

# Poröse Strukturen für hochsensitive Lumineszenzsensoren

Der Fakultät für Elektrotechnik, Informationstechnik und  
Medientechnik der Bergischen Universität Wuppertal

eingereichte Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Ingenieurwissenschaften

von

M.Sc. André Rämpke

aus Remscheid

Tag der mündlichen Prüfung: 14.07.2017

Referent: Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl

Korreferent: Prof. Dr. rer. nat. Ullrich Scherf

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20171114-112326-3

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3Ahbz%3A468-20171114-112326-3>]

## Danksagung

Diese wissenschaftliche Niederschrift stellt zusammenfassend die Ergebnisse meiner Forschungstätigkeit am Lehrstuhl für Elektronische Bauelemente an der Bergischen Universität Wuppertal dar, die anteilig vom Bundesministerium für Bildung und Forschung innerhalb des Projektes „Molecular Layer Deposition (MLD) für Organische/Anorganische Hybridstrukturen“ (FKZ: 13N11262) gefördert wurde.

Ein besonderer Dank gebührt meinem Doktorvater Prof. Dr. rer. nat. Thomas Riedl, der mir immer mit fachlichem Rat zur Seite stand und die Promotion durch Findung dieses Themas sowie eine Anstellung erst ermöglichte.

Ich danke außerdem meinen ehemaligen Projektpartnern Dr. rer. nat. Fabian Albrecht und Dr. rer. nat. Hans-Hermann Johannes, sowie Herrn Prof. Dr. rer. nat. Ullrich Scherf und M.Sc. Alex Palma-Cando für die stets konstruktive Zusammenarbeit bei allen gemeinsamen Forschungsaktivitäten.

Für ein angenehmes Arbeitsklima und die Unterstützung bei organisatorischen Angelegenheiten danke ich meinen lieben Kollegen und Mitarbeitern des Lehrstuhls für Elektronische Bauelemente.

Weiter bedanke ich mich bei Danila Daskal, B.Sc. Jens Knippschild, B.Sc. André Obst, M.Sc. Andreas Polyvka und B.Sc. Eugen Shkura, die durch ihre Mithilfe bzw. ihre Abschlussarbeiten maßgeblich zum Entstehen dieser Arbeit beitrugen.

---

Einen großen Anteil hat insbesondere Dipl.-Ing. Karsten Brennecke, der im technischen Bereich der wichtigste Ansprechpartner für mich war und bei der Umsetzung der hier genutzten Apparaturen einen wichtigen Beitrag zu deren Entstehung leistete. Für die Unterstützung bei organisatorischen Angelegenheiten, aber eben insbesondere auch für die gute Zusammenarbeit danke ich Frau Kordula Kraus.

Auch danke ich Herrn Herbert Hoyer, der mich menschlich wie fachlich und so letzten Endes bezüglich meiner eingeschlagenen Laufbahn nachhaltig geprägt hat.

Ohne den familiären Rückhalt wäre die Umsetzung dieser Arbeit ebenfalls nicht möglich gewesen. Daher danke ich herzlich meinen Eltern Gerda und Peter, meiner Schwester Anja und ihrem Mann Ralf, sowie meiner lieben Frau Mandy für ihr Verständnis und ihre kompromisslose Unterstützung. Meiner Tochter Hanna danke ich dafür, dass sie mich täglich die Welt auf eine längst vergessene Weise neu entdecken lässt.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Liste der Abkürzungen, Symbole und Konstanten</b>	<b>IX</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Physikalische und verfahrenstechnische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Physikalische Grundlagen . . . . .	5
2.1.1 Sensorprinzipien zum Nachweis kleinster Stoffmengen . . . . .	5
2.1.2 Mechanismen der Photolumineszenz (PL) . . . . .	8
2.1.3 Fluoreszenzauslöschung aufgrund intermolekularer Wechselwirkung . . . . .	10
2.2 Verfahrenstechnische Grundlagen . . . . .	12
2.2.1 Molekulare Monolagen als Basis hochempfindlicher Fluoreszenzsensoren . . . . .	12
2.2.2 Das Verfahren der Atomlagenabscheidung (ALD) . . . . .	13
2.2.3 Erweiterung der ALD zur Moleküllagenabscheidung (MLD) . . . . .	14
<b>3 Reaktor zur Moleküllagenabscheidung (MLD)</b>	<b>17</b>
3.1 Konzeptionierung eines MLD-Reaktors . . . . .	17
3.1.1 Schematische Beschreibung des Reaktoraufbaus . . . . .	17
3.1.2 Strömungsmechanische und thermodynamische Betrachtungen	18
3.2 Validierung der Reaktorfunktionalität durch anorganische Schichten . . . . .	22
3.2.1 Herstellung von Aluminiumoxidschichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mittels ALD	22
3.2.2 Herstellung von leitfähigen Zinkoxidschichten (ZnO) mittels ALD . . . . .	27
3.3 Validierung der Moleküllagenabscheidung dünner organischer Schichten	29
3.3.1 Silan-Haftvermittler zur Oberflächenfunktionalisierung . . . . .	29
3.3.2 Kontrolle der Oberflächenfunktionalisierung . . . . .	30

