersicht gegeben, welche den Aufbau einer erweiterten Einheitszelle des MOFs zeigt. Im Detail handelt es sich hierbei um das später als GUF-I bezeichnete MOF-System.

Abbildung 7.1: Übersichtsdarstellung der verwendeten MOF-Systeme: Pillared-Layered-MOF der GUF-Familie mit Cu-Paddlewheel-Struktur (hier GUF-I).

Durch das Ersetzen des Pillar-Moleküls lassen sich chemische und physikalische Eigenschaften, wie beispielsweise die Porengröße, je nach Bedarf der geplanten Anwendung einstellen [74, 30]. Im Rahmen des Sensorkonzeptes im COORNETs-Verbundprojekt soll, wie bereits angesprochen, eine Änderung der dielektrischen Umgebung über ihren Einfluss auf die Leitfähigkeit eines Pt(C)-FEBID-Deponats gemessen werden. Hierbei soll ein Analytmolekül in den Poren des MOFs absorbiert werden und so die dielektrische Funktion des MOFs beeinflussen. Dieser Effekt ist dann am größten, wenn ein selbst dipolarer Analyt rotierbare Dipole der Pillars zur Ausrichtung entlang einer Achse zwingen kann. Dafür müssen idealerweise an den Pillar-Molekülen permanente Dipole existieren, welche sich entlang der langen Achse des Pillar-Moleküls ungehindert drehen können. In Abb. 7.2 sind die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pillar-Moleküle dargestellt. Mit den darunter angegebenen Bezeichnungen (GUF-I – GUF-IV) sollen im Folgenden die Pillared-Layered-MOFs bezeichnet werden, in denen der jeweilige Pillar verwendet wurde.

Für ein kontrolliertes Wachstum auf den verwendeten Messstrukturen wurde auf eine selbstanordnende Monolage (*Engl.* Self-Assembling Monolayer, SAM) aus

Abbildung 7.2: Strukturdarstellungen der verwendeten Pillar-Moleküle mit den dazugehörigen MOF-Namen unter Verwendung des jeweiligen Moleküls.

[4'-(Pyridin-4-yl)biphenyl-4-yl]methanthiol der gewünschte MOF mittels Layer-by-Layer-Abscheidung aufgebracht (vgl. Kapitel 4.4). Auf eine genaue Analyse der verschiedenen Wachstumsbedingungen, der verwendeten Präkursor-Lösungen und den dadurch erreichten MOF-Eigenschaften, soll an dieser Stelle verzichtet werden. Dies wird in der bisher unveröffentlichten Dissertation von Joshua Gies und den dazugehörigen Veröffentlichungen vertiefend dargestellt. Hier soll eine Vorstellung der erhaltenen MOF-Systeme entwickelt werden, um im Anschluss eine Analyse der daran stattgefundenen Messungen in den folgenden Abschnitten möglich zu machen.

In Tabelle C.1 ist im Anhang eine Übersicht der auf ihre dielektrischen Eigenschaften untersuchten MOFs mit den jeweils verwendeten Molekülen und Wachstumsbedingungen gegeben. Dieser Tabelle kann außerdem entnommen werden, an welchen Systemen Messungen durchgeführt wurden. Die LbL-Synthese ist dabei stets bei 65 °C in einem Reaktorgefäß durchgeführt worden, in welchem zwei Substrate, eines mit der Oberseite nach unten und das zweite umgekehrt darauf, eingebracht wurden. Dies hat zur Folge, dass aus jeder Synthese jeweils ein Substrat die Bezeichnung *face-up* bzw. *face-down* trägt. Da sich die Menge an angebotenen Molekülen – aufgrund der verschiedenen Möglichkeiten der Diffusion aus den unterschiedlich großen Volumina – unterscheiden, herrschen jeweils andere Wachstumsbedingungen auf beiden Ausrichtungen der Substrate. Erfahrungsgemäß wurden auf dem Substrat, welches mit der Oberseite nach unten im Reaktionsgefäß eingebracht war,

leicht bessere Wachstumsresultate beobachtet, weswegen dieses für spätere Messungen verwendet wurde. Das *face-up*-Substrat konnte dann immer als Referenz dienen, an welcher XRD-Untersuchung durchgeführt und verschiedene Aufnahmen im REM gemacht wurden.

Um einschätzen zu können, ob die untersuchten Pillar-Moleküle im experimentell zur Verfügung stehenden Temperatur- und Frequenzbereich ein messbares Signal liefern, kann auf eine Übersicht verschiedener Rotorgruppen in MOFs von Gonzalez-Nelson *et al.* [32] zurückgegriffen werden. Dort wird unter anderem ein im Vergleich zu den hier untersuchten sehr ähnlicher MOF mit Zn-Paddlewheel-Struktur betrachtet, welcher ebenfalls in einem vergleichbaren Pillar-Molekül einen rotierenden Dipol eingebaut hat (UCLA-R3 aus [34]). Für diesen wird aus Festkörper ^2H -NMR-Analysen eine Rotationsbarriere von $E_B = 56,5 \text{ kJ mol}^{-1} = 13,49 \text{ kcal/mol}$ sowie eine Testfrequenz $\omega_0 = 8,7 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ermittelt (vgl. Glg. 3.40). Verwendet man diese Werte zur Abschätzung der Frequenzen, bei welchen ein Loss-Peak auftreten kann (vgl. Glg. 7.2), so ist bei einer Temperatur von 250,0 K mit einer Peak-Frequenz von 13,9 kHz zu rechnen. In diesem Fall wird zusätzlich angegeben, dass der Wert für die Energiebarriere sehr hoch ausfällt, da die zunächst als ungehindert angenommene Rotation durch Lösemittelmoleküle in der Kristallstruktur behindert wird.

Umgekehrt können aufgrund der ähnlichen Molekülstruktur des Rotormoleküls auch die Messergebnisse am von Horansky *et al.* [31] vorgestellten ROT-2F für eine Abschätzung verwendet werden. Die hier ermittelten $E_B = (61,9 \pm 4,0) \text{ kJ mol}^{-1} = (14,8 \pm 1,0) \text{ kcal/mol}$ und $\omega_0 = (8 \pm 6) \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ ergeben bei 250,0 K eine Loss-Peak-Frequenz von 562 Hz. Dieser experimentell an isolierten Rotoren sowie der theoretisch ermittelte Wert in einem MOF-System zeigen grundsätzlich, dass die zu erwartenden Übergangsfrequenzen in für den hier verwendeten Aufbau komfortabel erreichbaren Parametergrenzen liegen.

Damit ein Rotor einen leicht messbaren Einfluss auf die dielektrische Funktion des MOFs haben kann, sollte ein ausreichend großes Dipolmoment im rotierenden Teil des Moleküls vorhanden sein. Während im Fall von GUF-III kein maßgebliches Dipolmoment zu erwarten ist, sollte im Fall von GUF-I durch das weit außerhalb der Rotationsachse liegende Schwefelatom ein signifikantes Dipolmoment im MOF vorhanden sein. Die dazwischen anzuordnenden GUF-II und GUF-IV, sollten zwar geringere Dipolmomente haben, jedoch aufgrund der kleineren Ausmaße der dipoltragenden Molekülteile leichter rotieren. Ein Problem in der Möglichkeit der Moleküle um ihre eigene Achse zu rotieren liegt in dem Platz, den diese Moleküle für die Bewegung benötigen. Bereits Gonzalez-Nelson *et al.* [32] weisen auf die Möglichkeit

hin, dass aus dem Syntheseprozess im MOF zurückgebliebene Lösemittelmoleküle die Poren besetzen können. Im Fall der GUFs ist zudem bekannt, dass diese zur Interpenetration neigen [30]. Das bedeutet, dass dieselbe Kristallstruktur verschoben um einen Vektor innerhalb der Einheitszelle des Kristalls noch einmal auftritt und so zwei gleiche Kristallgitter ineinander stehen. Durch eine solche Reduktion des freien Probenvolumens des MOFs wird die mögliche Rotation eines Pillar-Moleküls behindert oder sogar unterdrückt. Trotzdem sollte ein dipoltragender MOF auch dann den gemessenen Realteil der dielektrischen Funktion einer Sensorstruktur deutlich erhöhen, wenn seine Dipole an einer Rotation gehindert werden. Die Rotationsfähigkeit des dipoltragenden Moleküls hat hauptsächlich einen Einfluss auf eventuell beobachtbare Debye-artige Übergänge in der dielektrischen Spektroskopie.

7.1.2 Das Referenzmaterial Co-MOF

Bei den MOFs der GUF-Familie handelt es sich um ein bisher unbekanntes System. Somit können nur Daten anderer Materialien als Grundlage für die erwartbaren Signale dienen. Auf der Suche nach einem geeigneten Referenzmaterial bot sich eine von Xu *et al.* [100] untersuchte Metall-Formiat-Gerüstverbindungen an. Im Folgenden soll die Verbindung $[\text{NH}_4][\text{Co}(\text{HCOO})_3]$ als Co-MOF bezeichnet werden. Sie zeichnet sich, neben einer einfachen Herstellungsweise mittels Lösungszüchtung, durch die Koexistenz von magnetischer und elektrischer Ordnung aus. Das multiferroische Verhalten dieses MOFs geht mit Ordnungstemperaturen für die ferroelektrische Phase bei 191 K und die ferromagnetische Phase bei 9,8 K einher. Das für diese Arbeit interessante ferroelektrische Verhalten rührt von einem Umordnungsprozess des Kristallgitters her, welcher für permanente Dipole entlang der c -Achse des Kristalls sorgt [101, 100]. Durch diese Ordnung erhöht sich ϵ' entlang c um einen Faktor 800 wohingegen entlang der a -Achse kein zusätzlicher Beitrag in der dielektrischen Funktion gemessen werden kann.

Die Züchtungen von Xu *et al.* ergaben Kristalle in Form hexagonaler Bipyramiden mit 1 mm bis 2 mm Kantenlängen [100, S.I.]. Im Folgenden soll kurz das aus der Lösungszüchtung von Joshua Gies erhaltene Material beschrieben und mit den Literaturdaten verglichen werden. Im Rahmen von XRD- und EDX-Analysen wurden die Kristallstruktur und Zusammensetzung der Kristallite und im REM außerdem ihre Morphologie festgestellt. Eine Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften des kristallinen Materials auf der planaren IDE-Struktur kann schwer sein, da nur ein geringer Anteil der Kristalle in der direkten Umgebung der Elektroden einen

Abbildung 7.3: REM-Aufnahmen der aus der Lösungszüchtung erhaltenen Kristallite des Co-MOFs.

Einfluss auf die gemessene Kapazität haben kann. Aus diesem Grund wurden, abgesehen von den aus der Lösungszüchtung erhaltenen Kristalliten, eine durch Mörsern zerkleinerte Variante in Pulverform hergestellt und ebenfalls untersucht. In Abb. 7.3 sind zwei REM-Aufnahmen der unbehandelten Kristallite dargestellt. Deutlich wird, dass das Material keineswegs große Einkristalle bildet, sondern vielmehr aus Ansammlungen vieler kleiner Kristallite zusammengesetzt ist. Diese Plättchen wiederum zeigen jedoch deutlich eine hexagonale Struktur. Bei Betrachtung des Pulvers bei hoher Auflösung in Abb. 7.4 wird dahingegen deutlich, dass auch diese hexagonalen Plättchen durch das Mörsern aufgebrochen wurden. Lediglich hin und wieder findet sich ein Kristallit, welcher in seiner Morphologie einer hexagonalen Pyramide entsprechen kann. Bei niedriger Vergrößerung wird jedoch deutlich, dass durch das Mörsern wie gewollt eine dichte Bedeckung der Oberfläche erreicht werden konnte und nicht, wie zuvor im Fall des unbehandelten Materials, lediglich einzelne große Kristallite vorliegen.

Die an beiden Formen des Co-MOFs durchgeführten XRD-Messungen sind im Anhang unter Abb. A.1 dargestellt. In der Pulverform des Materials können alle Reflexe des Diffraktogramms den aus der Kristallstruktur von Xu *et al.* errechneten Reflexen des Pulverdiffraktogramms zugeordnet werden. Interessanterweise werden für die unbehandelte Kristallitform weitere nicht in der Kristallstruktur des MOFs begründete Reflexe gemessen, was auf eine kristalline Fremdphase hinweist. Da es sich bei dem Pulver grundsätzlich um das gleiche Material handelt, ist davon auszugehen, dass diese Fremdphase während des Mörserns so verändert wurde, dass sie in XRD-Messungen nicht mehr detektiert werden kann. Auch wenn in den

Abbildung 7.4: REM-Aufnahmen des nach Mörsern erhaltenen Pulvers der aus der Lösungszüchtung erhaltenen Kristallite des Co-MOFs.

	Au [at%]	C [at%]	O [at%]	Co [at%]	Verhältnis C:O:Co
Co-MOF-Kristallite	23,14	28,42	35,65	12,78	2,3 : 2,9 : 1
Co-MOF-Pulver	20,77	27,33	37,04	14,86	1,83 : 2,49 : 1

Tabelle 7.1: Materialzusammensetzung des Co-MOFs für das gemörserte Pulver sowie die unbehandelten Kristallite laut EDX-Untersuchung. Messungen aus der Literatur lassen ein Verhältnis von 3:6:1 (C:O:Co) erwarten [100].

EDX-Messungen bereits eine für die Erdung im REM notwendige Goldschicht von einigen nm aufgebracht wurde, konnte das erwartbare stöchiometrische Verhältnis des MOFs (C:O:Co im Verhältnis 3:6:1), auch im Rahmen der Ungenauigkeiten von EDX-Messungen, nicht beobachtet werden. Vielmehr wurden die in Tabelle 7.1 gegebenen Verhältnisse gemessen. Dabei unterschieden sich die Messungen an den unbehandelten Kristalliten und die am Pulver im Rahmen der Messungenauigkeit von EDX nicht wesentlich, es wird jedoch sofort deutlich, dass ein Überschuss an Co im Material vorliegt.

In den Voruntersuchungen des Co-MOFs wurde also ermittelt, dass zwar durch die angesetzten Lösungszüchtungen kein phasenreines Material und im Vergleich zur Literatur deutlich kleinere Kristallite hergestellt werden konnten, jedoch ein großer Anteil des Materials der gewünschten kristallinen Phase des MOFs entspricht. Es konnte auch festgestellt werden, dass der kristalline Anteil des Materials durch den Mörserprozess nicht zerstört wird, da in der Röntgendiffraktometrie vergleichbare Reflexe an den ganzen Kristalliten wie auch dem Pulver gemessen werden konn-

ten. Beide Materialvarianten sollten sich also gut für eine Referenzmessung auf der verwendeten Sensorstruktur eignen.

7.2 Referenzmessungen am Co-MOF

Bevor Messungen an den zunächst unbekannten MOFs der GUF-Familie durchgeführt wurden, sollte mit den Messstrukturen zunächst das zuvor vorgestellte Referenzmaterial, der Co-MOF untersucht werden. So konnte sichergestellt werden, dass mit den erzeugten Elektrodenstrukturen im erreichbaren Temperaturbereich dielektrische Signale gemessen werden können. Aufgrund der hohen erwartbaren Signalstärken, wegen des ferroelektrischen Verhaltens, ist der Co-MOF hierfür gut geeignet. Im Folgenden sollen die an diesem System gemessenen Daten vorgestellt werden. Bereits in ersten Messungen auf mittels EBL hergestellten Strukturen auf SiO_2 konnte ein deutlicher Unterschied zwischen einer reinen Messstruktur ohne zusätzliches Material und der Struktur mit Co-MOF festgestellt werden. Das Aufbringen des Materials auf den Sensorstrukturen fand dabei stets über Drop-Casting statt. Wie bereits beschrieben, wurden zum einen Messungen an den in der solvothermalen Synthese erhaltenen Kristalliten sowie zum anderen an einem mittels Mörsers zerkleinerten Pulver des Materials durchgeführt. Die Grundlage hierfür legten Messungen an den Kristalliten, welche keine Signale auf den nun verwendeten Strukturen aus UV-lithographischer Herstellung erzeugen konnten. An dieser Stelle soll deswegen lediglich auf die Messungen am Co-MOF-Pulver eingegangen werden.

Abbildung 7.5 zeigt eine Übersicht dieser Messungen. Wie bereits zuvor wurde die dielektrische Funktion des Materials bei 100 zwischen 2 K und 299 K verteilten Temperaturen und jeweils 300 logarithmisch verteilten Frequenzen zwischen 10 Hz und 5 MHz gemessen. Deutlich erkennbar sind hier zwei verschiedene Merkmale. Einerseits zeigt sich im Bereich oberhalb von 200 K ein Übergang zwischen zwei verschiedenen Niveaus der dielektrischen Antwort des Systems. Andererseits ist bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen der Ausläufer eines weiteren Übergangs zu sehen, welcher im erreichbaren Temperaturbereich jedoch nicht vollständig aufgelöst werden kann. In der nun folgenden Analyse soll zunächst auf ersteren Übergang eingegangen werden.

Für eine genauere Darstellung des Übergangs wurde die dielektrische Funktion in einem kontinuierlichen Temperaturverlauf gemessen. In Abb. 7.6 ist hierzu ϵ' temperaturabhängig für drei verschiedene Frequenzen gezeigt. Es ist ein deutli-

Abbildung 7.5: Messungen am Pulver des Co-MOFs auf Al_2O_3 bei 100 zwischen 2 K und 299 K verteilten Temperaturen und jeweils 300 logarithmisch verteilten Frequenzen zwischen 10 Hz und 5 MHz. Daten oberhalb von 500 kHz sind aufgrund von Artefakten nicht dargestellt.

Abbildung 7.6: Temperaturabhängigkeit im Verhalten des Co-MOFs für den Realteil der dielektrischen Funktion *links* sowie eine Anpassung mit einem erweiterten Modell für dipolare Rotoren (vgl. Glg. 7.1) bei geglätteten Daten *rechts* für verschiedene Frequenzen bei 100 mV Anregungsspannung. Für den Fit wurden die aus der Arrhenius-Analyse (Abb. 7.8) ermittelten Werte $E_B = 21,39$ kcal/mol, $\omega_0 = 2,69 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ verwendet und zusätzlich $A = 4,4 \times 10^{-22} \text{ J}$, $S = 0,0$ kcal/mol und $D = 1,2$ bestimmt.

cher mit einem vorherigen Maximum verbundener Übergang festzustellen, welcher mit steigender Messfrequenz zu höheren Temperaturen verschoben wird. Markiert sind dabei die Peak-Temperatur (225 K) bei einer Frequenz von 1 kHz sowie die von Xu *et al.* [100] ermittelte Curie-Temperatur für die ferroelektrische Phase des MOFs bei 191 K. Die starke Diskrepanz dieser beiden Werte und die Tatsache, dass die Übergangstemperatur eine Frequenzabhängigkeit zeigt, weist darauf hin, dass es sich bei diesem Übergang nicht um einen Effekt der Ferroelektrizität handelt. Betrachtet man umgekehrt analog zu Zhao [29] die in Kapitel 3.3.3 eingeführte Temperaturabhängigkeit des Einflusses eines dipolaren Rotors auf die dielektrische Funktion so wird schnell deutlich, dass auch ein reines Modell eines dipolaren Rotors für das beobachtete Verhalten nicht ausreicht. Zwar kann bei einer geringen Asymmetrie S eine Überhöhung von ε' in der Temperaturabhängigkeit beobachtet werden und auch der Frequenz-Shift kann grundsätzlich erklärt werden, jedoch ist deutlich eine zusätzliche Temperaturabhängigkeit in ε' zu erkennen. Um den beobachteten Übergang isoliert zu betrachten und für den Restwert der dielektrischen Funktion aufzukommen wurde für die Anpassung in Abb. 7.6 *rechts* das folgende, erweiterte Modell angenommen:

$$\varepsilon'(\omega, T) = \frac{A}{k_B T} \text{sech}^2 \left(\frac{S}{2k_B T} \right) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} + D. \quad (7.1)$$

Abbildung 7.7: Frequenzabhängigkeit des dielektrischen Übergangs für Temperaturen zwischen 200 K und 235 K mit einem Fit mittels des Havriliak/Negami-Modells. Die Fit-Parameter sind in Tab. 7.2 gegeben.

Die Temperaturabhängigkeit des Übergangs unterhalb von 200 K wird dabei zunächst vernachlässigt. Im Fit wurden die aus der später dargestellten Arrhenius-Analyse und dort physikalisch eingeordneten ermittelten Werte $E_B = 21,39 \text{ kcal/mol}$ sowie $\omega_0 = 2,69 \times 10^{25} \text{ s}^{-1}$ benutzt und unter Verwendung von Glg. 3.40 das zugehörige τ ermittelt. Die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Daten konnte mit den Werten $A = 4,4 \times 10^{-22} \text{ J}$, $S = 0,0 \text{ kcal/mol}$ und $D = 1,2$ erhalten werden. Deutlich erkennbar sind jedoch noch immer starke Diskrepanzen zwischen den theoretisch ermittelten und den gemessenen Werten. Eine reine Erklärung über ein so einfach angepasstes Modell ist also nicht ohne weiteres möglich. Ersichtlich wird jedoch, dass von einer sehr geringen Asymmetrie S zwischen den verschiedenen Energieminima im Relaxationsverhalten auszugehen ist.

Weiterhin kann der Übergang in seiner Frequenzabhängigkeit analysiert werden. Hierzu wurde diese bei für den Übergang relevanten Temperaturen in Abb. 7.7 aufgetragen. Wie in Kapitel 3.3.2 erläutert kann die dielektrische Relaxation durch verschiedene Modelle beschrieben werden. Am umfassendsten bezieht das Havriliak/Negami-Modell die Möglichkeiten der Veränderung eines klassischen Debye-Übergangs mit ein. Dieses wurde nun verwendet, um den beobachteten Übergang bestmöglich zu beschreiben. Mit den in Tabelle 7.2 dargestellten Parametern konnte

Tabelle 7.2: Ergebnisse der Anpassung der Daten aus Abb. 7.7 mit dem Havriliak/Negami-Modell nach Glg. 3.36. Die Spalten τ und ω stellen die aus τ_{HN} ermittelten Werte für einen Debye-Übergang dar.

T [K]	ε_∞	ε_s	τ_{HN} [s]	β	γ	τ [s]	ω [s ⁻¹]
203,60	1,21	1,38	4,73E-03	1,00	0,36	2,09E-03	4,78E+02
206,60	1,21	1,36	5,40E-04	0,81	0,51	2,62E-04	3,81E+03
209,50	1,22	1,35	1,58E-04	0,79	0,72	1,10E-04	9,09E+03
212,40	1,22	1,35	7,58E-05	0,80	0,65	4,74E-05	2,11E+04
215,30	1,22	1,34	3,67E-05	0,85	0,56	2,04E-05	4,91E+04
218,10	1,22	1,34	1,03E-05	0,77	0,80	8,04E-06	1,24E+05
221,00	1,20	1,34	7,25E-06	0,82	0,51	3,60E-06	2,78E+05
223,90	1,22	1,34	2,79E-06	0,75	0,70	1,84E-06	5,43E+05
226,70	1,20	1,34	5,04E-07	0,66	1,00	5,04E-07	1,98E+06
229,70	1,16	1,34	2,32E-07	0,65	1,00	2,32E-07	4,31E+06
232,52	1,18	1,33	1,89E-07	0,72	1,00	1,89E-07	5,30E+06

eine sehr gute Anpassung der gemessenen Daten erreicht werden. Am verlässlichsten sind dabei die bei den mittleren Temperaturen ermittelten Werte, da hier der vollständige Übergang zu erkennen ist. An diesen kann festgestellt werden, dass eine reine Anpassung mit einem symmetrisch oder asymmetrisch gestreckten Debye-Übergang nach Cole/Cole bzw. Cole/Davidson nicht ausreicht [2]. Außerdem können aus der verschobenen Übergangsfrequenz τ_{HN} die entsprechenden Debye-Übergangsfrequenzen ω ermittelt werden^f. Es handelt sich also bei dem untersuchten Übergang, wie zuvor bereits angenommen, um ein Relaxationsphänomen und nicht um einen Effekt der Ferroelektrizität des Materials.

Zusätzlich kann der dielektrische Verlust $\Delta \tan(\delta)$ betrachtet werden. Der Buchstabe Δ weist hier darauf hin, dass von den Daten die im vorherigen Kapitel dargestellten Leermessungen abgezogen wurden, wie dies für den Verlust möglich ist, um so eine von der Messstruktur unabhängige Darstellung zu erhalten. Ebenfalls der Ausführung von Zhao [29] folgend sollten die Maximumtemperaturen des dielektrischen Übergangs, wie in Abb. 7.8 *links* dargestellt, einem aktivierten Verhalten folgen (vgl. Glg. 3.40). Deswegen empfiehlt sich eine Arrhenius-Darstellung der ermittelten Temperaturen:

$$\ln(\omega) = -\frac{E_B}{k_B} \frac{1}{T_{\text{Peak}}} + \ln(\tau_0). \quad (7.2)$$

^fvgl. Kap. 3.3, S. 25: $\tau_{\text{HN}} = \tau \left[\sin \frac{\beta\pi}{2+2\gamma} \right]^{1/\beta} \left[\sin \frac{\beta\gamma\pi}{2+2\gamma} \right]^{-1/\beta}$ [2]

Abbildung 7.8: Temperaturabhängigkeit im Verhalten des Co-MOFs für den auf die Leerstruktur normierten dielektrischen Verlust *links* sowie eine Arrhenius-Analyse der auftretenden Peak-Temperaturen *rechts*.

Diese ist auf der rechten Seite von Abb. 7.8 durchgeführt und über einen linearen Fit die Parameter aus Glg. 7.2 ermittelt worden. Vergleicht man die ermittelten Werte mit dipolaren Rotoren aus anderen MOF-System, welche im Rahmen der Übersicht von Gonzalez-Nelson *et al.* [32] aufgelistet wurden, so wird deutlich, dass die ermittelte Aktivierungsenergie E_B durchaus mit den dort angegebenen Werten übereinstimmen. Die Testfrequenz ω_0 hingegen ist für große Rotoren in molekularen Dipolen deutlich zu hoch. Bei Betrachtung der Kristallstruktur des Co-MOFs liegt ein solcher rotierender Dipol außerdem nicht nahe. Vielmehr handelt es sich bei dem beobachteten Phänomen vermutlich um ein *Order-/Disorder*-Phänomen eines Wasserstoffatoms des Ammonium-Kations. Vorstellen kann man sich dies als einen Tunnelprozess des Wasserstoffatoms zwischen zwei verschiedenen äquivalenten Positionen des Wasserstoffs im Molekül. In diesem Fall entspricht E_B einer Tunnelbarriere und ω_0 einer durch die geringen Abmessungen des Dipols deutlich erhöhten Testfrequenz.

Zuletzt soll auch der bei hohen Temperaturen und niedrigen Frequenzen in Abb. 7.5 auftretende Übergang näher untersucht werden. Auffällig ist dabei, dass dieser für kleine Frequenzen stark ansteigt und kein Abflachen des Anstiegs zu beobachten ist. Wie in Kapitel 3.4 aufgeführt ist für den Fall von Elektrodenpolarisationseffekten genau ein solches Verhalten zu erwarten. In Abb. 7.9 ist dazu der Realteil von ϵ gegen die Frequenz für Temperaturen über 258 K aufgetragen und mit dem von Schönhals und Kremer [2] nach Glg. 3.41 gegebenen Zusammenhang angepasst. Da sich eine sehr gute Beschreibung der Daten ergibt, kann angenommen werden, dass es sich bei dem hier beobachteten Effekt um Elektrodenpolarisation handelt. Aus diesem Grund

Abbildung 7.9: Frequenzabhängige Messungen der dielektrischen Funktion für Temperaturen oberhalb von 258 K, welche mit dem angegebenen Fit einer Maxwell-Wagner-artigen Elektrodenpolarisation zugeordnet werden können (vgl. Glg. 3.41).

ist das Verhalten bei hohen Temperaturen nicht direkt dem Co-MOF zuzuordnen sondern vielmehr ein im Messprinzip begründeter Effekt.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass für die beiden beobachteten Effekte bei Messungen des Co-MOFs auf den verwendeten Messstrukturen Begründungen gefunden werden konnten. Normalerweise sollte auch die Ferroelektrizität des Materials in einem solchen Aufbau ein deutliches Signal erzeugen. Im Rahmen weiterer Untersuchungen an dem Material durch Alfons Schuck^g wurde der MOF weiter auf seine magnetischen Eigenschaften hin untersucht. Hier wurde deutlich, dass es Unterschiede im Verhalten der unbehandelten Kristallite und des Pulvers gibt. Außerdem wurde schon durch Xu *et al.* [101, S.I.] und auch in diesen Messungen deutlich, dass das Material empfindlich auf den Kontakt mit Wasser reagiert. Da dies bei den hier vorgestellten Messungen noch nicht bekannt war, kann auch eine Veränderung der Kristallstruktur und eine damit einhergehend Unter-

^gBisher unveröffentlichte Messergebnisse.

drückung der Ferroelektrizität dazu geführt haben, dass solche Effekte hier nicht beobachtet werden konnten. Die grundlegend für diese Arbeit wichtige Frage, ob auf den gewählten Messstrukturen grundsätzlich Signale eines darauf aufgetragenen Materials gemessen werden können, konnte durch den Co-MOF bestätigt werden. Aus diesem Grund wurden im Folgenden weitere Untersuchungen an den MOFs der GUF-Familie vorgenommen.

7.3 Untersuchungen an den MOFs der GUF-Familie

Im Verlauf dieser Arbeit wurde schrittweise ein Messprotokoll erarbeitet, indem – wie zuvor in Kapitel 6 beschrieben – zunächst die Messstruktur und im Anschluss die Messungen selbst optimiert wurden. Parallel dazu wurden durch Joshua Gies die im Rahmen seiner Masterarbeit [30] entwickelten Erkenntnisse zur SURMOF-Synthese weiter verfeinert. Die bisher durchgeführten Messungen sind aus diesem Grund stets nur als Momentaufnahmen des aktuellen Kenntnisstands anzusehen. Vor allem kann der Eindruck entstehen, dass keine konsequent durchgeführte Messreihe entstanden ist. Dies ist jedoch einfach der Tatsache geschuldet, dass für eine solche Messreihe bisher keine Grundlage gefunden wurde. Nachdem zwar mit den IDE-UV-Strukturen auf Saphir eine Messumgebung geschaffen wurde, welche den Anforderungen an eine Analyse der Eigenschaften der MOFs genügt, sind bis jetzt keine Wachstumsbedingungen gefunden worden, welche zu deutlich messbaren Signalen in der dielektrischen Spektroskopie führen. Wie später gezeigt wird, konnte bisher noch kein Nachweis über einen rotierenden Dipol in den betrachteten Systemen geführt werden. In der systematischen Optimierung der Parameter können die hier gezeigten Messungen jeweils Beispiele vielversprechender Kandidaten darstellen, eben aber nicht eine Messreihe mit dem Fokus auf der Variation eines bestimmten Parameters. Im Folgenden sollen die Messungen gezeigt werden, welche an drei der vier eingeführten MOF-Systeme durchgeführt wurden. Es handelt sich zunächst um den ausführlich untersuchten GUF-I sowie die zuletzt neu eingeführten Varianten GUF-II und GUF-IV. Dabei sollen nur die Ergebnisse vorgestellt werden, die direkt durch den Autor gewonnen wurden und weitere Erkenntnisse nur zur Erklärung der Messergebnisse hinzugezogen werden. Jeweilige Unterschiede in der Synthese, speziell im Bezug auf die verwendeten Kupfer-Quellen und Anzahl der Zyklen im LbL-Verfahren werden bei den jeweils vorgestellten Messungen erwähnt und können Tab. C.1 entnommen werden.

Abbildung 7.10: REM-Aufnahmen von Chip 50 mit GUF-I aus LbL 160 auf IDE-UV-Struktur. *Links:* Übersichtsaufnahme zur Beurteilung des Bedeckungsgrades und *Rechts:* Detailaufnahme unter 52°-Winkel im REM zur Verdeutlichung der Kristallmorphologie.

7.3.1 Untersuchungen an GUF-I

GUF-I entspricht dem für das Projekt vorgesehenen MOF-System, weswegen der Fokus der Untersuchungen auf diesem System lag. Mit der ersten optimierten IDE-Struktur auf Al_2O_3 wurde dieser zunächst in der Standardsynthese nach Gies [30] auf ein solches Substrat aufgebracht (Chip 50 mit LbL160). In Abb. 7.10 sind hierzu zwei REM-Aufnahmen gegeben, welche an dem gleichzeitig im Reaktor und sonst identisch behandelten *face-up*-Substrat gewonnen wurden. Diese zeigen, dass zwar keine dichte Schicht des SURMOFs, trotzdem aber viel und vor allem kristallines Material gewachsen ist. Zudem sind die kubische Grundstruktur und eine Ausrichtung der Kristallite entlang der Achsen dieser kubischen Strukturen auffällig. In Detailaufnahmen wird jedoch deutlich, dass in den Kristalliten viele Risse, Schichtbildung und Verwachsungen zu sehen sind. Zusätzlich können Lichtmikroskopieaufnahmen bestätigen, dass keinen Unterschied im Wachstum auf den Goldstrukturen und dem freiliegenden Substrat festzustellen ist. Das Aufbringen der SAM auf dem Substrat hat also nicht zu einem bevorzugten Wachstum der Kristallite auf den Goldstrukturen geführt und dort auch keine eindeutige Vorzugsrichtung in der Ausrichtung der Kristallite bedingt. Zwischen den vergleichsweise großen Kristalliten ist zusätzlich eine Bedeckung des gesamten Substrats mit sehr feinem, stiftförmigen Material sichtbar (vgl. Abb. 7.13), welches aus Überresten der Synthese, wie beispielsweise ausgefallenen Kupfer-Salzen, stammen kann.

Trotz der großen und geordneten Materialmenge auf den Substraten konnte in

Abbildung 7.11: Dielektrische Spektroskopiemessungen an Chip 50 mit GUF-I aus LbL 160 auf Al_2O_3 : Frequenzspektren $\varepsilon'(f)$ zwischen 100 Hz und 500 kHz bei 100 verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 7.12: Dielektrische Spektroskopiemessungen an Chip 50 mit GUF-I aus LbL 160. *Links:* Kontinuierliche Messung des Realteils $\varepsilon'(T)$ sowie *Rechts:* Differenz im dielektrischen Verlust zwischen bedeckter und leerer Messstruktur bei 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz und $U_0 = 100$ mV Anregungsspannung. Zur Rauschreduzierung wurde ein Savitzky-Golay-Filter 3. Ordnung angewandt.

Abbildung 7.13: Aufnahmen von Chip 52 mit GUF-I aus LbL 167 auf IDE-UV-Struktur. *Links:* Übersichtsaufnahme des *face-down*-Substrats mit dem Lichtmikroskop zur Beurteilung des Bedeckungsgrades. *Mitte:* REM-Aufnahme eines einzelnen Kristallits an einem *face-up*-Substrat und *Rechts:* Detailaufnahme unter 52°-Winkel im REM zur Verdeutlichung des zusätzlichen Materials zwischen den größeren Kristalliten.

den Messungen (siehe Abb. 7.11 und 7.12) kein klarer Signalunterschied im Vergleich zu den vorherigen Leermessungen an vergleichbaren Substraten festgestellt werden. Grundsätzlich ist über den gesamten untersuchten Temperaturbereich von 2 K bis 300 K nur eine leichte Temperaturabhängigkeit des Realteils der dielektrischen Funktion zu verzeichnen. Auffällig sind zudem die in der Temperaturabhängigkeit auftretenden Sprünge zwischen zwei verschiedenen Niveaus der dielektrischen Antwort. Diese treten sogar noch häufiger in den weiteren gezeigten Messungen auf, konnten bis jetzt aber nur durch interne Umschaltprozesse im Messgerät und nicht durch die Probe selbst erklärt werden. Sie kommen zufällig vor und sind bei Wiederholung der Messung nicht an den selben Stellen reproduzierbar. Einen Hinweis auf ein Relaxationsphänomen, wie noch zuvor beim Co-MOF, kann jedoch an dieser Stelle nicht festgestellt werden. Weder in den einzelnen Frequenzabhängigkeiten noch im Verlustfaktor ist ein Anzeichen für ein Debye-artiges Verhalten zu sehen. Lediglich einige Frequenzverläufe zeigen eine Frequenzabhängigkeit, welche jedoch nicht physikalisch erklärt und ebenfalls nicht reproduziert werden kann. Auf diese soll später noch einmal am Beispiel einer anderen Probe eingegangen werden.

Ein sehr ähnliches Bild in den Messungen zeigt sich für Chip 52 aus LbL-167. Hier wurde um größere Kristallite zu bevorzugen das Mischungsverhältnis der Cu^{2+} -Quellen umgekehrt, sodass das Kupfersulfat und das Kupfertrifluoracetat nun im Verhältnis 3:1 vorgelegt wurden. Der Grundgedanke hinter der Vergrößerung der Kristallite war die Erhöhung der Signalqualität durch bevorzugtes Wachstum einzelner wohlgeordneter Kristallite. Wie erwartet haben sich durch die geänderten Wachstumsbedingungen die in Abb. 7.13 gezeigten größeren Kristalle gebildet. Außerdem

zeigt die dortige Lichtmikroskopieaufnahme, an der *face-down* Struktur, deren dielektrische Antwort später vermessen wurde, deutlich andere Wachstumsbedingungen auf der Elektrodenstruktur als daneben. Dies weist darauf hin, dass durch die Verwendung der SAM die Wachstumsbedingungen auf dem Gold verändert werden konnten. Dieses selektive Wachstum war, wie Lichtmikroskopieaufnahmen zeigen, auf die *face-down*-Probe aus der Züchtung beschränkt und konnte deshalb in den REM-Aufnahmen am *face-up*-Substrat nicht weiter untersucht werden. Auf der Elektrodenstruktur haben sich jedoch die Kristallite im Lichtmikroskop nicht zwischen den beiden Ausrichtungen der Substrate unterschieden, weswegen davon auszugehen ist, dass die Messungen an Kristalliten, wie sie in Abb. 7.13 in der Mitte gezeigt sind, stattgefunden haben. Auffällig ist hier die deutlich geringere Kristallqualität. Zwar sind hier noch klare Kanten in den Kristalliten zu erkennen, von einem eindeutigen Habitus ganzer Kristallite kann jedoch aufgrund der starken Verwachsungen nicht mehr gesprochen werden. Wegen der Änderung der Wachstumsbedingungen konnten außerdem die zuvor beobachteten stark anisotrop wachsenden, stiftförmigen Kristallite zwischen den großen Kristalliten nicht wie gewünscht eliminiert werden, sondern sind sogar verstärkt aufgetreten (vgl. Abb. 7.13 *rechts*). In den Messungen an dieser Strukturvariante sind ebenso wie zuvor keine interessanten Merkmale zu sehen, es treten lediglich die zuvor erwähnten Übergänge häufiger auf.