---

3.4	Zusammenfassung . . . . .	35
<b>4</b>	<b>MLD-basierte Abscheidung von Metallchinolinen</b>	<b>37</b>
4.1	Alq <sub>3</sub> als funktionale metallorganische Schicht . . . . .	37
4.2	Konzepte zur MLD-basierten Abscheidung von Alq <sub>3</sub> . . . . .	38
4.2.1	Bisherige Arbeiten zur Synthese von Alq <sub>3</sub> . . . . .	38
4.2.2	Energetische Betrachtung der Reaktion zwischen primären Aminen und Trimethylaluminium . . . . .	39
4.2.3	Chemische Synthese zur MLD-basierten Abscheidung von Alq <sub>3</sub>	41
4.3	In-situ Wachstumszunahme, Sterik und Selbstlimitierung des Alq <sub>3</sub> -MLD-Prozesses . . . . .	42
4.4	Nachweis der erfolgreichen Alq <sub>3</sub> -Abscheidung durch PL-Untersuchung	44
4.5	Untersuchung der abgeschiedenen Alq <sub>3</sub> -Schichten in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur . . . . .	46
4.5.1	Spektral- sowie zeitaufgelöste Photolumineszenz . . . . .	46
4.5.2	Mikroskopische PL-Analysen der Konformität . . . . .	48
4.5.3	Mikroskopische morphologische und topographische Charakterisierung . . . . .	49
4.5.4	Quenching durch leitenden Substratuntergrund . . . . .	51
4.6	Ermittlung der Alq <sub>3</sub> -Schichtdicke . . . . .	53
4.6.1	Schichtdickenabschätzung auf Basis der PL-Intensität . . . . .	53
4.6.2	Schichtdickenbestimmung durch Absorptionsmessung . . . . .	55
4.7	Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen der Alq <sub>3</sub> -Schichten . . . . .	57
4.8	Analyse des Abscheideprozesses durch Auslassen einzelner Prozessschritte . . . . .	59
4.9	Beschichtung poröser großflächiger Strukturen im Hinblick auf sensorische Applikationen . . . . .	61
4.10	Alternative Metallchinoline durch Austausch des Zentralatoms . . . . .	64
4.11	Alq <sub>3</sub> und Znq <sub>2</sub> zur Detektion verschiedener Analyten . . . . .	68
4.11.1	Detektierbarkeit von Lösungsmitteln . . . . .	68
4.11.2	Bewertung der Detektierbarkeit von Lösungsmitteln . . . . .	73
4.11.3	Detektierbarkeit von TNT . . . . .	74

4.12	MLD-basierte Abscheidung kovalent-gebundener Fluorophor-Systeme	76
4.12.1	Konzepte zur MLD-basierten Abscheidung kovalent gebundener Fluorophore . . . . .	76
4.12.2	In-situ Wachstumszunahme, Sterik und Selbstlimitierung der Abscheidung . . . . .	79
4.12.3	Wachstum und PL-Charakterisierung der angestrebten Schichtsysteme . . . . .	84
4.13	Zusammenfassung . . . . .	87
<b>5</b>	<b>Mikroporöse Polymernetzwerke zur Sprengstoffdetektion</b>	<b>89</b>
5.1	Anodische Oxidation zur Herstellung Carbazol-basierter Polymere . .	90
5.2	Charakterisierung der hier genutzten Schichten . . . . .	92
5.3	Detektion von Nitroaromaten . . . . .	93
5.3.1	Untersuchung der PL unter variierender Konzentration von Nitrobenzol . . . . .	96
5.3.2	Quenching durch 24DNT und TNT . . . . .	98
5.4	Zusammenfassung . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>103</b>
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>107</b>
7.1	Aufbau zur PL Messung unter kontrollierter Exposition . . . . .	107
7.2	Nachweis der Amin-Funktionalisierung durch Fluoreszenz-Marker . .	109
7.3	Konforme Amino-Funktionalisierung unter großem Aspektverhältnis . .	110
7.4	PL von Znq <sub>2</sub> in Abhängigkeit der vorliegenden Form . . . . .	111
7.5	Alternative Metall-Chelate durch Modifikation der Liganden . . . . .	113
7.6	Vergleich des Quenchings für PSpCz und SpCz durch NB . . . . .	115





# Liste der Abkürzungen, Symbole und Konstanten

## Allgemeine Abkürzungen

AFM	Rasterkraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy)
ALD	Atomlagenabscheidung (Atomic Layer Deposition)
CRDS	„Cavity ring down“-Spektroskopie
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (Chemical Vapor Deposition)
GPC	Wachstum pro Zyklus (Growth Per Cycle)
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
IMS	Ionenmobilitätsspektrometrie
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
MLD	Moleküllagenabscheidung (Molecular Layer Deposition)
MS	Massenspektrometrie
PL	Photolumineszenz
QCM	Schwingquarzwaage (Quartz Crystal Microbalance)
REM	Rasterelektronenmikroskopie
SAM	Selbstorganisierende Monolage aus Lösung (Self Assembled Monolayer)
SAW	Surface Acoustic Wave
SERS	Oberflächen-sensitive Ramanspektroskopie (Surface Enhanced Raman Spectroscopy)
TRGS 900	Technische Regel für Gefahrstoffe 900
UV	Ultraviolett

### Chemische Formeln und Abkürzungen

13DNB	1,3-Dinitrobenzol
14DNB	1,4-Dinitrobenzol
24DNB	2,4-Dinitrobenzol
26DNB	2,6-Dinitrobenzol
8HQ	8-Hydroxychinolin
ACT	Aceton
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Aluminiumsulfat
AlCl <sub>3</sub>	Aluminiumchlorid
Alq <sub>3</sub>	Tris(8-hydroxychinolin)aluminium
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Aluminiumnitrat
Al[OCH-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Aluminiumtriisopropanolat
APTES	3-(Aminopropyl)triethoxysilan
Ar	Arylgruppe
BENZ	Benzol
CBP	4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl
Cuq <sub>2</sub>	Bis(8-hydroxychinolin)kupfer
DEZ	Diethylzink
EbiPhy	4-Ethynylbiphenyl
ENaphtha	1-Ethynylnaphthalin
ETH	Ethanol
Gaq <sub>3</sub>	Tris(8-hydroxychinolin)gallium
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
Inq <sub>3</sub>	Tris(8-hydroxychinolin)indium
IPA	Isopropanol
ITO	Indiumzinnoxid
N <sub>2</sub>	Stickstoff
NB	Nitrobenzol
NH <sub>2</sub>	Aminogruppe
O <sub>3</sub>	Ozon

---

OCDY	1,7-Octadiyne
ODA	4,4'-Diaminodiphenylether
OH	Hydroxylgruppe
PETN	1,3-Bis(nitryloxymethyl)-propan
PMDA	Pyromellitsäuredianhydrid
PSPcZ	Poly-2,2',7,7'-tetrakis(carbazol-9-yl)-9,9-spirobifluoren
RDX	Perhydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin
SiO <sub>2</sub>	Siliziumdioxid
SnCl <sub>4</sub>	Zinn(IV)chlorid
SnO <sub>2</sub>	Zinndioxid
Sn(NEt <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Tetrakis(diethylamino)zinn
Sn(NMe <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	Tetrakis(dimethylamino)zinn
SpCz	2,2',7,7'-Tetrakis(carbazol-9-yl)-9,9-spirobifluoren
TCTA	4,4',4''-Tris(N-carbazolyl)triphenylamin
TDEASn	Tetrakis(diethylamino)zinn
TDMASn	Tetrakis(dimethylamino)zinn
Tiq <sub>4</sub>	Tetra(8-hydroxychinolin)titanium
TMA	Trimethylaluminium
TNT	2,4,6-Trinitrotoluol
TOL	Toluol
ZnO	Zinkoxid
Znq <sub>2</sub>	Bis(8-hydroxychinolin)zink
ZrO <sub>2</sub>	Zirkoniumdioxid
Zrq <sub>4</sub>	Tetra(8-hydroxychinolin)zirkonium