Bei erneuter Betrachtung der Elektrodenstrukturen und der vermuteten Ausbreitung der Feldlinien zwischen den Elektroden wird deutlich, dass eventuell sogar nur eine sehr dünne Schicht des auf den Elektroden befindlichen Materials wirklich zum gemessenen Signal beitragen kann. Stimmt dies, so ist es gerechtfertigt anzunehmen, dass sogar das zuvor beobachtete, in der Züchtung entstandene dünne Material nicht klar definierter Zusammensetzung zwischen den großen Kristalliten, vorwiegend die gemessene dielektrische Antwort beeinflusst. Aus diesem Grund wurden im Anschluss mit LbL-187 und 188 die Anzahl der Zyklen in der Synthese um einen Faktor 3 erhöht, mit dem Ziel einen deutlich höheren Bedeckungsgrad der Strukturen mit dem gewünschten SURMOF zu erreichen. Außerdem wurde nun mit reinen Lösungen der beiden verwendeten Kupfer-Salze gearbeitet, sodass bei LbL-187 ausschließlich das Kupfer-Trifluoracetat und im Fall von LbL-188 das Kupfersulfat Verwendung fand (vgl. Tab. C.1).

Lichtmikroskopieaufnahmen an diesen Substraten sind in Abb. 7.14 dargestellt und zeigen deutliche Unterschiede in der Kristallqualität und dem Bedeckungsgrad. Während *links* in LbL-187 eine deutlich höhere Bedeckung erreicht werden konnte ist hier im Vergleich zu LbL-188 eine auf den ersten Blick deutlich schlechtere Kri-

Abbildung 7.14: Lichtmikroskopieaufnahmen an LbL-187 (*links*) sowie LbL-188 (*rechts*) mit GUF-I. Dabei stammen die Aufnahmen jeweils von face-down-Substraten und die Messungen von Chip 60 haben am Substrat mit LbL-187 stattgefunden.

stallqualität festzustellen. Dies kann speziell an den schärferen für LbL-188 sichtbaren Kanten und der Transparenz der Kristallite festgemacht werden. Für eine dielektrische Messung sind also beide Proben nicht ideal geeignet. Zusätzlich durchgeführte XRD-Untersuchungen, welche in Anhang B.1 gegeben sind, zeigen jedoch, dass für die Züchtung LbL-188 lediglich ein einziger Reflex auftritt, welcher keiner der bekannten Kristallebenen von GUF-I zugeordnet werden kann. Somit ist fraglich, ob es sich bei dem durch LbL-188 gewonnenen Material überhaupt um den gewünschten MOF handelt. Die für LbL-187 aufgenommenen Reflexe können wiederum fast ausschließlich durch GUF-I erklärt werden. Auch hier ist der in LbL-188 auftretende, unbekannte Reflex vorhanden. Zudem fehlen einige Reflexe des Pulver-Diffraktogramms, was auf eine bevorzugte Ausrichtung der Kristallite in LbL-187 hinweist. Aus diesem Grund haben die dielektrischen Messungen, trotz der laut Lichtmikroskopie deutlich geringeren Kristallqualität, ausschließlich an diesem Material stattgefunden. Wie zuvor zeigen jedoch auch diese, in Abb. 7.15 und 7.16 gezeigten Messungen keine Hinweise auf ein Relaxationsphänomen in der Probe, jedoch eine deutliche Abweichung der dielektrischen Funktion von der leer gemessenen Struktur. Auch hier sind erneut deutlich nicht reproduzierbare Sprünge zwischen zwei verschiedenen Niveaus der dielektrischen Funktion zu erkennen. Zudem zeigen einige Messungen kontinuierliche Übergänge zwischen diesen beiden Niveaus, wie sie bereits zuvor erwähnt wurden. In Abb. 7.15 sind diese bei tiefen Temperaturen gut zu sehen. Jedoch ist eine Erhöhung von ϵ' mit zunehmender Frequenz in die-

Abbildung 7.15: Dielektrische Spektroskopiemessungen an Chip 60 mit GUF-I aus LbL-187 auf Al_2O_3 : Frequenzspektren $\varepsilon'(f)$ zwischen 100 Hz und 500 kHz bei 100 verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 7.16: Dielektrische Spektroskopiemessungen an Chip 60 mit GUF-I aus LbL-178. *Links:* Kontinuierliche Messung des Realteils $\varepsilon'(T)$ sowie *rechts:* Differenz im dielektrischen Verlust zwischen bedeckter und leerer Messstruktur bei 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz und $U_0 = 100$ mV Anregungsspannung. Zur Rauschreduzierung wurde ein Savitzky-Golay-Filter 3. Ordnung angewandt.

Abbildung 7.17: Dunkelfeld-Lichtmikroskopieaufnahmen an LbL-180 auf Chip 53 mit GUF-II (*links*) sowie LbL-179 auf Chip 54 mit GUF-IV (*rechts*). Dabei stammen die Aufnahmen jeweils von den face-down-Substraten, an welchen die Messungen stattgefunden haben.

sem System nicht physikalisch zu erklären und auch ist die Position des Übergangs in der Frequenz nicht systematisch von der Temperatur abhängig. Da auch diese Übergänge weder erklärt noch reproduziert werden können, ist davon auszugehen, dass sie nicht von den untersuchten Proben, sondern vielmehr einer Ungenauigkeit im Messgerät bei sehr kleinen Strömen herrühren.

7.3.2 Untersuchungen an GUF-II und GUF-IV

Aufgrund der fehlenden Signale einer dielektrischen Relaxation bei den Untersuchungen am GUF-I-System wurde auch die Möglichkeit diskutiert, dass die im Pillar-Molekül verankerten Dipole an einer freien Rotation gehindert werden können. Die Einkristallstrukturlösungen des MOFs enthalten Hinweise darauf, dass zwar die Paddlewheel-Motive gut aufgelöst werden konnten, der Pillar jedoch Fehlordnungen besitzt. Zudem ist bekannt, dass das System zur Interpenetration neigt und im Allgemeinen häufig Lösemittelrückstände der Synthese die Poren von MOFs belegen [30]. Es ist also nicht auszuschließen, dass ein Dipol im Pillar-Molekül sterisch an einer Rotation gehindert wird. Aus diesem Grund wurden zwei weitere Systeme mit dipoltragenden Pillar-Molekülen untersucht (vgl. Abb. 7.2).

In Abb. 7.17 sind zu beiden GUFs Lichtmikroskopieaufnahmen gegeben. Auf der linken Seite, im Fall von GUF-II aus LbL-180, kann eine vergleichsweise hohe Bedeckung der Elektroden mit dem gewünschten Material festgestellt werden. Zudem wird deutlich, dass die Kristallite selbst größtenteils kubisch und in der Ebene der

Abbildung 7.18: Temperaturabhängige dielektrische Spektroskopie bei 1 kHz, 10 kHz und 100 kHz. *Links:* Chip 53 mit GUF-II aus LbL-180 mit $U_0 = 1$ V. *Rechts:* Chip 54 mit GUF-IV aus LbL-179 $U_0 = 100$ mV. Zur Rauschreduzierung wurde jeweils mit einem Savitzky-Golay-Filter 3. Ordnung gearbeitet.

Elektroden ausgerichtet sind. Zuletzt ist in weiteren Aufnahmen ersichtlich, dass das Material vermehrt auf den Elektroden auftritt. Da zusätzlich GUF-II den kleinsten Dipol mit vor allem der kleinsten räumlichen Ausdehnung im Pillar besitzt, ist die Annahme gerechtfertigt, dass sich dieser leichter rotieren lässt und weniger durch eine Füllung der Poren behindert wird. GUF-II ist jedoch ein noch wenig untersuchtes System, für welches – selbst in der Synthese als *bulk*-MOF – noch Probleme auftreten. Aufgrund der fehlenden Erfahrung mit dem System konnte bis jetzt nicht sichergestellt werden, dass es sich bei dem als SURMOF gezüchteten Material wirklich um den gewünschten MOF handelt. Messungen an diesem System zeigen zwar, wie in Abb. 7.18 *links* zu sehen, Sprünge in der Temperaturabhängigkeit, es gibt jedoch erneut keine Hinweise auf ein Relaxationsphänomen.

Ein vergleichbares Bild zeichnet sich für die Messungen an Chip 54 ab, für welche in Abb. 7.18 *rechts* drei Temperaturabhängigkeiten gegeben sind. Der hier untersuchte GUF-IV aus LbL-179 ist ein besser bekanntes System, für welches auch Einkristallstrukturdaten vorliegen. Bereits in den Lichtmikroskopieaufnahmen an der untersuchten Probe wird deutlich, dass der Bedeckungsgrad in diesem Fall deutlich geringer ist. Zudem gibt es große Unterschiede in der Kristallitgröße und bei näherer Betrachtung auch ihrer Morphologie. Von deutlich kubischen Kristalliten, wie noch zuvor im Fall von LbL-180, kann hier nicht gesprochen werden. Aus diesem Grund ist nicht sichergestellt, dass es sich bei dem SURMOF, an welchem die Messungen stattgefunden haben, wirklich um GUF-IV handelt. Bevor die hier gewonnenen Erkenntnisse noch einmal zusammengefasst werden, soll im folgenden

Abschnitt noch auf die Kombination eines Pt(C)-Deponats mit einem der betrachteten MOF-Systeme eingegangen werden.

7.4 Kombination Pt(C) mit MOF-Systemen

In den vorherigen Abschnitten wurde gezeigt, dass die MOFs der GUF-Familie nicht ausreichend erforscht sind, um ihr Verhalten isoliert verstehen zu können. In einem solchen Stadium muss bei einer Erweiterung des untersuchten Systems sehr vorsichtig vorgegangen werden. Eine Kombination der GUFs mit den in Kapitel 5 untersuchten Pt(C)-FEBID-Deponaten sollte daher erst vorgenommen werden, wenn beide Systeme isoliert verstanden sind. Deutliche und zu großen Teilen verstandene Signale zeigte jedoch der Co-MOF, sodass sich eine Kombination dieser beiden Systeme anbot. Hierzu wurde zunächst ein Pt(C)-FEBID-Deponat auf einem Al_2O_3 -Substrat mit MFIA-DUT-Elektrodenstruktur geschrieben. Dieses wurde genau wie in Kapitel 5.4 beschrieben mit einer effektiven Probenlänge von $6\text{ }\mu\text{m}$ zwischen die vier Kontakte des Layouts deponiert. Dabei wurde eine Bestrahlungsdosis von $49,09\text{ nC }\mu\text{m}^{-2}$ verwendet, da in vorherigen Untersuchungen von Marcel Winhold [14] festgestellt wurde, dass bestrahlte Deponate unempfindlicher gegenüber einer Widerstandsänderung aufgrund von Oxidation an Luft sind, aber noch ausreichend Variation in den Impedanzspektren der Probe gegeben sein sollte.

Das bestrahlte Pt(C)-Deponat wurde im Kryostat hinsichtlich seiner Impedanz untersucht, um eine Referenzmessung zu erhalten. Dieselben Messungen sind dann wiederholt worden, nachdem eine dünne Schicht des Co-MOFs durch Auftropfen einer Suspension des Pulvers in Ethanol aufgebracht worden war. Das Trocknen der Probe wurde durch einen schwachen Stickstoff-Gasstrom beschleunigt, um einen Einfluss der Alterung des Deponats an Luft so gering wie möglich zu halten.

Abbildung 7.19 zeigt auf der linken Seite zunächst temperaturabhängige Messungen der Leitfähigkeit für den Gleichstromfall und drei weitere Messungen bei den Frequenzen 100 Hz, 1 kHz und 10 kHz. Dabei sind jeweils die Messungen am reinen Pt(C)-Deponat mit einer durchgezogenen Linie dargestellt, wohingegen die Messungen mit Co-MOF durch gepunktete Linien gekennzeichnet sind. Es ist zunächst zu beobachten, dass während die Kurve bei 100 Hz noch bis unterhalb von 150 K dem Verlauf der *d.c.*-Messung folgt, zeigen darüber liegende Frequenzen diese Abnahme der Leitfähigkeit mit fallender Temperatur nicht mehr. Im Fall der Messung bei 10 kHz ist bereits bei Raumtemperatur eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit festzustellen. Beim Vergleich mit den in Kapitel 5.5 gezeigten Messungen an Pt(C)-Deponaten

Abbildung 7.19: Temperaturabhängige Messungen an Pt(C)-Deponaten mit (gepunktete Linie) und ohne (durchgezogene Linie) Co-MOF. *Links:* Die reine Leitfähigkeit des Platindeponats im Gleichstrom- sowie Wechselstromfall bei festen Frequenzen. *Rechts:* Darstellung des Quotienten aus Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit für frequenzabhängige Messungen.

ist dieses Verhalten zu erwarten.

Weiterhin auffällig ist, dass der aufgebraute Co-MOF im Fall der Gleichstrommessung die Leitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich erhöht, wohingegen in den frequenzabhängigen Messungen die Leitfähigkeit mit MOF gegenüber der Leermessung des Deponats verringert ist. Der Gleichstromfall ist bei Betrachtung der Aktivierungstemperatur für das inelastische Co-Tunneln (vgl. Glg. 2.16) erklärbar, da hier bei steigender dielektrischer Funktion ein Absinken von T_0 zu erwarten ist, weswegen im cVRH nach Glg. 2.15 ein Anstieg der Leitfähigkeit plausibel ist.

Der frequenzabhängige Anteil der Messungen ist deutlicher noch in Abb. 7.19 *rechts* dargestellt. Hierbei ist äquivalent zum dielektrischen Verlust der Quotient aus dem Real- und Imaginärteil der Leitfähigkeit dargestellt. Die negativen Werte bei höheren Temperaturen sind in diesem Fall noch auf Messfehler zurückzuführen, welche mit dieser Messstruktur aufgetreten sind (vgl. Kap. 5.4). Betrachtet man also nur die Position der auftretenden Maxima, so wird deutlich, dass diese zunächst mit steigender Frequenz zu höheren Temperaturen verschoben sind. Zudem ist auch hier die zuvor beobachtete Verringerung der Leitfähigkeit bei Aufbringen des MOFs durch eine Verschiebung der Maximumposition ausgedrückt. Im sehr einfachen Bild einer RC-Parallelschaltung, in welcher der Gleichstromwiderstand der Probe durch einen Widerstand R und die Wechselstromanteile in einer Kapazität C beschrieben werden, ist eine solche Verschiebung erklärbar. Eine Erhöhung der Kapazität wird eine Verringerung der Grenzfrequenz des RC-Gliedes bewirken. Eine niedrigere Frequenz

bewirkt, wie in den Daten zu erkennen eine Verschiebung des Maximums zu niedrigeren Temperaturen. Dies bedeutet jedoch bei fester Messfrequenz im Umkehrschluss eine Erhöhung der Leitfähigkeit. Das einfache Bild eines RC-Parallelgliedes kommt also schnell an seine Grenzen und lässt das beobachtete Verhalten der Probe nicht erklären.

Es gibt einen deutlichen Unterschied im dominierenden Einfluss eines außen aufgetragenen Dielektrikums auf die Leitfähigkeit eines Platindeponats je nach Frequenz des angelegten Feldes. Für eine Anwendung in einem Sensorprinzip ist eine Veränderung einer Maximumsposition abhängig von der dielektrischen Funktion der Umgebung ideal, da diese einen einfach zu identifizierenden Punkt des Spektrums darstellt. Bildet man ebenfalls äquivalent zum dielektrischen Verlust zusätzlich die Differenz aus den Messungen mit und ohne MOF, so entsteht ein Nulldurchgang, an welchem eine Änderung der dielektrischen Funktion sogar noch sensitiver festzustellen sein wird.

Der zuvor auf IDE-Strukturen beobachtete Übergang (vgl. Abschnitt 7.2) konnte jedoch an dieser Stelle nicht beobachtet werden. Dies beleuchtet ein Problem miniaturisierter Sensorik. Die Leitfähigkeit des Pt(C)-Deponats ist nur auf die direkte dielektrische Umgebung sensitiv, kann also räumlich entfernte Veränderungen nicht aufnehmen. Im Sensorkonzept des COORNETs-Projekts ist dieses Problem konzeptionell durch eine Verankerung des SURMOFs auf dem Deponat selbst durch eine selbstanordnende Monolage gelöst. Im Fall des aufgetropften MOF-Materials kann aber nicht sichergestellt werden, welcher Anteil des Materials in direktem Kontakt mit der Nanostruktur ist. Ist dies ungünstigerweise ein chemisch – durch den Kontakt mit Wasser oder Luft – veränderter Anteil des MOFs, oder gar ein Freiraum im Material direkt oberhalb der Struktur, so müssen sich die an einer großflächigen Dünnschicht beobachteten Effekte nicht in der Leitfähigkeit des Deponats widerspiegeln.

7.5 Diskussion

Im COORNETs-Projekt waren dielektrische Untersuchungen verschiedener metallorganischer Gerüstverbindungen ein grundlegender Bestandteil. Hierfür wurden in diesem Kapitel verschiedene Messergebnisse zunächst an einem Referenzsystem und im Anschluss an MOFs der GUF-Familie vorgestellt. Zuletzt konnte ein kurzes Beispiel für die Kombination eines MOFs mit einem nanogranularen Pt(C)-FEBID-Deponat gegeben werden. Grundsätzlich wurde festgestellt, dass sich die zuvor ein-

geführten Messstrukturen gut eignen, um dielektrische Messungen an polykristallinem Material durchzuführen. Die an GUFs vorgenommenen Untersuchungen konnten jedoch nicht die erwarteten Effekte rotierender Dipole offenlegen.

Gründe hierfür können vielfältigen Ursprungs sein. Es ist möglich, dass aus der Züchtung zurückgebliebene Lösemittelmoleküle oder aber eine interpenetrierte Gitterstruktur die Poren des MOFs so weit ausfüllen, dass eine freie Rotation der Pillar-Moleküle verhindert wird. Weiterhin ist nicht unbedingt gesichert, dass es sich bei dem Material, an welchem die Messungen stattgefunden haben, wirklich um den gewünschten SURMOF handelt. MOF-Systeme werden meist zunächst in *bulk*-Form gezüchtet, was nicht direkt bedeutet, dass dieser MOF auch als SURMOF so hergestellt werden kann. Hinzu kommt, dass die SURMOF-Synthese häufig auf Gold-beschichteten Substraten stattfindet, welche keinem Lithographieprozess unterzogen wurden. Für dielektrische Messungen ist eine Strukturierung des Golds jedoch notwendig, weswegen beispielsweise Lackreste aus diesem Prozess die Wachstumsbedingungen der SAM oder des SURMOFs beeinflussen können. Um Einflüsse des Lacks auf den Wachstumsprozess zu minimieren, wurde zur Reinigung der Substrate Carosche Säure verwendet und so alle organischen Reste dieses Prozesses entfernt.

Während an einem mit Gold beschichteten Substrat Infrarotspektroskopie zur Identifikation des Materials durchgeführt werden kann, ist an den hier untersuchten Al_2O_3 -Substraten nur eine Untersuchung mit XRD möglich. Diese jedoch gibt Aufschlüsse über die gesamte Probe, wohingegen die dielektrische Messung nur im vergleichsweise kleinen Bereich der Sensorstruktur stattfindet, auf welchem aufgrund der Goldoberflächen und der darauf aufgetragenen SAM andere Wachstumsbedingungen herrschen können. Eine eindeutige Überprüfung des untersuchten Materials war also im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, weswegen konkrete Aussagen, weshalb bestimmte Effekte nicht beobachtet wurden, nicht getroffen werden können.

Es konnte jedoch gezeigt werden, dass mit den hergestellten Sensorstrukturen ein System zur Verfügung steht, an welchem SURMOFs auf ihre dielektrischen Eigenschaften hin untersucht werden können. Dabei können zwar Effekte des Aufbaus, wie beispielsweise die Elektrodenpolarisation eine Rolle spielen, jedoch durch eine geeignete Analyse von den probeninternen Eigenschaften getrennt werden. Hierzu stehen die im Rahmen dieses Projektes erarbeiteten Grundlagen und Methoden der Analyse und Kompensation zur Verfügung. Zudem kann über den Erfolg einer SURMOF-Züchtung häufig bereits aus einfachen Analysen seiner Morphologie im Elektronenmikroskop viel gelernt werden. Für zukünftige Untersuchungen an ver-

schiedenen MOF-Systemen ist also eine sehr gute Grundlage geschaffen worden.