### Symbole und Konstanten

$\alpha$	Absorptionskoeffizient (optisch)	1/m
BET	Effektive Oberfläche nach Brunauer, Emmett und Teller	m <sup>2</sup> /g
d	Durchmesser	m
E	Energie	eV
$E_{opt}$	Optische Bandlückenenergie	eV
$E_T(30)$	Lösungsmittel-Polarität nach Reichardt	[a.u.]
I	PL-Intensität während/nach Exposition	[a.u.]
$k_B$	Boltzmannkonstante	$1,38 \times 10^{-23}$ J/K
Kn	Knudsen-Zahl	[a.u.]
$\Lambda$	Mittlere freie Weglänge	m
M	Molare Masse	g/mol
p	Druck	bar
$\sigma$	Durchmesser des N <sub>2</sub> -Moleküls	$3,7 \times 10^{-10}$ m
T	Temperatur	°C
t	Zeit	min bzw. s

# 1 Einleitung

Die frühzeitige Erkennung von Sprengstoffen stellt ein nach wie vor wichtiges und bezüglich der Anwendung gleichzeitig breit gefächertes Feld dar. In vielen Ländern kommen beispielsweise auch heute noch Landminen zum Einsatz oder liegen als Altlasten vergangener Zeiten noch im Erdreich. Dort stellen sie, immer noch aktiv, eine immense Gefahr für die ansässige Bevölkerung dar. Abbildung 1.1 zeigt die jährliche weltweite Anzahl an direkten und indirekten Minenopfern von 1999 bis 2014.

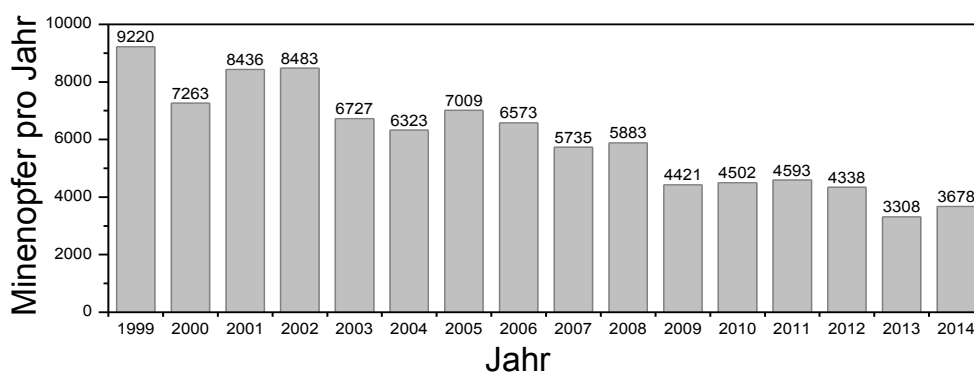


Abb. 1.1: Jährliche Anzahl an weltweiten direkten und indirekten Landminenopfern im Zeitraum von 1999 bis 2014. Veröffentlicht im Landmine Monitor 2015 der „International Campaign to Ban Landmines – Cluster Munition Coalition“ (ICBL-CMC).[1]

Bei Kenntnis der genauen Lage solcher Minenfelder können die betroffenen Bereiche zwar gemieden werden, diese bleiben allerdings infrastrukturell und wirtschaftlich unnutzbar. Der Räumung bzw. Befreiung solcher Regionen von Minen kommt zu recht eine hohe Priorität zu. Die Wiedernutzung eines geräumten Gebietes setzt die zuverlässige Detektion und Beseitigung aller Minen voraus, was hohe Ansprüche an die zum Einsatz kommende Sensorik stellt. Ein weiteres Anwendungsfeld umfasst die Verhinderung terroristischer Aktivitäten. Flughafen- und Grenzkontrollen stellen

ein wichtiges Mittel zur Früherkennung dar und leisten einen wichtigen Beitrag zur Erhöhung der Sicherheit.

Obgleich in dieser Arbeit überwiegend von technisch/künstlich hergestellten Sensoren gesprochen wird, bleibt zu erwähnen, dass aufgrund der hohen „technischen“ Anforderungen auch heute noch überwiegend speziell ausgebildete Tiere zum Einsatz kommen. Ihr Geruchssinn erlaubt ihnen die zuverlässige Erkennung kleinster Sprengstoffspuren in der Luft, wobei die Erkennung unmittelbar, also ohne nennenswerte zeitliche Verzögerung erfolgt. Aus diesen Gründen gilt z.B. der Hund immer noch als „Goldstandard“. Ein Hund als „lebender“ Sensor bringt aber auch einige Nachteile, insbesondere aus ökonomischer Sicht, mit sich. Hunde ermüden nach wenigen Minuten und benötigen entsprechend Ruhepausen. Jede Suche muss zur Aufrechterhaltung der Motivation mit einem Erfolg abschließen. Die lange Ausbildung der Hunde ist, ebenso wie der Unterhalt, aufwändig. Alternative Sensorkonzepte wie zum Beispiel die Massenspektrometrie existieren und werden bereits kommerziell eingesetzt, sind aber wenig portabel und anspruchsvoll in Bedienung und Wartung. Daher steht die Findung von alternativen Sensorkonzepten nach wie vor im Fokus der Forschung. Weitestgehend unabhängig vom Anwendungsfeld ergeben sich vielfältige Anforderungen, sowohl technischer als auch wirtschaftlicher Natur, denen die einsetzbaren Sensoren genügen müssen. Ein zuverlässiges Ansprechen, schnelle Reaktionszeiten auf einen positiven Befund sowie eine geringe Wahrscheinlichkeit der Fehlerkennung sind nur einige der technischen Aspekte. Ökonomisch von Bedeutung sind eine einfache Bedienbarkeit, geringe Kosten für die Anschaffung, Wartung und den Unterhalt. Größe, Gewicht und daraus folgend die Portabilität sind technisch bedingte Größen, die aber eher unter einem ökonomischen Gesichtspunkt betrachtet werden.

Ein Sensorkonzept, das im Hinblick auf die skizzierten Anforderungen zunehmend konkurrenzfähig wird, basiert auf dem Prinzip der Lumineszenzlöschung. Hierbei wird das sensorisch aktive Material zum Beispiel durch UV Licht angeregt und emittiert aufgrund intern ablaufender Prozesse im sichtbaren Wellenlängenbereich. Ausgenutzt wird nun, dass die Intensität des emittierten Lichts abnimmt, wenn ein geeigneter Analyt (z.B. Spuren von Sprengstoff) mit dem lumineszenten Material wechselwirkt. Die Intensitätsabnahmen des emittierten Lichts hängt unmittelbar von der

---

Konzentration des Analyten sowie von den Eigenschaften des Sensormaterials an sich ab. Je größer die Intensitätsabnahme bei einer wohldefinierten Konzentration des Analyten ausfällt, umso „empfindlicher“ ist der Sensor. In den letzten Jahren fanden daher viele Bemühungen statt, Sensoren mit höherer Empfindlichkeit zu entwickeln (Abschnitt 2.1), wobei insbesondere die Findung besonders stark wechselwirkender, sprich „effizienter“ Materialien im Vordergrund stand.