Die kombinierte Analyse von Pt(C)-Nanostrukturen und SURMOFs ist in diesem Stadium der Forschung noch zu früh. Erste Experimente auf diesem Gebiet konnten durchaus einen Einfluss eines MOFs auf die Leitfähigkeit eines FEBID-Deponats deutlich machen. Für eine eindeutige Analyse der Strukturen ist jedoch eine sichere Kopplung des SURMOFs an die direkte Oberfläche der Nanostruktur nötig. Dies kann durch verschiedene Methoden realisiert werden. Es kann möglich sein, mit einer passenden SAM ein Wachstum des MOFs auf dem FEBID-Deponat umzusetzen. Andererseits ist auch das gezielte Platzieren eines geeigneten Kristallits auf der Nanostruktur mittels Nanomanipulatoren im Elektronenmikroskop eine mögliche Lösung. Die Weiterführung dieser Untersuchungen, wird jedoch erst dann sinnvoll sein, wenn ein geeigneter MOF auf einer kapazitiven Messstruktur umfassend untersucht wurde.

8 Gasadsorptionsverhalten von MOFs

Obwohl sich die Kenntnislage zu den MOFs der GUF-Familie noch – wie in den vorherigen Kapiteln gezeigt – in einem frühen Stadium befindet, sollten die im Rahmen des COORNETs-Programms geplanten Experimente zum Adsorptionsverhalten der GUFs nicht Außen vor gelassen werden. Im Speziellen geht es im Projekt um die Untersuchung der Veränderung der Leitfähigkeit eines nanogranularen Pt(C)-FEBID-Deponats, wenn ein darauf befindlicher SURMOF einen dipolaren Analyten aufnimmt. Um das Verhalten eines solchen Sensors in einer Gasatmosphäre analysieren zu können, sollte der MOF zunächst auf seine eigenen dielektrischen Eigenschaften unter Gaslast untersucht werden. Hierzu eignen sich die zuletzt vorgestellten IDE-Strukturen, auf welchen bereits verschiedene Versionen der GUFs aufgebracht wurden (vgl. Tab. C.1). Im Folgenden soll nun zunächst auf das erwartbare Verhalten und den verwendeten Aufbau eingegangen werden. Im Anschluss werden Ergebnisse erster Messungen mit den Analyten Wasser, Ethanol und Aceton gezeigt und zuletzt weitere Schritte und Verbesserungen am Aufbau dargelegt.

8.1 Verhalten von MOFs als Gassensoren

Gängige Gassensoren arbeiten meist mit Dünnschichten organischer Polymere oder halbleitender Materialien, welche bei Adsorption eines Gases ihre elektrischen, optischen oder mechanischen Eigenschaften ändern [81]. Häufig können diese Sensoren jedoch nur bei erhöhten Temperaturen zuverlässig arbeiten und sind anfällig für Alterungsprozesse durch Einflüsse anderer Gase auf das Sensormaterial. Die daraus entstehenden Verbesserungsmöglichkeiten haben MOFs, vor allem auch wegen der Möglichkeit sie selektiv mit dem Ziel der Aufnahme eines bestimmten Gases zu synthetisieren, in den Fokus der Forschung gerückt. Eine Übersicht verschiedener Sensormethoden auf Basis von beispielsweise Lumineszenz oder Cantilevern ist von Kreno *et al.* gegeben [81]. An dieser Stelle sollen beispielhaft die Ergebnisse von Hosseini *et al.* [102] angeführt werden, welche den in der Literatur bekannten HKUST-1-MOF (mittels Benzol-1,3,5-Tricarboxylat-Linker verbundene dimere Cu-Einheiten [103]) verwendet haben, um ebenfalls den Einfluss von Methanol- und Ethanol-Gasen auf die Kapazität eines dielektrischen MOF-Sensors zu untersuchen. Beobachtet wurde hier ein asymptotisches Ansteigen der Kapazität auf einen neuen Gleichgewichtswert über einen Zeitraum mehrerer Minuten, nachdem der Analyt in die Probenkammer geleitet wurde. Nach dem Belüften der Kammer kehrt die Kapazität dann symmetrisch zum Anstieg wieder exponentiell auf ihren Ausgangs-

wert zurück. Dieses Verhalten ist mit leichten Variationen über mehrere Zyklen des Prozesses reproduzierbar und abhängig von der Konzentration des angebotenen Analyts.

8.2 Messaufbau

Um genaue Aussagen über den Einfluss eines in einem MOF aufgenommenen Gases treffen zu können, sollte der Zufluss des Gases sehr genau gesteuert werden können. Meist geschieht dies durch Zudosieren des gewünschten Analyten zu einem inerten Trägergas in einem abgeschlossenen System. Der hier verwendete Aufbau ist in Abb. 8.1 dargestellt. Das über einen Druckminderer aus einer Gasflasche angebotene Trägergas N_2 wird zunächst zusätzlich durch ein Überdruck-/Rückschlagventil geleitet, um einen geringeren und reproduzierbaren Druck zu erreichen. Im Anschluss wird es durch ein Spülrohr zur Probe geführt. Diese ist in einer Glaskammer mit einem dazugehörigen Vakuumflansch angebracht, in welcher eine Druckmessung und die gewünschten dielektrischen Messungen möglich sind. Über zwei Dreiwegehähne kann nun das Trägergas durch eine Waschflasche mit dem gewünschten Analyt geleitet werden. Dieser wird durch ein Wasserbad auf konstant $20\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten, um einen vergleichbaren Dampfdruck im Gefäß einzustellen. Einen Richtwert für die erwartbaren Dampfdrücke kann hierbei die Antoine-Gleichung geben [104]. Anhand der empirisch ermittelten, stoffspezifischen Parameter A , B und C kann für die reine Form eines bestimmten Stoffes über

$$\log_{10} p = A - \frac{B}{T + C} \quad (8.1)$$

ein Dampfdruck p in bar für eine bestimmte Temperatur T in K angegeben werden. Die damit errechneten Dampfdrücke für Wasser, Ethanol und Aceton sind in Tabelle 8.1 geben. Damit sichergestellt ist, dass durch einen kurzzeitigen Überdruck in der Waschflasche der dann überschäumende Analyt nicht in die Probenkammer gelangt, wurde hier ein zusätzlicher Kolben eingefügt, welcher die überschüssige Flüssigkeit auffängt. Der Druck im Probenraum wurde so geregelt, dass am Manometer ein Überdruck von 0,3 bar gemessen werden konnte.

Die dielektrischen Messungen haben wie zuvor mit den IDE-Strukturen auf Saphir in einer vierpoligen Messung mit dem MFIA stattgefunden. Um zu überprüfen, dass die Probe korrekt eingebaut wurde, konnte mit einer frequenzabhängigen Messung der Impedanz die Kapazität überprüft werden. Im Anschluss wurden die Mes-

Abbildung 8.1: Übersichtsdarstellung des Aufbaus, welcher verwendet wurde, um verschiedene Gase über eine mit einem SURMOF bedeckte IDE-Struktur zu leiten.

sungen bei einer Anregungsspannung von 100 mV und einer festen Frequenz von 10 kHz bzw. 100 kHz zeitabhängig durchgeführt. Zu Beginn wurde dabei stets eine Nulllinie bei konstantem Fluss des Trägergases durch die Spülleitung aufgenommen und dann über die Dreiwegehähne auf den Analytstrang umgeschaltet. Nachdem sich hiernach ein neuer Gleichgewichtszustand eingestellt hatte, wurde wieder auf den reinen Spülschritt umgeschaltet und dieser Prozess im Anschluss mit den ermittelten Zeiten für die Relaxation in den Gleichgewichtszustand wiederholt. Als Analyten wurden zunächst Wasser, Aceton und Ethanol verwendet und zur Einordnung der Messdaten an den SURMOFs stets eine MOF-freie Referenzstruktur mit untersucht. Dabei trägt Aceton mit $(2,88 \pm 0,03)$ D das höchste Dipolmoment, gefolgt von Wasser mit $(1,85 \pm 0,01)$ D und Ethanol mit $(1,69 \pm 0,03)$ D [105].

8.3 Messungen mit Wasser

Zunächst wurden Messungen unter Verwendung von Wasser als Analyt durchgeführt. In Abb 8.2 sind diese Messungen auf den Startwert bei $t = 0$, also dem Zeitpunkt des Umschaltens auf den Analyt-Strang im Aufbau, normiert dargestellt. Dabei ist zu erkennen, dass im Vergleich zur in rot dargestellten Referenzmessung an Chip 57 lediglich der mit GUF-I belegte Chip 52 eine deutliche Reaktion auf den angebotenen Analyten in seiner dielektrischen Funktion zeigt. Während der mit GUF-IV belegte Chip 53 noch einen etwas größeren Signalhub im Vergleich zur Referenz aufweist,

Tabelle 8.1: Dampfdrücke der für die Gasadsorptionsmessungen verwendeten Analyten. Ermittelt wurden diese nach der Antoine-Gleichung 8.1 unter Verwendung der vom National Institute of Standards and Technology (NIST) der USA errechneten Parameter im NIST Chemistry WebBook, SRD 69.

Stoff	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>p</i> [bar]	Quelle
Wasser	4,6543	1435,264	-64,848	0,0233	NIST-Berechnung ^a nach Stull [106]
Ethanol	5,37229	1670,409	-40,191	0,0587	NIST-Berechnung ^b nach Kretschmer <i>et. al.</i> [107]
Aceton	4,42448	1312,253	-32,445	0,2460	NIST-Berechnung ^c nach Ambrose <i>et.al.</i> [108]

^a Entnommen aus NIST Chemistry WebBook, SRD 69 <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7732185&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on#ref-4> (abgerufen am 15.06.2020)

^b Entnommen aus NIST Chemistry WebBook, SRD 69 <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C64175&Units=SI&Mask=4#ref-14> (abgerufen am 15.06.2020)

^c Entnommen aus NIST Chemistry WebBook, SRD 69 <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C67641&Units=SI&Mask=4#ref-16> (abgerufen am 15.06.2020)

ist im Fall von Chip 50 ebenfalls mit GUF-I sogar ein geringeres Anwachsen des Signals beim Zuschalten des Analyten festzustellen.

Zudem ist auffällig, dass es sich beim Vergleich zwischen Anstieg beim Öffnen des Analytstrangs und Abfall bei dessen Schließen keineswegs um einen symmetrischen Prozess handelt. Nimmt man an, dass der SURMOF während des Überangebots an Analyt in der Atmosphäre diesen in sich aufnimmt, was durch einen langsamen Diffusionsprozess beschrieben werden kann, so sollte dieser Prozess, bei Entfernen des Analyten aus der Atmosphäre umgekehrt ablaufen. Es ist also hier anzunehmen, dass der Analyt lediglich auf der offenliegenden Oberfläche des Sensors adsorbiert und sich von dort schneller wieder lösen kann, da er nicht in die Poren des MOFs eingedrungen ist.

Handelt es sich nur um eine Wechselwirkung des Analyten mit der Oberfläche, so lohnt es sich, die Kombination aus Analyt und Substrat in diesem Fall näher zu betrachten. Eine Al₂O₃-Oberfläche neigt zur Hydroxylierung. Das bedeutet, dass es an der obersten Schicht des Substrats, welche zunächst durch Al-O-Al-Brücken gebildet wird, beim Kontakt mit Wasser zu einer Reorganisation dieser Schicht kommt. Einige der an jeweils zwei Aluminium Atome gebundenen Sauerstoffatome gehen je eine Bindung mit H-Atomen des Wassers ein. Nach diesem Prozess, welcher auch an Luft, mit dem darin befindlichen Wasser stattfindet, ist ein Teil der Oberfläche des α -Korunds also OH-terminiert. Diese neuen Bindungen sind energetisch bevorzugt, lassen sich also nur unter Energiezufuhr, beispielsweise durch ein Aufheizen des Substrats, aufbrechen. Je nach Wassermenge in der Atmosphäre wird eine unterschiedliche Menge an Oberflächenatomen des Saphirs eine solche Bindung eingehen.

Abbildung 8.2: Darstellung der normierten Veränderung der dielektrischen Funktion über die Zeit, wobei bei $t = 0$ der Analyt Wasser hinzugeschaltet wurde. Beim *rot* gezeigten Chip 57 handelt es sich hier um die Referenzmessung ohne SURMOF.

Ein solcher Umordnungsprozess kann eine Erklärung für den langsam stattfindenden Prozess in den gemessenen Gasadsorptionskurven darstellen, hat seinen Ursprung dann jedoch nicht in den darauf befindlichen SURMOFs.

Abbildung 8.3: Darstellung der normierten Veränderung der dielektrischen Funktion über die Zeit, wobei alle 200s der Analyt Ethanol hinzu- bzw. weggeschaltet wurde. Beim *rot* gezeigten Chip 57 handelt es sich hier um die Referenzmessung ohne SURMOF.

8.4 Messungen mit Ethanol und Aceton

Ein völlig anderes Verhalten zeigt sich mit den beiden weiteren untersuchten Analyten Ethanol und Aceton. Im Fall der in Abb. 8.3 gezeigten Messungen wurde nun alle 200s zwischen dem Analyten und dem Spülvorgang umgeschaltet. Im Vergleich zur vorherigen Messung mit Wasser zeigt sich hier ein neuer Effekt. Zu Beginn des Einschaltens kommt es stets zu einem Überschießen des Signals verbunden mit einem Annähern an den Gleichgewichtszustand von oben. Ein solches Verhalten kann beispielsweise dann auftreten, wenn sich in der Waschflasche eine größere Menge gasförmiger Analyt ansammelt, welche beim Umschalten der Dreiwegehähne dann zunächst zur Verfügung steht. Ist dieser Überschuss abgebaut, so stellt sich ein stetiger Fluss an Analyten ein, welcher dem sich dann einstellenden Gleichgewichtssignal des Sensors entspricht.

Abbildung 8.4: Normierte Darstellung der dielektrischen Funktion in Abhängigkeit der Zeit, wobei alle 200s der Analyt Aceton hinzu- bzw. weggeschaltet wurde. Beim rot gezeigten Chip 57 handelt es sich hier um die Referenzmessung ohne SURMOF.

Auffällig ist bei dieser Messung auch, dass die absoluten Unterschiede in der dielektrischen Funktion für Ethanol deutlich kleiner sind. Zwar zeigt sich noch immer für Chip 52 mit GUF-I die höchste Signaldifferenz, jedoch liegt diese nun nicht mehr wie zuvor bei 100 % sondern lediglich im unteren Prozent Bereich. Im Fall der beiden anderen untersuchten Proben Chip 50 und 53 ist sogar kein im Vergleich zur Referenzmessung höherer Signalunterschied festzustellen.

Ein sehr ähnliches Bild zeichnet sich für die Messungen mit Aceton ab, welche in Abb. 8.4 nun zum Vergleich zusammen gezeigt sind. Hier wurde nun Chip 53 durch Chip 54 ersetzt, um auch einmal das Verhalten von GUF-II aus LbL-179 unter Gaslast untersuchen zu können. Auch im Fall dieses MOFs liegt der Signalhub im selben, bzw. sogar leicht niedrigeren Bereich im Vergleich zur leer gemessenen Struktur. Auch der zuvor beobachtete deutlich höhere Signalanstieg für GUF-I von Chip 52 bleibt aus und liegt nun höher als die Referenzmessung auf einem ähnlichen Niveau wie Chip 50.

8.5 Diskussion

Zunächst fällt beim Vergleich dieser Messungen auf, dass es einen deutlichen Unterschied in der Form des Anstiegs zwischen Wasser und Ethanol/Aceton gibt. Dieser Unterschied ist höchstwahrscheinlich in den unterschiedlichen Dampfdrücken der Stoffe begründet. Hier hat Ethanol einen doppelt so hohen, Aceton sogar einen zehn-

fach höheren Dampfdruck im Vergleich zu Wasser. Dies führt dazu, dass sich bei den eingestellten 20 °C signifikant mehr Ethanol bzw. Aceton oberhalb der Oberfläche der Flüssigkeit sammelt, solange dieser Strang nicht von N₂ durchströmt wird. Sobald der Zufluss geöffnet wird, stellt sich im Gasstrom ein neues Gleichgewicht aus dem verdampfenden Analyten und dem durch die Blasen entstehende Aerosol ein. Dieser Gleichgewichtswert an gas- bzw. tröpfchenförmigem Analyt in der Atmosphäre unterscheidet sich im Fall von Wasser anscheinend nicht stark von dem im geschlossenen Zustand. Dahingegen ist er im Fall von Ethanol und Aceton deutlich höher, weswegen zunächst ein starkes Überschreiten des eigentlichen Sättigungswerts der dielektrischen Funktion beobachtet wird, bevor das überschüssige Gas abgeströmt ist und sich der neue Gleichgewichtszustand im konstanten Fluss einstellen kann. In zukünftigen Experimenten kann dies durch ein weiteres Dreiwegeventil gelöst werden, welches einen zusätzlichen Spülschritt der Analytkammer ermöglicht, bevor der Gasstrom in die Probenkammer eingelassen wird.

Daraus ergibt sich der Schluss, dass es sich bei der ansteigenden Flanke im Fall von Wasser und allen abfallenden Flanken um das reale Adsorptions- bzw. Desorptionsverhalten der Proben handelt. Im Vergleich zu den Messungen von Hosseini *et al.* [102] fällt nun auf, dass die Relaxation zum neuen Gleichgewichtszustand in diesem Fall deutlich schneller verläuft. Wenn der Analyt in den MOF eintreten kann, so sollte es sich bei diesem Prozess um einen sehr langsamen Diffusionsprozess handeln [81]. Außerdem wird sich ein solcher Diffusionsprozess durch einen symmetrischen Abfall des Signals auszeichnen, da die Diffusion in beide Richtungen mit der gleichen Geschwindigkeit ablaufen sollte. Es ist also davon auszugehen, dass ein Großteil des entstandenen Signals durch auf der Oberfläche der Probe adsorbierten Analyt verursacht wird. Dies bedeutet, dass beispielsweise durch Interpenetration oder durch Lösemittel aus der Herstellung, die Poren des MOFs bereits ausgefüllt sind und deswegen keine Aufnahme des Analyten stattfinden kann. In diesem Fall ist es durchaus zu erklären, dass ein asymmetrisches Verhalten zu erwarten ist. Während sich der Analyt im Gasstrom befindet wird sich ein Gleichgewicht zwischen adsorbierenden und desorbierenden Molekülen einstellen, wohingegen nach Entfernen des Analyten aus dem Gasstrom die Desorption überwiegt. Zudem wird ein gewisser Teil des eingangs angebotenen Drucks bereits über der Waschflasche abfallen, weshalb der Gasstrom über das Spülrohr einen höheren Druck haben wird und somit adsorbierte Moleküle schneller wieder abtragen kann. Aus diesen beiden Gründen ist es verständlich, dass an der Oberfläche der Elektrodenstruktur und des MOFs adsorbierte Moleküle schneller desorbieren, als sie adsorbieren können.