Die vorliegende Arbeit baut ebenfalls auf dem Konzept der Lumineszenzlöschung auf, allerdings mit dem Ziel, eine große sensorisch aktive Oberfläche für die Wechselwirkung mit dem Analyten zur Verfügung zu stellen. Neben der angesprochenen „Effizienz“ der Lumineszenzlöschung muss ebenfalls betrachtet werden, wieviel des vorhandenen sensorisch aktiven Materials überhaupt mit dem Analyten wechselwirken kann. Praktisch kann, je nach zugrunde liegendem Mechanismus, von wenigen Moleküllagen ausgegangen werden. Die Verwendung von dünnen Schichten ist daher ausreichend. Andererseits ist die zu erwartende Lumineszenz bei einer wenige Monolagen dünnen Schicht insgesamt sehr gering und dadurch dann in Folge auch die absolute Lumineszenzabschwächung durch einen vorhandenen Analyten. Ziel dieser Arbeit ist es, mit Hilfe des neuartigen Abscheideverfahrens der Moleküllagendeposition (MLD) poröse Strukturen und somit große effektive Oberflächen mit einzelnen Monolagen sensorisch aktiver Materialien zu beschichten. Im Resultat ergibt sich so eine einzelne Monolage, welche vollständig mit dem Analyten wechselwirken kann und dennoch aufgrund der großen Oberfläche eine starke Lumineszenz aufweist. Die zu erwartende Empfindlichkeit des Sensors sollte auf diesem Weg proportional zur Vergrößerung der Oberfläche skalieren und so eine deutliche Verbesserung der Nachweisbarkeitsgrenze mit sich bringen. Auf diese Art ergibt sich ein kostengünstiges Sensorsystem, welches das Potenzial hat, einfach in der Handhabung, sehr kompakt und dennoch sehr sensitiv zu sein. Zur Nutzung der Moleküllagendeposition ist eine spezielle Abscheideapparatur, in der eine gezielte sequenzielle Einbringung von Reaktanten (den so genannten Präkursoren) erfolgen kann, notwendig. Diese Apparatur wird im Rahmen der vorliegenden Arbeit konzipiert und aufgebaut. Darauf aufbauend werden verschiedene Fluorophore mit Hilfe der Apparatur aufgebracht und deren Eigenschaften bezüglich Fluoreszenz, aber auch Topographie so wie effektiver Schichtdicke diskutiert. Auf die Charakterisierung der Lumineszenz folgt die

Betrachtung der Wechselwirkung mit verschiedenen Analyten, wobei die eingangs erwähnten Nitroaromaten im Vordergrund stehen. Abschließend werden auf alternative Weise hergestellte (nicht MLD-basierte) poröse und gleichzeitig fluorophore Strukturen vergleichend zur Detektion von Nitroaromaten verwendet und auf ihre Tauglichkeit hin bewertet.



## **2 Physikalische und verfahrenstechnische Grundlagen**

In diesem Kapitel werden verschiedene Sensorprinzipien zur Detektion von Chemikalien vorgestellt. Um das in dieser Arbeit aufgegriffene Prinzip der Lumineszenzlöschung verstehen zu können, werden zunächst die physikalischen Hintergründe der Photolumineszenz (PL) sowie Mechanismen der Lumineszenzlöschung beschrieben. Das zur Herstellung der Sensorschichten verwendete Verfahren der Moleküllagenabscheidung (MLD), welches eine neue innovative Weiterentwicklung der Atomlagenabscheidung (ALD) darstellt, wird ebenfalls eingeführt und im Hinblick auf sensorische Applikationen diskutiert.

### **2.1 Physikalische Grundlagen**

#### **2.1.1 Sensorprinzipien zum Nachweis kleinster Stoffmengen**

Zur Auswahl potentiell geeigneter Sensorkonzepte sind zunächst klare Kriterien zur „Güte“ und somit indirekt zur „Einsetzbarkeit“ zu definieren, nach welchen sich die Sensorkonzepte objektiv vergleichend bewerten lassen. Einen guten Überblick über relevante Kriterien gibt hierbei die Arbeit von Senesac et al., in der eine Zusammenstellung der Kriterien aus technischer Sicht erfolgt.[2] Neben der technischen Betrachtungsweise ergeben sich, wie einleitend beschrieben, auch praktische/wirtschaftliche Gesichtspunkte, aus denen sich weitere ergänzende Kriterien ableiten lassen. In diesem Abschnitt sollen allerdings insbesondere die technischen Aspekte betrachtet werden. Ohne Berücksichtigung der konkret zum Einsatz kommenden Technologie kann eine Bewertung von Sensoren zunächst aufgrund dreier

Kriterien erfolgen: der Sensitivität, der Selektivität sowie der Ansprechzeit des jeweiligen Sensors. Die Sensitivität ist ein Maß dafür, wie „empfindlich“ der Sensor auf das Vorhandensein einer wohldefinierten Stoffmenge des zu detektierenden Stoffes reagiert. Hiervon unmittelbar abhängig ist die Detektionsschwelle des Sensors. Sie ergibt sich aus der Stoffmenge, die soeben noch eindeutig und reproduzierbar erkannt werden kann.