Umgekehrt ist es auch möglich, dass der zum Beispiel in Abb. 8.2 für Chip 50 beobachtete exponentielle Abfall des Signals, nach dem starken Abfall zu Beginn des Spülschritts, ein Effekt von aus dem MOF herausdiffundierendem Analyten ist, dieser jedoch durch den deutlich größeren Effekt auf der Oberfläche adsorbierenden Analyts überdeckt wird. Ein solches darunterliegendes Phänomen der Gasaufnahme im MOF kann vermutlich durch ein deutlich behutsameres Einströmen des Analyten bei geringeren Konzentrationen in den Messungen besser aufgenommen werden. Ein weiteres Argument für eine geringe Aufnahme des angebotenen Analyten im MOF ist in Abb. 8.4 darin begründet, dass vor allem die Messung an Chip 50 nicht mehr auf den Wert der dielektrischen Funktion fällt, bei dem die Messungen begonnen haben. Das kann darauf hinweisen, dass der MOF Analytmoleküle aufgenommen hat, diese aber in der kurzen Zeit von 200 s den MOF nicht wieder vollständig verlassen können. Durch eine Aufnahme der dielektrischen Funktion über deutlich längere Zeiträume kann hier in Folgemessungen klargestellt werden, ob es sich bei diesem Effekt um eine reversible Aufnahme und Abgabe des Analyten oder eine Veränderung der Probe durch den Analyten handelt.

Wie bereits erwähnt kann es bei Wasser als Analyt zusätzlich zu sogenannter Chemisorption des Analyten auf der Oberfläche kommen. Es kommt also im Gegensatz zum Ethanol und Aceton, welche vorwiegend über van-der-Waals-Wechselwirkungen physisorbiert sind, zu kovalenten Bindungen des Wassers mit der Oberfläche des Substrats. Dies spricht erneut für die bereits aufgestellte These, dass die starken Signalunterschiede im Fall von Wasser lediglich durch die Wechselwirkung zwischen Wasser und Al_2O_3 zustande kommt und nicht die aufgebrachten MOFs durch ihre Gasaufnahme maßgeblich beitragen. Bei dieser Betrachtung wird jedoch vernachlässigt, dass die Substrate mit MOF bereits durch das Aufbringen der SAM in der Layer-by-Layer-Synthese eine möglicherweise veränderte Oberfläche besitzen. An dieser Stelle könnten Untersuchungen von strukturierten Substraten mit und ohne SAM diese Frage näher beleuchten.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass die Reaktion der MOFs auf die untersuchten Analyten großenteils schwach ausfallen. Speziell zeigt auch die leere Messstruktur ein in Form und Stärke vergleichbares Verhalten. Lediglich Chip 52 mit GUF-I aus LbL-167 zeigt hier deutlich höhere Signalstärken. Hierbei handelt es sich um den Ansatz mit dem Ziel größere Kristallite zu züchten, in welchem zwar größere Kristallite jedoch auch deutlich mehr zusätzliches Material auf der Oberfläche beobachtet werden konnten (vgl. Abb. 7.13). Möglicherweise steht durch dieses zusätzliche Material auf dem Substrat eine größere Oberfläche zur Verfügung,

welche mehr Platz für die Adsorption eines Analyten an dieser Oberfläche bietet.

Mit den in Kapitel 7 gezeigten Daten und dem dort ermittelten Ergebnis, dass eine Interpenetration des MOFs sowie in den Poren des MOFs befindliches Lösemittel eine Rotation der Pillar-Moleküle behindern kann, ist anzunehmen, dass dies auch einen Einfluss auf die Aufnahmefähigkeit des MOFs für Analytmoleküle hat. Sind die Poren des MOFs bereits gefüllt, so kann auch ein Außen angebotener Analyt keinen Einfluss mehr auf die dielektrische Funktion des MOFs haben.

Sind diese Probleme, welche eventuell in der Synthese des MOFs oder in Alterungsprozessen nach der Synthese begründet liegen, ausgeräumt, so sollten die bisherigen Erkenntnisse trotzdem in den aktuellen Aufbau einfließen. Es sollte durch eine genauere Kontrolle der Gasströme sichergestellt werden, dass keine unterschiedlichen Drücke in der Probenkammer herrschen, je nachdem ob der Gasstrom durch den Analyten fließt oder nicht. Außerdem muss bei nicht verwendetem Analytstrang, beispielsweise durch einen zusätzlichen Bypass, die Möglichkeit dort zunächst erhöhter Gaskonzentrationen vermieden werden, um so das beobachtete Übersprechen zu verhindern. Gänzlich behoben werden können solche Ungenauigkeiten vermutlich nur dann, wenn mithilfe eines Massenflussreglers der Analyt gezielt dosiert werden kann. Erst wenn diese Probleme behoben sind und das Verhalten der SURMOFs unter Gaslast verstanden ist, sollte die eingangs geplante Kombination mit den in Kapitel 5 vorgestellten nanogranularen Pt(C)-FEBID-Strukturen untersucht werden, um Fehlinterpretationen eines möglichen Sensorverhaltens zu vermeiden.

9 Diskussion und Ausblick

Im Folgenden sollen die Ergebnisse dieser Arbeit noch einmal zusammengefasst und ein Überblick über mögliche zukünftige Forschungsschwerpunkte gegeben werden. Der zentrale Erfolg besteht dabei in den neuen Erkenntnissen über die Wechselstromleitfähigkeit granularer Pt(C)-FEBID-Deponate. Dies hat zunächst detailliertes Wissen über den verwendeten Messaufbau notwendig gemacht, wodurch die Ursache von Artefakten in den Messungen verstanden und der Aufbau entsprechend angepasst werden konnte. Mit diesem optimierten Aufbau konnte die Wechselstromleitfähigkeit nanogranularer Proben gemessen werden, deren Gleichstromleitfähigkeit durch Bestrahlung mit verschiedenen Dosen zwischen $1 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ und $100 \text{ nC } \mu\text{m}^{-2}$ unterschiedlich eingestellt wurde. Im Frequenzbereich von 10 Hz bis 5 MHz und bei Temperaturen zwischen 2 K und 300 K konnten so detaillierte dielektrische Daten aufgenommen werden, welche die Analyse des Leitfähigkeitsverhalten der FEBID-Deponate möglich gemacht haben. Zum einen wurde dabei die BNN-Relation im speziellen Fall des korrelierten Variable Range Hoppings bestätigt. Zusätzlich zur Korrelation der Temperaturabhängigkeiten der *d.c.*- und *a.c.*-Daten war es zum anderen möglich, Gültigkeitsbereiche bestimmter Verhaltensweisen im Gleich- und Wechselstromfall miteinander zu identifizieren.

Grundsätzlich folgen die Leitfähigkeitsspektren außerdem einem universellen Leitfähigkeitsverhalten, wobei auf ein Gleichstromplateau ein dispersives Regime folgt, in welchem die Leitfähigkeit annähernd durch ein Potenzgesetz beschrieben werden kann. Im Gegensatz zur häufigen Beobachtung eines Exponenten der Frequenzabhängigkeit im Potenzgesetz $n \leq 1$ wurden in den hier dargestellten Messungen Exponenten $n > 2$ beobachtet. Dieses Verhalten konnte durch ein sehr einfaches Ersatzschaltbild eines Widerstands in Reihe mit einer Parallelschaltung aus einem Widerstand und einer Kapazität sehr gut beschrieben werden. Auf Basis der bisherigen Kenntnislage konnte nicht abschließend geklärt werden, ob es sich bei dem zusätzlichen Widerstand um ein im Messaufbau begründetes Artefakt, also beispielsweise einen Kontaktwiderstand oder aber eine Eigenschaft der nanogranularen Probe handelt. Es wurde jedoch auch aufgrund der vorher angesprochenen Korrelationen deutlich, dass in einer umfassenden Beschreibung der Leitfähigkeit nanogranularer Metalle die Elektronen – äquivalent zum Gleichstromfall – keineswegs als voneinander unabhängig angenommen werden dürfen. Vielmehr müssen auch hier Beschreibungen über konsekutive Sprünge der Elektronen nach dem cVRH berücksichtigt werden. Die bisher existierenden Beschreibungen granularer Metalle

beziehen sich dabei auf Proben, in welchen die Leitfähigkeit durch Polarisationsbeiträge überwiegt. Im Fall der durch cVRH dominierten Leitfähigkeit sind bisherige Beschreibungen nicht zutreffend und müssen in zukünftigen Anstrengungen weiter beleuchtet werden. Für eine Verwendung der FEBID-Deponate im eingangs angesprochenen Sensorkonzept nach Abb. 1.1 genügt die aktuelle Datenlage und die damit verbundenen Kenntnisse über die *a.c.*-Leitfähigkeit der Nanostrukturen vollkommen.

Zukünftige Untersuchungen granularer FEBID-Deponate können selbstverständlich auf größere Messbereiche ausgeweitet werden. So sind speziell höhere Temperaturen und Frequenzen sehr interessant, um auch bei größeren Bestrahlungsdosen der Proben den vollen Gültigkeitsbereich des cVRH abbilden zu können. Des Weiteren kann eine dezidierte Untersuchung die Frage klären, ob es sich bei dem beobachteten Widerstand R_∞ im Ersatzschaltbild der granularen Metalle um einen Übergangswiderstand zur Probe hin oder eine intrinsische Eigenschaft der Probe handelt. Außerdem kann der vorhandene Aufbau verwendet werden, um weitere granulare Metalle, welche beispielsweise mit anderen Präkursoren im FEBID-Prozess hergestellt werden können, auf ihre Wechselstromleitfähigkeit hin zu untersuchen. Deutlich wurde in den Messungen, dass bereits kleine Änderungen der Temperatur in den dispersiven Frequenzbereichen der Spektren zu starken Signalunterschieden in der Leitfähigkeit führen. Für bereits bestehende Sensorkonzepte beispielsweise mit Dehnungsmessstreifen [14, 15] kann also durch eine Messung der Leitfähigkeit im Wechselstrombereich bei einer passend gewählten Frequenz eine höhere Empfindlichkeit, als bei reinen Gleichstrommessungen, erwartet werden.

Um weiterhin auch Aussagen zum Verhalten der isolierten MOFs treffen zu können, wurden unterschiedliche Herstellungsmethoden für eine geeignete Sensorstruktur diskutiert. Letztendlich haben sich über UV-Lithographie definierte interdigitierende Elektrodenstrukturen aus Gold auf einem Al_2O_3 -Substrat als gute Grundlage herausgestellt. Die Abschätzung der Kapazitäten solcher Sensorstrukturen über die exakte Simulation der Ladungsverteilungen stellt aufgrund der begrenzten zur Verfügung stehenden Rechenleistung noch ein Problem dar [20]. Hier haben sich Abschätzungen über Näherungsansätze [94] und deren Vergleich mit Messungen an Strukturen ohne aufgebracht Material als zweckdienlich erwiesen.

Mit dem Wissen über die reinen Sensorstrukturen konnten im Anschluss unterschiedliche MOFs auf diesen untersucht werden. Grundlage bildeten dabei Referenzmessungen an einem Co-MOF [100]. Zwar entsprechen die für diesen gemessenen dielektrischen Eigenschaften nicht den literaturbekannten Verhaltensweisen,

sie können jedoch mit den eingeführten Modellen beschrieben und verschiedenen Effekten zugeordnet werden. Es liegt hier die Vermutung nahe, dass es sich bei dem untersuchten Material um ein durch Wasser verändertes Produkt handelt, weswegen die erwartete Ferroelektrizität nicht beobachtet werden konnte. Umgekehrt konnten ausführlichen Messungen an verschiedenen MOFs der GUF-Familie keine Hinweise auf die im Projekt erhofften frei rotierbaren Dipole liefern. Speziell wurden hier keine Signale einer dielektrischen Relaxation beobachtet. Die Gründe hierfür liegen vermutlich in einer nicht ausreichenden Kontrolle der Wachstumsbedingungen der SURMOFs auf den Sensorstrukturen sowie der Möglichkeit, dass die Dipole in den MOFs durch das Phänomen der Interpenetration oder aber durch Lösemittelreste in ihren Poren nicht frei rotieren können.

Erste Messungen zum Gasadsorptionsverhalten der MOFs mit Wasser, Ethanol und Aceton in einem sehr einfachen Aufbau haben gezeigt, dass durchaus deutliche Veränderungen der dielektrischen Funktion der Sensorstrukturen messbar sind. Es konnte dabei jedoch nicht abschließend geklärt werden, ob die MOFs dabei Analytmoleküle in ihren Poren aufnehmen, oder aber sämtliche Änderungen im Signal durch Adsorption auf der Oberfläche der SURMOFs und der Sensorstruktur entstehen. Die unterschiedlichen Kurvenverläufe bei den verschiedenen verwendeten Analyten konnten hierbei auf das Zusammenspiel von Analyt und Substratmaterial zurückgeführt werden.

Die dielektrischen Messungen an SURMOFs befinden sich also zusammenfassend noch in einem sehr frühen Stadium. Mit den in dieser Arbeit entwickelten Sensorstrukturen steht jedoch ein zuverlässiges System zur Verfügung, um zukünftige Messungen an optimierten SURMOFs durchführen zu können. Speziell die Synthese auf diesen Sensorstrukturen und damit verbunden auch die auf den Sensoren schwierige Analytik, bezüglich des darauf befindlichen Materials, bedürfen weiterer wissenschaftlicher Bemühungen. Weitere Experimente zum Gasadsorptionsverhalten machen außerdem eine genauere Kontrolle des Gasflusses und im Speziellen eine gezieltere Dosierung des Analyten notwendig.

Abschließend konnte im Rahmen dieser Arbeit eine detaillierte Charakterisierung der Wechselstromleitfähigkeit nanogranularer Pt(C)-FEBID-Strukturen durchgeführt werden. Die hierbei gewonnen Erkenntnisse können in Zukunft einen weiteren Baustein in der theoretischen Beschreibung dieses grundlegend interessanten und für sensorische Anwendungen wichtigen Teilgebiets der Festkörperphysik darstellen. Die Verbindung von FEBID-Deponaten mit SURMOFs, wie es im Rahmen des Sensorkonzepts des COORNETs-Projekts vorgeschlagen ist, ist zwar noch

in einem frühen Stadium, stellt aber trotzdem eine sehr vielversprechende Anwendungsmöglichkeit dielektrischer Messungen an nanogranularen Metallen dar.

Literaturverzeichnis

- [1] A. K. Jonscher, „Dielectric relaxation in solids,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Nr. 32, S. R57–R70, 1999.
- [2] F. Kremer und A. Schönhal, Hrsgg., *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2003.
- [3] A. K. Jonscher, „The ‘universal’ dielectric response,” *Nature*, Vol. 267, Nr. 5613, S. 673–679, 1977.
- [4] B. Abeles, P. Sheng, M. D. Coutts, und Y. Arie, „Structural and electrical properties of granular metal films,” *Advances in Physics*, Vol. 24, Nr. 3, S. 407–461, 1975.
- [5] M. Huth, F. Porrati, C. H. Schwalb, M. Winhold, R. Sachser, M. Dukic, J. Adams, und G. Fantner, „Focused electron beam induced deposition: A perspective,” *Beilstein journal of nanotechnology*, Vol. 3, S. 597–619, 2012.
- [6] M. Huth, F. Porrati, und O. V. Dobrovolskiy, „Focused electron beam induced deposition meets materials science,” *Microelectronic Engineering*, Vol. 185–186, S. 9–28, 2018.
- [7] R. Sachser, F. Porrati, C. H. Schwalb, und M. Huth, „Universal conductance correction in a tunable strongly coupled nanogranular metal,” *Physical review letters*, Vol. 107, Nr. 20, S. 206803, 2011.
- [8] F. Porrati, R. Sachser, C. H. Schwalb, A. S. Frangakis, und M. Huth, „Tuning the electrical conductivity of Pt-containing granular metals by postgrowth electron irradiation,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 109, Nr. 6, S. 063715, 2011.
- [9] I. S. Beloborodov, K. B. Efetov, A. V. Lopatin, und V. M. Vinokur, „Transport properties of granular metals at low temperatures,” *Physical review letters*, Vol. 91, Nr. 24, S. 246801, 2003.
- [10] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, und V. M. Vinokur, „Universal description of granular metals at low temperatures: Granular Fermi liquid,” *Physical Review B*, Vol. 70, Nr. 20, S. 1120, 2004.

- [11] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, und V. M. Vinokur, „Coulomb effects and hopping transport in granular metals,” *Physical Review B*, Vol. 72, Nr. 12, S. 5, 2005.
- [12] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, und K. B. Efetov, „Granular electronic systems,” *Reviews of Modern Physics*, Vol. 79, Nr. 2, S. 469–518, 2007.
- [13] H. Bakkali, M. Dominguez, X. Batlle, und A. Labarta, „Universality of the electrical transport in granular metals,” *Scientific reports*, Vol. 6, S. 29676, 2016.
- [14] M. Winhold, „Focused electron-beam-induced deposition: From process optimization to cantilever-based strain-sensing applications using nanogranular tunneling resistors,” Dissertation, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, 2015.
- [15] M. Dukic, M. Winhold, C. H. Schwalb, J. D. Adams, V. Stavrov, M. Huth, und G. E. Fantner, „Direct-write nanoscale printing of nanogranular tunnelling strain sensors for sub-micrometre cantilevers,” *Nature communications*, Vol. 7, S. 12487, 2016.
- [16] M. Huth, A. Rippert, R. Sachser, und L. Keller, „Probing near-interface ferroelectricity by conductance modulation of a nano-granular metal,” *Materials Research Express*, Vol. 1, Nr. 4, S. 046303, 2014.
- [17] M. Huth, F. Kolb, und H. Plank, „Dielectric sensing by charging energy modulation in a nano-granular metal,” *Applied Physics A*, Vol. 117, Nr. 4, S. 1689–1696, 2014.
- [18] M. Huth, P. Gruszka, C. Grossmüller, M. Hanefeld, und L. Keller, „Single-Electron Effects for Probing Local Electrical Polarization Changes and Charge Hopping,” *physica status solidi (b)*, Vol. 256, Nr. 9, S. 1900253, 2019.
- [19] M. Huth, M. Kind, und R. Schmid, „Dielectric and Ferroelectric Surface-Mounted Metal-Organic Frameworks (SURMOFs) as Sensor Devices: Project Proposal,” DPG-Schwerpunktsprogramm (SPP 1928, COORNETs).
- [20] C. Grossmüller, „Dielektrische Impedanzspektroskopie von organischen Verbindungen,” Bachelorarbeit, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, 2019.

-
- [21] S. Hunklinger, *Festkörperphysik*, 2. Aufl. München: Oldenbourg Verlag München, 2009.
- [22] M. Huth, „Granular metals: From electronic correlations to strain-sensing applications,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 107, Nr. 11, S. 113709, 2010.
- [23] A. I. Yakimov, A. V. Dvurechenskii, A. I. Nikiforov, und A. A. Bloshkin, „Phononless hopping conduction in two-dimensional layers of quantum dots,” *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, Vol. 77, Nr. 7, S. 376–380, 2003.
- [24] T. B. Tran, I. S. Beloborodov, X. M. Lin, T. P. Bigioni, V. M. Vinokur, und H. M. Jaeger, „Multiple cotunneling in large quantum dot arrays,” *Physical review letters*, Vol. 95, Nr. 7, S. 076806, 2005.
- [25] D. Averin und V. Nazarov, „Virtual electron diffusion during quantum tunneling of the electric charge,” *Physical review letters*, Vol. 65, Nr. 19, S. 2446–2449, 1990.
- [26] R. Sachser, H. Reith, D. Huzel, M. Winhold, und M. Huth, „Catalytic purification of directly written nanostructured Pt microelectrodes,” *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 6, Nr. 18, S. 15 868–15 874, 2014.
- [27] F. Kolb, K. Schmoltner, M. Huth, A. Hohenau, J. Krenn, A. Klug, E. J. W. List, und H. Plank, „Variable tunneling barriers in FEBID based PtC metal-matrix nanocomposites as a transducing element for humidity sensing,” *Nanotechnology*, Vol. 24, Nr. 30, S. 305501, 2013.
- [28] R. Gross und A. Marx, *Festkörperphysik*, 2. Aufl., Serie De Gruyter Studium. Berlin and Boston: De Gruyter, 2014.
- [29] K. Zhao, „Dielectric studies of dipolar molecular rotors in host-guest structures: Physics Graduate Theses & Dissertations. 91,” Dissertation, University of Colorado, Boulder, 2013.
- [30] J. Gies, „Metall-organische Gerüste mit dipolaren Bausteinen,” Masterarbeit, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, 2018.
- [31] R. D. Horansky, L. I. Clarke, E. B. Winston, J. C. Price, S. D. Karlen, P. D. Jarowski, R. Santillan, und M. A. Garcia-Garibay, „Dipolar rotor-rotor in-

- teractions in a difluorobenzene molecular rotor crystal,” *Physical Review B*, Vol. 74, Nr. 5, S. 1281, 2006.
- [32] A. Gonzalez-Nelson, F.-X. Coudert, und M. A. van der Veen, „Rotational Dynamics of Linkers in Metal–Organic Frameworks,” *Nanomaterials (Basel, Switzerland)*, Vol. 9, Nr. 3, 2019.
- [33] M. Huth, „Festkörperphysik: Vorlesungsskript,” 2018.
- [34] X. Jiang, H.-B. Duan, S. I. Khan, und M. A. Garcia-Garibay, „Diffusion-Controlled Rotation of Triptycene in a Metal-Organic Framework (MOF) Sheds Light on the Viscosity of MOF-Confined Solvent,” *ACS central science*, Vol. 2, Nr. 9, S. 608–613, 2016.
- [35] B. Bhushan, Hrsg., *Encyclopedia of nanotechnology: Maxwell–Wagner Effect*, Serie Springer Nachschlagewissen, 2015.
- [36] P. Lunkenheimer, V. Bobnar, A. V. Pronin, A. I. Ritus, A. A. Volkov, und A. Loidl, „Origin of apparent colossal dielectric constants,” *Physical Review B*, Vol. 66, Nr. 5, 2002.
- [37] T. Prodromakis und C. Papavassiliou, „Engineering the Maxwell–Wagner polarization effect,” *Applied Surface Science*, Vol. 255, Nr. 15, S. 6989–6994, 2009.
- [38] J. C. Dyre, „The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 64, Nr. 5, S. 2456–2468, 1988.
- [39] J. C. Dyre und T. B. Schrøder, „Universality of ac conduction in disordered solids,” *Reviews of Modern Physics*, Vol. 72, Nr. 3, S. 873–892, 2000.
- [40] J. Ahmed, „Time–Temperature Superposition Principle and its Application to Biopolymer and Food Rheology,” in *Advances in Food Rheology and Its Applications*. Elsevier, 2017, S. 209–241.
- [41] J. L. Barton, „La relaxation diélectrique de quelques verres ternaires silice oxyde alcalin oxyde alcalino-terreux,” *Verres et Refr.*, Vol. 20, S. 328–334, 1966.
- [42] T. Nakajima, „Correlation between electrical conduction and dielectric polarization in inorganic glasses,” *Conference on Electrical Insulation and Dielectric*

- Phenomena (National Academy of Sciences, Washington, DC)*, S. 168–176, 1972.
- [43] H. Namikawa, „Characterization of the diffusion process in oxide glasses based on the correlation between electric conduction and dielectric relaxation,” *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 18, S. J. Non-Cryst. Solids, 1975.
- [44] J. R. Macdonald, „Universality, the Barton Nakajima Namikawa relation, and scaling for dispersive ionic materials,” *Physical Review B*, Vol. 71, Nr. 18, 2005.
- [45] J. R. Macdonald, „Impedance spectroscopy,” *Annals of Biomedical Engineering*, Vol. 20, Nr. 3, S. 289–305, 1992.
- [46] D. P. Almond und B. Vainas, „The dielectric properties of random R-C networks as an explanation of the ‘universal’ power law dielectric response of solids,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 11, Nr. 46, S. 9081–9093, 1999.
- [47] R. Kubo, „Brownian Motion and Nonequilibrium Statistical Mechanics,” *Science*, Vol. 233, Nr. 4761, S. 330–334, 1986.
- [48] H. Scher und M. Lax, „Stochastic Transport in a Disordered Solid. I. Theory,” *Physical Review B*, Vol. 7, Nr. 10, S. 4491–4502, 1973.
- [49] K. Funke, „Jump relaxation in solid electrolytes,” *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 22, Nr. 2, S. 111–195, 1993.
- [50] J. C. Dyre, „Universal low-temperature ac conductivity of macroscopically disordered nonmetals,” *Physical Review B*, Vol. 48, Nr. 17, S. 12 511–12 526, 1993.
- [51] J. C. Dyre und T. B. Schrøder, „Effective one-dimensionality of universal ac hopping conduction in the extreme disorder limit,” *Physical Review B*, Vol. 54, Nr. 21, S. 14 884–14 887, 1996.
- [52] T. B. Schrøder und J. C. Dyre, „Scaling and universality of ac conduction in disordered solids,” *Physical review letters*, Vol. 84, Nr. 2, S. 310–313, 2000.
- [53] G. Murch, „The haven ratio in fast ionic conductors,” *Solid State Ionics*, Vol. 7, Nr. 3, S. 177–198, 1982.

- [54] A. R. Cooper, „The Haven Ratio in Terms of the Self-Diffusion of Charge,” in *Transport in Nonstoichiometric Compounds*, Serie NATO ASI Series, Series B, G. Simkovich und V. S. Stubican, Hrsgg. Boston, MA: Springer, 1985, S. 127–137.
- [55] J. R. Macdonald, „Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids,” *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 124, Nr. 7, S. 1022, 1977.
- [56] G. W. Walter, „A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals,” *Corrosion Science*, Vol. 26, Nr. 9, S. 681–703, 1986.
- [57] B. W. Veal, P. M. Baldo, A. P. Paulikas, und J. A. Eastman, „Understanding Artifacts in Impedance Spectroscopy,” *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 162, Nr. 1, S. H47–H57, 2014.
- [58] O. Haas und C. Spieker, *Aufgaben zur Elektrotechnik 1: Gleichstromnetze, elektrische und magnetische Felder*, Serie Technik 10-2012. München: Oldenbourg, 2012.
- [59] J. Macdonald, J. Schoonman, und A. P. Lehen, „Applicability and power of complex nonlinear least squares for the analysis of impedance and admittance data,” *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, Vol. 131, S. 77–95, 1982.
- [60] Y. Tsai, „Nonlinear least-squares analyses of complex impedance and admittance data for solid electrolytes,” *Solid State Ionics*, Vol. 7, Nr. 2, S. 129–139, 1982.
- [61] R. Bouamrane und D. P. Almond, „The emergent scaling phenomenon and the dielectric properties of random resistor–capacitor networks,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 15, Nr. 24, S. 4089–4100, 2003.
- [62] FEI Company, „Nova™ 600 NanoLab: Product Datasheet,” 2003.
- [63] I. Utke, P. Hoffmann, und J. Melngailis, „Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication,” *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, Vol. 26, Nr. 4, S. 1197, 2008.

- [64] W. F. van Dorp und C. W. Hagen, „A critical literature review of focused electron beam induced deposition,” *Journal of Applied Physics*, Vol. 104, Nr. 8, S. 081301, 2008.
- [65] H. Plank, G. Kothleitner, F. Hofer, S. G. Michelitsch, C. Gspan, A. Hohenau, und J. Krenn, „Optimization of postgrowth electron-beam curing for focused electron-beam-induced Pt deposits,” *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, Vol. 29, Nr. 5, S. 051801, 2011.
- [66] D. Drouin, A. R. Couture, D. Joly, X. Tastet, V. Aimez, und R. Gauvin, „CASINO V2.42: a fast and easy-to-use modeling tool for scanning electron microscopy and microanalysis users,” *Scanning*, Vol. 29, Nr. 3, S. 92–101, 2007.
- [67] D. Vaughan, „Energy-Dispersive X-Ray Microanalysis: An Introduction,” Middleton, Wisconsin, 1999.
- [68] Keithley Instruments, „System SourceMeter Instruments®: Series 2600A,” abgerufen am 03.01.2021. [Online]: <https://docs.rs-online.com/6d94/0900766b810eb839.pdf>
- [69] K. Technologies, *Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques*, 6. Aufl., USA, 2016.
- [70] Zurich Instruments AG, „500 kHz / 5 MHz Impedance Analyzer,” abgerufen am 28.07.2020. [Online]: <https://www.zhinst.com/europe/products/mfia-impedance-analyzer>
- [71] J. Trbovic, „Principles of Lock-in Detection,” 2016, abgerufen am 21.07.2020. [Online]: <https://www.youtube.com/watch?v=ZIjBRA2S0NQ>
- [72] R. A. Fischer und I. Schwedler, „Terminologie von Metall-organischen Gerüstverbindungen und Koordinationspolymeren (IUPAC-Empfehlungen 2013),” *Angewandte Chemie*, Vol. 126, Nr. 27, S. 7209–7214, 2014.
- [73] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi, „The chemistry and applications of metal-organic frameworks,” *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 341, Nr. 6149, S. 1230444, 2013.
- [74] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi, „Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs

- and their application in methane storage,” *Science (New York, N.Y.)*, Vol. 295, Nr. 5554, S. 469–472, 2002.
- [75] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, und O. M. Yaghi, „Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks,” *Science*, Vol. 300, Nr. 5622, S. 1127–1129, 2003.
- [76] J. P. Dürholt, B. F. Jahromi, und R. Schmid, „Tuning the Electric Field Response of MOFs by Rotatable Dipolar Linkers,” *ACS central science*, Vol. 5, Nr. 8, S. 1440–1448, 2019.
- [77] R. Schmid, „An Electric Field Induced Breath for Metal-Organic Frameworks,” *ACS central science*, Vol. 3, Nr. 5, S. 369–371, 2017.
- [78] B.-Q. Ma, K. L. Mulfort, und J. T. Hupp, „Microporous pillared paddle-wheel frameworks based on mixed-ligand coordination of zinc ions,” *Inorganic chemistry*, Vol. 44, Nr. 14, S. 4912–4914, 2005.
- [79] N. A. Khan und S. H. Jhung, „Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs) with microwave or ultrasound: Rapid reaction, phase-selectivity, and size reduction,” *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 285, S. 11–23, 2015.
- [80] D. Britt, H. Furukawa, B. Wang, T. G. Glover, und O. M. Yaghi, „Highly efficient separation of carbon dioxide by a metal-organic framework replete with open metal sites,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 106, Nr. 49, S. 20 637–20 640, 2009.
- [81] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. van Duyne, und J. T. Hupp, „Metal-organic framework materials as chemical sensors,” *Chemical reviews*, Vol. 112, Nr. 2, S. 1105–1125, 2012.
- [82] Y. Seo und W. Jhe, „Atomic force microscopy and spectroscopy,” *Reports on Progress in Physics*, Vol. 71, Nr. 1, S. 016101, 2008.
- [83] B. Bhushan und O. Marti, „Scanning Probe Microscopy — Principle of Operation, Instrumentation, and Probes,” in *Nanotribology and nanomechanics*, B. Bhushan, Hrsg. Berlin and Heidelberg: Springer, 2005, Vol. 49, S. 41–115.
- [84] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley, 2005.
- [85] L. Spieß, G. Teichert, R. Schwarzer, H. Behnken, und C. Genzel, *Moderne Röntgenbeugung*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2009.

-
- [86] Lake Shore Cryotronics, Inc., 2019, abgerufen am 15.07.2020. [Online]: <https://www.lakeshore.com/products/categories/specification/temperature-products/cryogenic-accessories/cryogenic-cable>
- [87] Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, „Signaltransport in Koaxialkabeln: Versuchsanleitung,” abgerufen am 21.07.2020. [Online]: <http://www.archiv.physik.nat.fau.de/lehre/daten/Versuchsanleitungen/2.FS-V29-Signaltransport.pdf>
- [88] M. Hanefeld, P. Gruszka, und M. Huth, „AC conductivity and correlation effects in nano-granular Pt/C,” *Scientific reports*, Vol. 11, Nr. 1, S. 15163, 2021.
- [89] D. Klingenberger, „Tunnelspektroskopie an granularen Metallen,” Dissertation, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, 2015.
- [90] H. Bakkali, M. Dominguez, X. Batlle, und A. Labarta, „Equivalent circuit modeling of the ac response of Pd-ZrO₂ granular metal thin films using impedance spectroscopy,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 48, Nr. 33, S. 335306, 2015.
- [91] S. R. Elliott, „A.c. conduction in amorphous chalcogenide and pnictide semiconductors,” *Advances in Physics*, Vol. 36, Nr. 2, S. 135–217, 1987.
- [92] A. L. Éfros, *Electron electron interactions in disordered systems*, Serie Modern Problems in Condensed Matter Sciences. Amsterdam: North Holland, 1985, Vol. 10.
- [93] A. L. Efros und B. I. Shklovskii, „Influence of electron-electron interaction on hopping conduction of disordered systems,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 97-98, S. 31–38, 1987.
- [94] M. W. den Otter, „Approximate expressions for the capacitance and electrostatic potential of interdigitated electrodes,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 96, Nr. 2-3, S. 140–144, 2002.
- [95] E. Di Lorenzo, „The Treatment of Dielectrics in FasterCap,” *FastFieldSolvers S.r.l.*, 2019, abgerufen am (15.07.2020). [Online]: <http://www.fastfieldsolvers.com>

- [96] K. Nabors und White Jacob, „FastCap: a multipole accelerated 3-D capacitance extraction program - Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, IEEE Transactions on,” *Transactions on Computeraided Design*, 1991.
- [97] H. Engan, „Excitation of elastic surface waves by spatial harmonics of interdigital transducers,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 16, Nr. 12, S. 1014–1017, 1969.
- [98] R. D. Biggar, K. R. Lane, und J. M. Parpia, „Low temperature measurements of the dielectric constant and loss of boron doped silicon,” *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 194-196, S. 1079–1080, 1994.
- [99] K. Funke, „Impedanzspektroskopie: Apparative Methoden in der Physikalischen Chemie,” Dissertation, Westfälische Wilhelms-Universität, Münster, 2002.
- [100] G.-C. Xu, W. Zhang, X.-M. Ma, Y.-H. Chen, L. Zhang, H.-L. Cai, Z.-M. Wang, R.-G. Xiong, und S. Gao, „Coexistence of magnetic and electric orderings in the metal-formate frameworks of $\text{NH}_4\text{M}(\text{HCOO})_3$,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 133, Nr. 38, S. 14 948–14 951, 2011.
- [101] G.-C. Xu, X.-M. Ma, L. Zhang, Z.-M. Wang, und S. Gao, „Disorder-order ferroelectric transition in the metal formate framework of $\text{NH}_4\text{Zn}(\text{HCOO})_3$,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, Nr. 28, S. 9588–9590, 2010.
- [102] M. S. Hosseini, S. Zeinali, und M. H. Sheikhi, „Fabrication of capacitive sensor based on Cu-BTC (MOF-199) nanoporous film for detection of ethanol and methanol vapors,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 230, S. 9–16, 2016.
- [103] Chui, Lo Charmant, Orpen, und Williams, „A chemically functionalizable nanoporous material,” *Science*, Vol. 283, Nr. 5405, S. 1148–1150, 1999.
- [104] C. M. Antoine, „Thermodynamique. Tensions des vapeurs: nouvelle relation entre les tensions et les températures,” *Comptes Rendus des Séances de l’Académie des Sciences*, Vol. 107, S. 681 ff, 1888.
- [105] D. R. Lide, Hrsg., *CRC handbook of chemistry and physics: A ready-reference book of chemical and physical data*, 89. Aufl. Boca Raton, Fla.: CRC Taylor & Francis, 2008.

- [106] D. R. Stull, „Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds,” *Industrial & Engineering Chemistry*, Vol. 39, Nr. 4, S. 517–540, 1947.
- [107] C. B. Kretschmer und R. Wiebe, „Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol–Toluene Solutions,” *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 71, Nr. 5, S. 1793–1797, 1949.
- [108] D. Ambrose, C. Sprake, und R. Townsend, „Thermodynamic properties of organic oxygen compounds XXXIII. The vapour pressure of acetone,” *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 6, Nr. 7, S. 693–700, 1974.
- [109] S. M. George, „Atomic layer deposition: an overview,” *Chemical reviews*, Vol. 110, Nr. 1, S. 111–131, 2010.
- [110] P. J. Eaton und P. West, *Atomic force microscopy*. Oxford and New York: Oxford University Press, 2010.
- [111] R. Kumar T P, P. inhold, L. Hrachowina, M. Hanefeld, R. Bjornsson, H. R. Hrodmarsson, S. Barth, D. H. Fairbrother, M. Huth, und O. Ingólfsson, „Electron interactions with the heteronuclear carbonyl precursor $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ and comparison with $\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}$: from fundamental gas phase and surface science studies to focused electron beam induced deposition,” *Beilstein journal of nanotechnology*, Vol. 9, S. 555–579, 2018.
- [112] G. Di Prima, R. Sachser, P. Gruszka, M. Hanefeld, T. Halbritter, A. Heckel, und M. Huth, „In situ conductance monitoring of Pt thin film growth by area-selective atomic layer deposition,” *Nano Futures*, Vol. 1, Nr. 2, S. 025005, 2017.
- [113] A. J. M. Mackus, N. F. W. Thissen, J. J. L. Mulders, P. H. F. Trompenaars, M. A. Verheijen, A. A. Bol, und W. M. M. Kessels, „Direct-Write Atomic Layer Deposition of High-Quality Pt Nanostructures: Selective Growth Conditions and Seed Layer Requirements,” *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, Nr. 20, S. 10 788–10 798, 2013.
- [114] P. Lunkenheimer und A. Loidl, „Dielectric spectroscopy on organic charge-transfer salts,” *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, Vol. 27, Nr. 37, S. 373001, 2015.
- [115] R. Schmidt, W. Eerenstein, T. Winiecki, F. D. Morrison, und P. A. Midgley, „Impedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films,” *Physical Review B*, Vol. 75, Nr. 24, 2007.

- [116] D. P. Almond und C. R. Bowen, „Anomalous power law dispersions in ac conductivity and permittivity shown to be characteristics of microstructural electrical networks,” *Physical review letters*, Vol. 92, Nr. 15, S. 157601, 2004.
- [117] P. Lunkenheimer und A. Loidl, „Response of disordered matter to electromagnetic fields,” *Physical review letters*, Vol. 91, Nr. 20, S. 207601, 2003.
- [118] D. P. Almond und B. Vainas, „The electrical characteristics of random RC networks and the physical origin of $1/f$ noise,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 13, Nr. 19, S. L361–L365, 2001.
- [119] R. Igreja und C. J. Dias, „Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure,” *Sensors and Actuators A: Physical*, Vol. 112, Nr. 2-3, S. 291–301, 2004.
- [120] A. Amir, Y. Oreg, und Y. Imry, „On relaxations and aging of various glasses,” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, Vol. 109, Nr. 6, S. 1850–1855, 2012.
- [121] K. S. Cole und R. H. Cole, „Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics,” *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, Nr. 4, S. 341–351, 1941.
- [122] „Dielektrische Materialeigenschaften: Versuch FP 19,” Augsburg.
- [123] G. Williams und D. K. Thomas, „Phenomenological and Molecular Theories of Dielectric and Electrical Relaxation of Materials.”
- [124] S. Schaur und B. Jakoby, „A numerically efficient method of modeling interdigitated electrodes for capacitive film sensing,” *Procedia Engineering*, Vol. 25, S. 431–434, 2011.
- [125] M. Huth, „Organic Charge Transfer Systems: the Next Step in Molecular Electronics?” in *Beilstein Bozen Symposium on Molecular Engineering and Control*, M. Huth, Hrsg., 2013.
- [126] N. Silvis-Cividjian und C. W. Hagen, „Electron–Beam–Induced Nanometer–Scale Deposition,” in *Electron-Beam-Induced Nanometer-Scale Deposition*, Serie Advances in Imaging and Electron Physics. Elsevier, 2006, Vol. 143, S. 1–235.