Messtechnisch betrachtet fließen hier die Gesamtverstärkung, aber auch das erzielte Signal-zu-Rausch-Verhältnis ein. Die Selektivität bringt zum Ausdruck, wie spezifisch die Erkennung einer definierten Spezies oder auch einer definierten Stoffgruppe im Vergleich zu anderen Stoffen erfolgt. Systemtechnisch lässt sich diese Größe als eine Art „Querempfindlichkeit“ auffassen. Die Ansprechzeit bestimmt, wie schnell der Sensor auf ein Vorhandensein des zu detektierenden Stoffes reagiert. Diese Größe ist allerdings typischerweise von der Stoffkonzentration abhängig. Schließlich spielen auch äußere Einflüsse, wie die Temperatur, eine Rolle.

Unabhängig von den Bewertungskriterien lassen sich die unterschiedlichen sensorischen Konzepte nach ihrem Einsatzbereich unterteilen: einige Sensoren detektieren hierbei Spuren des jeweiligen Analyten als Feststoff, wobei ein direkter Kontakt zwischen Sensor und Analyt erforderlich ist; andere Sensoren weisen in Flüssigkeit gelöste Substanzen nach; ein Großteil aller Sensoren basiert auf der Tatsache, dass auch ein bei Raumtemperatur als Feststoff oder Flüssigkeit vorliegender Analyt einen von Null verschiedenen Dampfdruck aufweist. Folglich ist der Analyt auch in einer gewissen Konzentration in der umgebenden Atmosphäre gelöst. Der Nachweis findet dabei über diese Spuren statt; auch kontaktlose Verfahren, welche zum Beispiel durch einen Laser die jeweilige Substanz anregen und Emissionscharakteristika auswerten, wurden berichtet.[3] Bildgebende Verfahren auf Basis von Röntgen- oder auch THz-Strahlung sind ebenfalls verbreitet.[4] Ein Überblick über die zur Zeit zur Anwendung kommenden sensorischen Konzepte ist durch die Arbeiten von Bielecki et al., Caygill et al. und Singh et al. gegeben.[5–7]

## 2.1 Physikalische Grundlagen

---

Da der Fokus dieser Arbeit auf dem Nachweis kleinster Stoffmengen in der Gasphase liegt, werden auch nur für eine solche Detektion geeignete Konzepte im Folgenden betrachtet. Die Tabelle 2.1 stellt zusammenfassend die entsprechenden unterschiedlichen Sensorkonzepte dar.

Tab. 2.1: Unterschiedliche Sensorkonzepte zum Nachweis kleinster Stoffmengen/Spuren in Gasen. Die Liste bezieht sich auf Explosivstoffe und verwandte Substanzen, welche Nitrogruppen beinhalten: Nitrobenzol (NB); 1,3-Dinitrobenzol (13DNB); 1,4-Dinitrobenzol (14DNB); 2,4-Dinitrotoluol (24DNT); 2,6-Dinitrotoluol (26DNT); 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT); Perhydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazin (RDX); 1,3-Bis(nitryloxy)-2,2-bis(nitryloxymethyl)-propan (PETN)

Physikalisches Prinzip	Analyt	Detektionsschwelle	
Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS)	TNT, RDX, PETN	50 pg - 1000 pg	[8]
Massenspektrometrie (MS)	RDX	500 fg	[9]
„Cavity ring down“-Spektroskopie (CRDS)	TNT	75 ppt	[10]
Gas-Chromatographie	24DNT, 26DNT	0,14 ppb, 0,14 ppb	[11]
Ramanspektroskopie (SERS)	24DNT	5 ppb	[12]
„Surface Acoustic Wave“ (SAW)	TNT, 24DNT, 26DNT, 13DNB, 14DNB	4,9 ppb - 129 ppb	[13]
Cantilever	TNT	100 ppt	[14]
Schwingquarz (QCM)	DNT, 24DNT	120 ppb, 1,3 ppm	[15]
Chemisch/Reaktionsbasiert (Farbwechsel)	TNT, 24DNT, 13DNB, 4NT, NB	0,1 ppb, 1,3 ppb, 7 ppb, 1,3 ppm, 1,9 ppm	[16]
Chemilumineszenz Detektor	RDX, TNT	2 ppb, 34 ppb	[17]
Lumineszenzlöschung	TNT	5 ppb	[18]
Lumineszenzlöschung (Kontakt/Wasser)	TNT	4 ppb	[19]
Oberflächenplasmonenresonanz	TNT	1,25 ppq	[20]