- [127] P. M. Weirich, M. Winhold, C. H. Schwalb, und M. Huth, „In situ growth optimization in focused electron-beam induced deposition,” *Beilstein journal of nanotechnology*, Vol. 4, S. 919–926, 2013.
- [128] P. M. Weirich, „Optimierte Abscheidung mehrkomponentiger Systeme mittels elektronenstrahlinduzierter Direktabscheidung – Grundlagen und Anwendungen,” Dissertation, Goethe Universität Frankfurt, Frankfurt am Main, 2018.
- [129] R. L. Haupt und S. E. Haupt, *Practical genetic algorithms*, 2. Aufl. Hoboken, NJ: Wiley, 2004.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Sensorkonzept mit FEBID-Deponat und SURMOF	2
2.1	Leitfähigkeitsregime granularer Metalle	8
3.1	Dielektrische Relaxation nach Debye	20
3.2	Molekularer rotierender Dipol mit Energiebarriere	21
3.3	Havriliak-Negami Modell der dielektrischen Relaxation	26
3.4	Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Funktion eines Rotors . .	28
3.5	Erwartete Wechselstromleitfähigkeit ungeordneter Materialien	32
3.6	Einfluss von Bauteilen auf die Impedanz	38
3.7	Equivalent Circuit Model	41
4.1	Der FEBID-Prozess	45
4.2	Zusammensetzung der Pt(C)-Deponate	47
4.3	Referenzprobe für Load-Messung	49
4.4	Auto-Balancing-Bridge-Methode zur Impedanzanalyse	58
4.5	I-V-Messmethodik zur Impedanzanalyse	59
4.6	Messprinzip eines Lock-In-Verstärkers	60
4.7	Finaler Messaufbau mit MFIA für Pt(C)-Deponate	62
4.8	Elektroden designs zur Short-Open-Load-Kompensation	65
4.9	Synthese eines SURMOFs	70
5.1	Höhenkalibrierung der Pt(C)-Deponate	76
5.2	Messaufbau Pt(C)-Messungen mit LCR-Meter	77
5.3	Korrektur fehlerhafter Pt(C)-Daten des LCR-Meters	78
5.4	Analyse der korrigierten Pt(C)-Daten des LCR-Meters	79
5.5	Messaufbau Pt(C)-Messungen an Hall-Strukturen	81
5.6	Ersatzschaltbild des Elektroden designs mit Hall-Strukturen	82
5.7	Beschreibung der Pt(C)-Daten mit Ersatzschaltbildern	83
5.8	REM-Bild und Messung mit MFIA-DUT-Struktur	85
5.9	Messung mit MFIA-Open-Struktur - Gleichstromleitfähigkeit	87
5.10	Messung mit MFIA-Open-Struktur - Impedanzspektren Proben A & G	88
5.11	Messung mit MFIA-Open-Struktur - Analyse der Verlustpeaks	89
5.12	Messung mit MFIA-Open-Struktur - Korrelation <i>a.c.-d.c.</i> und Ska- lierungsverhalten	91
5.13	Messung mit MFIA-Open-Struktur - Beschreibung mit Ersatzschaltbild	92
5.14	Messung mit MFIA-Open-Struktur - Ersatzschaltbild - Fit-Resultate	93
6.1	Mittels EBL hergestellte IDE-Struktur - Schema	99

6.2	Mittels EBL hergestellte IDE-Struktur - Lichtmikroskopie	99
6.3	Mittels UV-Lithographie hergestellte IDE-Struktur - Schema	101
6.4	Mittels UV-Lithographie hergestellte IDE-Struktur - Lichtmikroskopie	102
6.5	Leermessung IDE-Struktur auf SiO ₂ - $\varepsilon'(f, T)$	106
6.6	Leermessung IDE-Struktur auf SiO ₂ - $\varepsilon'(T)$	107
6.7	Erklärung der Artefakte in Leermessung IDE-Struktur auf SiO ₂ . . .	108
6.8	Leermessung IDE-Struktur auf Al ₂ O ₃ - $\varepsilon'(f, T)$	110
7.1	Übersicht verwendeter MOF-Systeme	112
7.2	Übersicht verwendeter Pillar-Moleküle in GUF-Familie	113
7.3	Co-MOF Kristallite - REM-Aufnahmen	116
7.4	Co-MOF Pulver - REM-Aufnahmen	117
7.5	Co-MOF Pulver - Dielektrische Messungen - $\varepsilon'(T, f)$	119
7.6	Co-MOF Pulver - Dielektrische Messungen - $\varepsilon'(T)$	120
7.7	Co-MOF Pulver - Dielektrische Messungen - $\varepsilon'(\omega)$ - Havriliak-Negami	121
7.8	Co-MOF Pulver - Dielektrische Messungen - $\tan(\delta)$	123
7.9	Co-MOF Pulver - Dielektrische Messungen - Elektrodenpolarisation .	124
7.10	Chip 50 - LbL 160 - GUF-I - REM-Aufnahmen	126
7.11	Chip 50 - LbL 160 - GUF-I - Diel. Messungen - $\varepsilon'(T, f)$	127
7.12	Chip 50 - LbL 160 - GUF-I - Diel. Messungen - $\varepsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$. . .	127
7.13	Chip 52 - LbL 167 - GUF-I - Lichtmikroskop und REM	128
7.14	Chip 60 - LbL 187 & 188 - GUF-I - Lichtmikroskopie	130
7.15	Chip 60 - LbL 187 - GUF-I - Diel. Messungen - $\varepsilon'(T, f)$	131
7.16	Chip 60 - LbL 187 - GUF-I - Diel. Messungen - $\varepsilon'(T)$ und $\tan(\delta)$. . .	131
7.17	Chip 53 - LbL 180 - GUF-II und Chip 54 - LbL 179 - GUF-IV - Lichtmikroskopie	132
7.18	Chip 53 - LbL 180 - GUF-II und Chip 54 - LbL 179 - GUF-IV - Dielektrische Messungen - $\varepsilon'(T)$	133
7.19	Chip 51 - Messungen an Pt(C) mit Co-MOF	135
8.1	Messaufbau Gasadsorptionsverhalten	141
8.2	Adsorptionsverhalten versch. MOFs mit Wasser	143
8.3	Adsorptionsverhalten versch. MOFs mit Ethanol	144
8.4	Adsorptionsverhalten versch. MOFs mit Aceton	145
A.1	XRD-Messungen an Co-MOF	171
B.1	XRD-Messungen an LbL-187 und LbL-188	172
D.1	Optimierung des Leitwerts für FeRu	176
D.2	Optimierung des Leitwerts für MoN	177

D.3	Optimierung des ALD-Prozesses mit einem genetischen Algorithmus .	179
D.4	Logfile des ALD-Prozesses mit einem genetischen Algorithmus	180
D.5	Einbau des AFSEMs in der Kammer des REMs	181
D.6	Genetischer Algorithmus unter Verwendung des AFSEMs	182

Tabellenverzeichnis

4.1	FEBID-Prozessparameter	45
5.1	Fit-Parameter für Pt(C)-Messung an Hall-Strukturen	84
5.2	Probenübersicht Pt(C)-Proben auf MFIA-Open-Struktur	88
6.1	Abmessungen und Kapazitäten der IDE-Strukturen	105
7.1	Co-MOF - Zusammensetzung laut EDX	117
7.2	Co-MOF Pulver - Diel. Messungen - Havriliak-Negami-Fit-Ergebnisse	122
8.1	Dampfdrücke der verwendeten Analyten	142
C.1	Übersicht der untersuchten MOF-Strukturen	173

A XRD-Messungen an CO-MOF

Abbildung A.1: XRD-Messungen an verschiedenen Formen des Co-MOFs. Zur Vergleichbarkeit wurden die Kurven wie angegeben verschoben und im Fall der blauen Kurve vergrößert. Dabei entspricht die orangene Kurve der Messung am Pulver mit den anhand der Angaben von Xu *et al.* identifizierten Reflexen [100]. Diese finden sich nicht alle in der in blau gezeigten Kristallitform des MOFs wieder. Zum Vergleich ist auch eine Referenzmessung (grün) an einem Al₂O₃-Substrat mit Vakuumschmierfett als Haftvermittler gegeben, welche in den Co-MOF-Messungen verwendet wurden, deren Reflexe jedoch nicht in den Messungen Einfluss genommen haben.

B XRD-Messungen an GUF

Abbildung B.1: XRD-Messungen an verschiedenen LbL-Ansätzen des SURMOFs GUF-I. Beide Ansätze unterscheiden sich dabei im für die Synthese verwendeten Kupfer-Salz (LbL-187 Kupfer-Trifluoracetat und LbL-188 das Kupfersulfat). LbL-187 wurde später auf Chip 60 auf seine dielektrischen Eigenschaften hin untersucht, da - im Gegensatz zu LbL-188 - die meisten der beobachteten Reflexe Kristallebenen von GUF-I zugeordnet werden können.

C Übersichtstabelle MOF-Synthesen

In Tabelle C.1 ist eine Übersicht der verschiedenen MOF-Strukturen aus unterschiedlichen LbL-Ansätzen gegeben. Verzeichnet sind dabei jeweils die verwendeten Präkursor-Materialien, die Wachstumsbedingungen im Rahmen der Synthese sowie die Messchips, auf welchen die jeweiligen Substrate letztendlich vermessen wurden.

Tabelle C.1: Übersicht der verschiedenen MOF-Strukturen aus unterschiedlichen LbL-Ansätzen.

V-Nr.	Messchip	Substrat	Struktur	Ausrichtung	GUF-Bez.	MOF-System	SAM	Cu2+ Präkursor	org. Liganden	Solvens	Cycles
LbL 72	Chip 38	Al2O3	EBL-IDE	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 72	—	Al2O3	EBL-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 79	—	SiO2	EBL-IDE	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 79	—	Au-Si	—	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 80	—	Al2O3	EBL-IDE	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 80	—	SiO2	EBL-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 109	Chip 41	SiO2	EBL-IDE	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 109	—	SiO2	EBL-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 110	—	Al2O3	EBL-IDE	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 110	—	Al2O3	EBL-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 160	Chip 50	Al2O3	UV-IDE	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (1 mM : 3 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 160	—	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (1 mM : 3 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 167	Chip 52	Al2O3	UV-IDE	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 167	—	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 179	Chip 54	Al2O3	UV-IDE	face up	GUF-4	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-(CN) ₂)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	H ₂ bdc/dpym-(CN) ₂ 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 179	—	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-4	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-(CN) ₂)	—	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	H ₂ bdc/dpym-(CN) ₂ 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 180	Chip 53	Al2O3	UV-IDE	face up	GUF-2	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-pda)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-pda/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 180	—	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-2	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-pda)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) : Cu(TFA) ₂ (3 mM : 1 mM)	dpym-pda/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	20
LbL 187	Chip 60	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(TFA) ₂ xnH ₂ O 4 mM	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60
LbL 187	—	Au-Si	—	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(TFA) ₂ xnH ₂ O 4 mM	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60
LbL 188	—	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) 4 mM	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60
LbL 188	—	Au-Si	—	face up	GUF-1	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-btd)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) 4 mM	dpym-btd/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60
LbL 191	—	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-2	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-pda)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) 4 mM	dpym-pda/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60
LbL 191	—	Au-Si	—	face up	GUF-2	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-pda)	PPP1 (2h)	Cu(SO ₄) 4 mM	dpym-pda/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60
LbL 192	Chip 62	Al2O3	UV-IDE	face down	GUF-2	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-pda)	PPP1 (2h)	Cu(TFA) ₂ xnH ₂ O 4 mM	dpym-pda/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60
LbL 192	—	Au-Si	—	face up	GUF-2	Cu ₂ (bdc) ₂ (dpym-pda)	PPP1 (2h)	Cu(TFA) ₂ xnH ₂ O 4 mM	dpym-pda/H ₂ bdc 0,2 mM	EtOH : DMF (10:1)	60

D Zusammenfassung des BMWI-Projekts

Zu Beginn dieser Promotion stand ein einjähriges Projekt, welches vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) ausgegeben wurde. In diesem ging es um die Erweiterung eines von Paul Weirich *et al.* [127, 128] entwickelten genetischen Algorithmus zur Optimierung von FEBID-Nanostrukturen in drei grundlegenden Schritten. Zunächst sollte die Leitfähigkeitsoptimierung auf mehrkomponentige Präkursor-Mischungen übertragen werden. Im Anschluss war es Aufgabe, den bereits in der Arbeitsgruppe etablierten Prozess zur selektiven atomlagenweisen Direktabscheidung (*Engl.*: selective Atomic Layer Deposition, sALD) von Platin auf FEBID-Templaten mithilfe des genetischen Algorithmus zu einer schnelleren Leitwertzunahme pro Prozesszyklus hin zu optimieren. Zuletzt sollte zu der Leitfähigkeitszunahme auch die Höhenwachstumsrate als Parameter eingeführt werden, welcher im Prozess optimiert werden kann. Hierzu wurde mit dem AFSEM ein neues Gerät beschafft, welches als AFM innerhalb des REMs eine direkte Höhenmessung von geschriebenen FEBID-Deponaten möglich macht. Im Folgenden soll hierzu die für den Abschlussbericht des Projektes angefertigte eingehende Darstellung der Ergebnisse übernommen werden, um eine grundlegende Zusammenfassung zu geben. Die Ergebnisse konnten in Zusammenarbeit mit Kumar *et al.* [111] im Fall der mehrkomponentigen Präkursormischungen und Di Prima *et al.* [112] im Fall der atomlagenweisen Direktabscheidung veröffentlicht werden.

D.1 Übertragung des Verfahrens auf mehrkomponentige Präkursor-Mischungen

Im Rahmen der Übertragung des genetischen Algorithmus für den FEBID-Prozess [127] auf mehrkomponentige Präkursor-Mischungen wurde zuerst ein $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ -Präkursor untersucht [111] und im Anschluss als zweikomponentige Präkursor-Mischung die Leitfähigkeit eines Molybdän-Nitrid-Gemisches optimiert. Hierzu wurden die zwei Präkursoren Molybdänhexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) und Ammoniak (NH_3) parallel im Rasterelektronenmikroskop (REM) zur Verfügung gestellt. Die dafür nötige Ansteuerung der verschiedenen Gaskanäle über eine Ergänzung des Softwaremoduls wurde vorgenommen und in den folgenden Experimenten verwendet.

Verwendet man den Formalismus eines genetischen Algorithmus, so werden Begriffe wichtig, welche im Folgenden für das Verständnis kurz erklärt werden sollen. Ein genetischer Algorithmus versucht das Prinzip der Evolution nachzustellen. Bei

der Optimierung verschiedener Parametersätze wird deswegen von Generationen gesprochen, wenn man eine Gruppe gleichzeitig erzeugter Parametersätze benennen will. Diese sind aufgeteilt in Chromosomen, welche die einzelnen Parametersätze bezeichnen. Untersucht wird nach dem Herstellen einer Generation von Chromosomen eine vorher definierte Größe, welche Fitness-Wert genannt wird. Nach diesem Fitness-Wert werden die Chromosomen sortiert und im Anschluss eine neue Generation von Chromosomen anhand der in der vorherigen Generation gewonnenen Informationen erzeugt. Dieser Prozess wird so lange fortgesetzt, bis ein Konvergenzkriterium erreicht ist und optimierte Parameter gefunden wurden. Weitere Informationen hierzu sind übersichtlich im Lehrbuch von Haupt *et al.* [129] zusammengefasst.

In den ersten beiden Abschnitten des Projekts wurde als Fitness-Wert die Änderung des Leitwerts verwendet, welcher über eine zeitabhängige Strommessung bei bekannter Spannung ermittelt wird. Um gleiche Bedingungen für alle Chromosomen zu garantieren wurde vor jedem Lauf des genetischen Algorithmus ein Deponat mit Standardparametern (*Seed-Layer*) geschrieben. Im Projekt wurde zunächst der $\text{H}_2\text{FeRu}_3(\text{CO})_{13}$ -Präkursor verwendet und hier zuerst eine Temperatur ermittelt, für welche der Präkursor einen ausreichenden Dampfdruck zeigt, um gute Depositionsraten zu erreichen. Nachdem diese Temperatur auf 65 °C festgelegt wurde, da dort die höchsten Metallgehalte (bis zu 4,6 at% Fe und 16,5 at% Ru) in den Deponaten gemessen werden konnten, wurde bei dieser Temperatur eine Optimierung des Leitwerts durchgeführt. Dabei wurden wie sonst üblich der Pitch sowie die Dwell-Time als variable Parameter der Deposition gewählt. Die Messung dieses Optimierungsvorgangs ist in Abb. D.1 auf der linken Seite dargestellt, wobei der gesamte Vorgang über acht Generationen mit insgesamt acht Chromosomen gezeigt ist. In dieser Abbildung sind jeweils die einzelnen Generationen durch vertikale Linien unterteilt. Die optimalen Schreibparameter wurden hier im ersten Chromosom der zweiten Generation gefunden. Im Anschluss wurde ein Deponat mit diesen Parametern im Kryostat auf die Temperaturabhängigkeit seiner Leitfähigkeit hin untersucht, um das über die Deposition mittels FEBID erhaltene Deponat im gesamten Temperaturbereich von 20 K bis 290 K zu charakterisieren. Die so gewonnenen Daten sind in Abb. D.1 auf der rechten Seite dargestellt.

Das sich in Abb. D.1 zeigende Verhalten eines isolierenden Materials war bei den bis jetzt geringen Metallgehalten von bis zu 20,0 at% zu erwarten. Die Leitfähigkeit kann möglicherweise durch eine Erhöhung des Metallgehalts, mittels einer weiteren Erhöhung der Depositionstemperatur über die Möglichkeiten des Aufbaus hinaus, weiter erhöht werden.

Abbildung D.1: Darstellung der Optimierung des Leitwerts eines Fe-Ru-Deponats. *Links:* Der gesamte Optimierungsprozess, wobei jeweils das Seed-Layer und anschließend die Generationen optisch voneinander getrennt sind. *Rechts:* Die temperaturabhängige Leitwertmessung eines Deponats, welches mit den aus dem genetischen Algorithmus hervorgegangenen Werten geschrieben wurde.

Für die Untersuchungen mehrkomponentiger Präkursor-Mischungen wurde eine Kombination von stickstoff- und molybdänhaltigen Präkursoren verfolgt. Auch in diesem Fall wurde wie bereits für die zuvor beschriebene Optimierung der genetische Algorithmus angewandt und im Anschluss eine temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung im Kryostat durchgeführt. Die Messergebnisse sind in Abb. D.2 gezeigt. Hierbei ist auf der linken Seite nun ein Ausschnitt der Messdaten dargestellt, welcher das Seed-Layer sowie die erste Generation zeigt. Die unterschiedlichen Steigungen der Chromosomen, welche durch blaue Linien optisch voneinander getrennt sind, können auch per Augenmaß wahrgenommen werden. Hierbei wird schnell deutlich, dass in dieser Generation die Parameter des Chromosoms Nr. 8 die besten Eigenschaften für ein möglichst leitfähiges Deponat haben. Auch im Rahmen der Weiterführung des Algorithmus konnte kein anderer Parametersatz diese bereits zu Beginn der Messung zufällig ausgewählten Werte übertreffen. Deswegen wurden auf einer weiteren Probe die so gefundenen Parameter in einem getrennten Deponat geschrieben und im Anschluss im Kryostat die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der Probe untersucht.

Die dort gewonnenen Ergebnisse sind auf der rechten Seite von Abbildung D.2 dargestellt. Auch hier ist zunächst ein isolierendes Verhalten der Probe auffällig und auch das bei der Materialzusammensetzung erhoffte supraleitende Verhalten wurde in diesen Messungen nicht festgestellt.

Es wurde also bestätigt, dass die Übertragung des Optimierungsprozesses im Rahmen des genetischen Algorithmus für FEBID auf mehrkomponentige Präkursor-

Abbildung D.2: Darstellung der Optimierung des Leitwerts eines Mo-N-Deponats. *Links:* Die „Nullte“ Generation des Optimierungsprozesses, wobei das Seed-Layer und die einzelnen Chromosome jeweils optisch voneinander getrennt sind. *Rechts:* Die temperaturabhängige Leitwertmessung eines Deponats, welches mit den aus dem genetischen Algorithmus hervorgegangenen Werten geschrieben wurde.

Mischungen ohne großen Mehraufwand möglich und in Zukunft auch für weitere Präkursor-Kombinationen mit mehr als zwei Präkursoren denkbar ist.

D.2 Weiterentwicklung des Verfahrens zur Anwendung in der atomlagenweisen Direktabscheidung

Das bereits in der Arbeitsgruppe etablierte Verfahren zur sALD von Platin auf zuvor mittels FEBID erzeugten Deponaten sollte im Rahmen des Projekts mit dem bereits bestehenden Verfahren zur Leitfähigkeitsoptimierung von Abscheideprozessen kombiniert werden. Hierzu wurden zunächst mittels zweier verschiedener Parametersätze jeweils zwei FEBID-Deponate auf einer zuvor vorbereiteten Substratschicht mit einer Goldkontaktstruktur geschrieben. Diese wurden im Anschluss durch ein Aufreinigungsverfahren zu reinen Platin-Deponaten veredelt, an welchen der ALD-Prozess stattfinden konnte [112, 26].

Auf der programmiertechnischen Seite wurde der bestehende genetische Algorithmus [127] auf die neuen Parameter des ALD-Prozesses angepasst. Dabei stellen die nun relevanten Größen jeweils die Zeiten dar, in welchen die beiden Gase – der Plantin-Präkursor ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$) und O_2 – in die Kammer eingelassen werden sowie dazwischen notwendige Wartezeiten, um die Kammer von den Gasen zu reinigen. Die hierzu nötige automatische Steuerung der beiden Gasinjektionskanäle wurde in die bestehende Software integriert und gab dem Programm die Möglichkeit, die Optimierung der Abscheideraten vollständig automatisch vornehmen zu können.

Der Experimentator hat in diesem Fall lediglich die nötigen Vorbereitungen zu treffen und im Anschluss eine den Prozess überwachende Tätigkeit auszuüben.

Für die Analyse wichtige Begriffe sind in diesem Fall die Zyklus-Zeit (*Cycle-Time*), in welcher der Gasfluß für den jeweiligen Präkursor geöffnet ist sowie die Wartezeit (*Wait-Time*), welche die Zeit darstellt, die nach Schließen des Einlassventils gewartet wird, bevor der Prozess fortgesetzt wird. Außerdem im Programm bereits vorgesehen, aber im Rahmen der Experimente nicht verwendet, ist ein Spülvorgang verbunden mit einer *Purge-Time*, welche die Dauer darstellt, in welcher ein Spülgas, wie beispielsweise Stickstoff, in die Kammer eingelassen wird, um vorhandene Moleküle der am Prozess beteiligten Gase zu entfernen. Begonnen wurde nach abgeschlossenen Vorbereitungen inklusive der Deposition und Aufreinigung der Deponate mit 10 Zyklen des ALD-Prozesses nach den bereits aus vorherigen Experimenten bekannten Parametern. Ein Zyklus beinhaltet dabei jeweils eine *Pt-Cycle-Time*, eine *Pt-Wait-Time*, eine *O₂-Cycle-Time* sowie eine *O₂-Wait-Time*. Diese Zyklen wurden dazu verwendet zu überprüfen, dass der Prozess einwandfrei abläuft. Danach wurde der Prozess mit Hilfe des automatischen Programms im genetischen Algorithmus fortgesetzt, wobei nun die vier genannten Parameter in vorher festgelegten Grenzen vom Programm variiert werden konnten. Die Überwachung der Messung fand mittels einer Messung des Leitwerts einer Probe statt. Die Güte (*Fitness-Value*) des jeweiligen Chromosoms wird nun durch die über fünf Zyklen gemittelte Steigerung des Leitwerts bestimmt. Ist also die Erhöhung des Leitwerts nach fünf Zyklen mit einem Parametersatz größer als mit einem anderen, so sind dessen Parameter denen des anderen vorzuziehen und werden in der nächsten Generation des Algorithmus weiterverwendet.

In Abb. D.3 sind die Messung des gesamten Prozesses sowie im Speziellen die erste Generation an Chromosomen dargestellt. In der Übersichtsdarstellung des gesamten Prozesses (Abb. D.3, *links*) sind drei Regime des Wachstums zu erkennen. Zunächst ein Anfangsbereich, in welchem der Leitwert linear zunimmt, gefolgt von einem exponentiellen Anstieg des Leitwerts, welcher zuletzt wieder in einen annähernd linearen Teil übergeht. Abb. D.3 *rechts* zeigt die erste Generation und somit den bis zu Chromosom 6 noch linearen Bereich, in welchem die Optimierung der Leitwertzunahme durch die verschiedenen Parametersätze gut differenzierbar sind. Vergleicht man beispielsweise die Chromosom 3 und 4, so wird deutlich, dass die in 3 verwendeten Parameter einen deutlich höheren Zuwachs im Leitwert ergeben und somit bei Optimierung des Leitwertes als besser zu bewerten sind. Bereits ab Chromosom 7 und darauffolgend in den weiteren Generationen wird das Problem deutlich, wel-

Abbildung D.3: Optimierung des ALD-Prozesses mit einem genetischen Algorithmus. *Links:* Messung des Leitwerts des gesamten ALD-Prozesses abhängig von der Zeit. *Rechts:* Ausschnitt der Messung der ersten Generationen inklusive Beschriftung nach Chromosomen (*blau*).

ches entsteht, wenn die Selektivität des Prozesses verloren geht, der ALD-Prozess also nicht mehr ausschließlich auf den Deponaten, sondern auf der gesamten Oberfläche des Substrats stattfindet. In diesem Fall steigt der Leitwert deutlich stärker als linear an und eine Optimierung ist nicht mehr möglich, da nun keine definierten Prozessbedingungen, im Speziellen keine klare Grundfläche für die Leitwertbestimmung, mehr gegeben sind. Der sich am Ende einstellende erneut näherungsweise lineare Verlauf der Kurve in Abb. D.3 ist als die Ausprägung einer einheitlichen Schicht Platin zwischen den Elektroden interpretierbar, welcher eine Optimierung des Schichtwachstums wieder möglich machen würde. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde der Prozess der ALD nach 2 Generationen zunächst abgebrochen, was sich auch im in Abb. D.4 dargestellten Logfile widerspiegelt, welches die Dokumentation des Prozesses zeigt.

Zusammenfassend kann also zu diesem Projektteil festgehalten werden, dass es möglich ist, eine Optimierung des selektiven ALD-Prozesses mit Hilfe des genetischen Algorithmus vorzunehmen. Diese Experimente weiterhin im REM durchzuführen, stellte sich jedoch als nicht praktikabel heraus, da für eine wirkliche Optimierung eine längere Laufzeit unter genau kontrollierten Bedingungen vonnöten ist. Vor allem dann, wenn das Problem des Verlusts der Selektivität auftritt, kann ein ganzer Optimierungsprozess unmöglich werden. Dies kann sich beispielsweise dann ergeben, wenn trotz der Wartezeiten beide Präkursoren gleichzeitig in der Kammer vorhanden sind. In einer separaten ALD-Kammer, in welcher ein zusätzlicher Spülschritt vorgenommen werden kann, hat der hier entwickelte genetische Algorith-

Genetic Algorithm for ALD:
Run: run002.dat, Date: 02.08.2016, Time: 01:57:33

Generation	Chromosome	Pt t-Cycle [s]	Pt t-Wait [s]	Pt t-Purge [s]	O t-Cycle [s]	O t-Wait [s]	O t-Purge [s]	Living Status	Fitness Value A/Vs ²
0	1	102.0	79.0	0.0	40.0	100.0	0.0	False	-7.04872865543e-10
0	2	85.0	34.0	0.0	78.0	108.0	0.0	False	1.74437275147e-09
0	3	86.0	88.0	0.0	113.0	99.0	0.0	False	9.67941493255e-10
0	4	47.0	55.0	0.0	34.0	56.0	0.0	False	-2.78891215635e-10
0	5	110.0	22.0	0.0	55.0	80.0	0.0	False	2.22006547580e-10
0	6	92.0	61.0	0.0	58.0	23.0	0.0	False	-6.95008339491e-11
0	7	81.0	66.0	0.0	78.0	63.0	0.0	False	2.14517306269e-09
0	8	60.0	64.0	0.0	50.0	38.0	0.0	False	5.75865975256e-09
1	1	85.0	41.0	0.0	82.0	107.0	0.0	False	1.33277306026e-08
1	2	86.0	81.0	0.0	109.0	100.0	0.0	False	1.72864925775e-08
1	3	86.0	88.0	0.0	96.0	106.0	0.0	False	3.15553111930e-08
1	4	101.0	88.0	0.0	113.0	21.0	0.0	True	8.12354680615e-08
2	1	86.0	77.0	0.0	93.0	106.0	0.0	True	8.15005088293e-08
2	2	85.0	52.0	0.0	85.0	107.0	0.0	True	5.97986655376e-08
2	3	86.0	46.0	0.0	61.0	106.0	0.0	False	5.66605109697e-08
2	4	45.0	71.0	0.0	109.0	116.0	0.0	True	8.29562787350e-08
3	1	89.0	62.0	0.0	93.0	83.0	0.0	True	2.08749066764e-07
3	2	97.0	78.0	0.0	105.0	45.0	0.0	Not jet evaluated	
3	3	45.0	71.0	0.0	99.0	54.0	0.0	True	Not jet evaluated
3	4	101.0	88.0	0.0	113.0	21.0	0.0	True	Not jet evaluated

Abbildung D.4: Logfile des in Abb. D.3 dargestellten Durchlaufs des genetischen Algorithmus für den ALD-Prozess. Nach zwei abgeschlossenen Generationen wurde der Prozess wie beschrieben unterbrochen.

mus jedoch einen echten Mehrwert. Der Verlust der Selektivität und das sich danach einstellende lineare Regime hat zusätzlich gezeigt, dass auch größere Schichten sehr gut überwacht und deren Wachstumsrate optimiert werden kann. Das wiederum ist speziell in einer industriellen Anwendung des Algorithmus von großem Vorteil. Auf diesem Weg können durch eine Optimierung der einzelnen Zykluszeiten für den jeweiligen Präkursor deutliche Material- und Zeiteinsparungen erreicht werden. Genauere Untersuchungen hierzu können erfolgen, wenn der genetische Algorithmus in einer separaten ALD-Kammer verwendet werden kann.

D.3 Optimierungsverfahren für andere während des Abscheidungsprozesses messbare Größen

Im weiteren Verlauf des Projekts wurde das *AFSEM* der Firma *GETec Microscopy GmbH* beschafft und in Betrieb genommen. Die erste Anwendung des Geräts stellte die Optimierung der Wachstumsrate des Abscheidungsprozesses dar, da das Optimierungsverfahren des genetischen Algorithmus grundsätzlich ohne Weiteres auf andere messbare Größen übertragbar ist. Durch die Möglichkeit der Höhenmessung von Deponaten mit dem AFSEM im Elektronenmikroskop konnte als neue optimierbare Größe – als neuer Fitness-Wert – die Höhe der geschriebenen Deponate gewählt werden. Bei gleichbleibender Depositionszeit und Bestrahlungsdosis stellt dies dann eine Optimierung der Wachstumsrate des Prozesses dar. In Abb. D.5 ist

Abbildung D.5: Aufnahmen des in der Kammer des FEI Nova 600 Nanolabs eingebauten AFSEMs. *Links:* Eine Ansicht von Oben sowie *Rechts:* Eine seitliche Ansicht.

das AFSEM im momentan eingebauten Zustand dargestellt. Für die Messung mit dem Gerät wird es an einer Halterung an der REM-Schleusentür befestigt und kann so leicht ein und ausgebaut werden. In diesem Aufbau lassen sich jedoch in der direkten Kombination mit dem Gerät lediglich die von der Tür abgewandten Gasinjektionskanäle verwenden, was für die Anwendung des Geräts in Kombination mit dem FEBID-Prozess bis jetzt nur die Präkursoren, welche Molybdän ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) bzw. Platin ($\text{C}_5\text{H}_4\text{CH}_3\text{Pt}(\text{CH}_3)_3$) enthalten, möglich macht.

Nach mehreren Messungen an AFM-Teststrukturen wurde ein Probedeponat mit dem Platin-Präkursor geschrieben, um daran eine Methode zur Höhenbestimmung der mit dem AFSEM gemessenen Deponate zu entwickeln. Nach verschiedenen Untersuchungen bezüglich der Robustheit sowie der Laufzeit der möglichen Methoden wurde eine Schwellwert-Methode als bestmöglicher Weg der Höhenmessung ausgewählt. Hierbei werden anhand des höchsten und niedrigsten Höhenwerts in den Messdaten für ein Deponat *Thresholds* festgelegt, nach welchen alle Werte einer Messung in Hoch-, Zwischen- und Tiefwerte aufgeteilt werden. Die Höhe ergibt sich in diesem Fall aus der Differenz der Mittelwerte aller als Hoch- bzw. Tiefwerte definierten Messpunkte.

Unter Verwendung der beschriebenen Methode wurde im Anschluss ein Programm mit der dazugehörigen Benutzeroberfläche für die Verwendung der Messmethode als genetischer Algorithmus programmiert. Abb. D.6 zeigt hierzu eine typische Ansicht der grafischen Oberfläche während der Durchführung einer Optimierung.

Abbildung D.6: Benutzeroberfläche des Programms für den genetischen Algorithmus in Kombination mit dem AFSEM. Dabei können auf der *linken* Seite eine Parametervorauswahl getroffen, auf der *rechten* Seite die grundlegenden Einstellungen für den Algorithmus vorgenommen und in der *Mitte* der aktuelle Lauf des Algorithmus über das zugehörige Logfile überwacht werden. Im zusätzlich geöffneten Fenster wird der Benutzer um eine Dateneingabe für die Messdaten des AFSEMs für ein Deponat/Chromosom gebeten.

Hierbei können alle nötigen Einstellungen für den Algorithmus vorgenommen, der laufende Prozess überwacht und die getrennt mit dem AFSEM aufgenommenen Daten vom Benutzer ausgewählt werden. Eine Neuberechnung der nächsten Parametergeneration findet dann automatisch statt und kann im Anschluss durch den Benutzer wieder im FEBID-Prozess verwendet werden. Grundsätzlich ist hier eine vollständige Automatisierung des Prozesses durch eine Erweiterung des bestehenden Programms vorgesehen, zunächst kann das AFSEM jedoch nicht extern angesteuert werden, weswegen eine weitere Automatisierung verschoben werden muss, bis die Ansteuerung durch die *Anfatec Instruments AG* zur Verfügung gestellt werden kann.

Im Anschluss wurden erste Experimente zur Anwendung des genetischen Algorithmus auf Platin- und Molybdän-haltigen Deponaten durchgeführt. Im Zuge dieser ersten Experimente konnten die folgenden Feststellungen gemacht werden:

- Der Arbeitsablauf erfordert auch bei einer einwandfreien Funktion aller beteiligten Geräte einen hohen zeitlichen Aufwand. Kommt es also zu Verzögerungen oder Abweichungen, können häufig an einem oder auch mehreren Tagen keine

verlässlichen Ergebnisse einer Optimierung erhalten werden.

- Verunreinigungen der Probe, welche als Artefakte in den AFSEM-Messungen auftreten, können Messungen durch die *Thresholding*-Methode stark verfälschen. Eine Möglichkeit den geregelten Ablauf des Algorithmus zu überprüfen und auf dieses Problem zu reagieren ist gegeben, eine vollständige Automatisierung des Prozesses erschwert dies jedoch.
- Bei Tests der Reproduzierbarkeit der Messergebnisse konnte festgestellt werden, dass vorwiegend im Fall des Platin-Präkursors der Einfluss vorangegangener Deponate und deren Co-Deponat deutliche Auswirkungen auf die gemessenen Höhen hat.
- Außerdem konnte in diesem Zuge eine starke Varianz der ermittelten Höhen bei Deponaten mit identischen Parametersätzen festgestellt werden, was eine Analyse der Ergebnisse und eine echte Optimierung behindert.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, dass eine Optimierung auf Basis eines genetischen Algorithmus mit dem erstellten Programm und den zur Verfügung stehenden Geräten grundsätzlich möglich ist, in der aktuellen Umsetzung jedoch vor Problemen steht. Hierbei ist vor allem der zeitliche Aufwand eine starke Einschränkung der Möglichkeiten. In der REM-Kammer finden viele verschiedene Experimente statt, die mit dem aktuell nötigen Aufbau kollidieren. Des Weiteren ist die Verwendung des AFSEMs auf dem idealen Arbeitsabstand des Mikroskops zurzeit nicht möglich. Aus diesem Grund kommt es beim Schreiben und Vermessen verschiedener Deponate immer wieder zu unvermeidlichen Verfahrzeiten. Auch eine parallele Arbeit an verschiedenen Experiment-Strängen kann hierbei keine deutliche Beschleunigung bewirken. Möchte man aber eine zuverlässige Optimierung möglich machen, so ist eine große Anzahl an verwendeten Parametersätzen auch für einen genetischen Algorithmus vonnöten. Außerdem konnten, durch die geringe Anzahl von verschiedenen überprüften Parametern, keine Verbesserungstendenzen in den Daten festgestellt werden. Deswegen können die durchgeführten Experimente zunächst nur teilweise als „*Proof of Principle*“ angesehen werden.

Für weitere Experimente sollten als Ausblick verschiedene Verbesserungsvorschläge angebracht werden:

- Bereits in Planung ist die Herstellung einer neuen Halterung für das AFSEM, welche den dauerhaften Einsatz im REM möglich macht.

- Hierbei ist trotzdem das Problem, dass ein neuer Messkopf von *GETec* entwickelt werden muss, sodass das AFSEM auch auf dem standardmäßig im REM verwendeten Arbeitsabstand (5,2 mm) in Betrieb sein kann.
- Um den zeitlichen Aufwand zu reduzieren, könnte das Modul zur Höhenerkennung umgeschrieben werden, sodass dann vom User in einem großen Übersichtsbild alle Deponate einer Generation aufgenommen, einzeln ausgewählt und deren Höhen aus einer Messung bestimmt werden können.
- Um deutlichere Unterschiede in den Wachstumsraten aufzeigen zu können und so einen zunächst einfacher zu optimierenden Stoff zu haben, können – sobald möglich – weitere Präkursoren verwendet werden. Dadurch kann ein System gefunden werden, in welchem die durch die Variation der einstellbaren Parameter entstehende Höhenänderung, zufällige und unkontrollierbare Höhenänderungen dominiert und so eine korrekte Optimierung der Parameter möglich macht.
- Am Ende könnte dann eine vollständige Automatisierung des Prozesses stehen, in welcher ein Benutzer nur noch überwachend tätig sein muss und der Algorithmus automatisch anhand der selbst ermittelten Parameter neue Deponate erzeugt und vermisst. Eine hierzu nötige Kommunikation mit dem REM besteht grundsätzlich bereits, die Kommunikation mit dem AFSEM muss zukünftig noch zur Verfügung gestellt werden.