Bezüglich der hier betrachteten Nitro-basierten Sprengstoffe und Sprengstoff-verwandten Chemikalien liegen je nach Molekülgröße aufgrund der sehr geringen Dampfdrücke stets nur sehr geringe Stoffkonzentrationen vor.[21–23] Aus dieser Tatsache

ergeben sich besonders hohe Anforderungen an die Sensitivität des anzuwendenden Sensorkonzepts.

Für die Selektivität steht hier die Forderung im Raum, dass idealerweise nur Nitrogruppen-beinhalten Moleküle eine Änderung des Sensor-Ausgangssignals hervorrufen. Ein Sensorkonzept, welches prinzipiell der Erfüllung der Anforderungen entsprechen kann, basiert auf dem physikalischen Effekt der Lumineszenzlöschung (Unterabschnitt 2.1.3). Sensoren auf Basis dieses Konzepts wurden bereits vielfältig untersucht.[24–28] Diese Arbeit zeigt unter Verwendung des neuartigen Abscheidungsverfahrens der MLD eine grundsätzliche Möglichkeit auf, die Sensitivität solcher Sensoren signifikant zu steigern.

### 2.1.2 Mechanismen der Photolumineszenz (PL)

Die Photolumineszenz ist ein altbekanntes Phänomen, für dessen Auftreten ein Molekül durch Wechselwirkung mit einer elektromagnetischen Welle zunächst in einen angeregten Zustand versetzt wird (Abbildung 2.1).[29, 30]

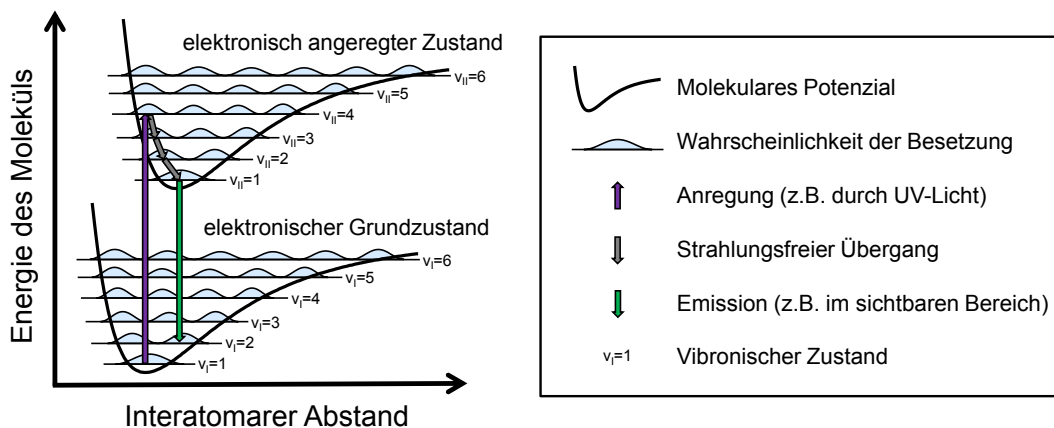


Abb. 2.1: Franck-Condon-Darstellung der energetischen Übergänge innerhalb eines lumineszenten Moleküls: Bei Anregung wird das betrachtete Molekül vom elektronischen Grundzustand (HOMO) in einen elektronisch (LUMO) und vibronisch angeregten Zustand versetzt.

Nach einer ausschließlich statistisch bestimmaren Zeit kehrt das Molekül von diesem angeregten Zustand erneut in den Energie-ärmeren Grundzustand zurück. Dieser Vorgang erfolgt unter Emission von elektromagnetischer Strahlung. Im Regel-

fall kann eine spektrale Verschiebung zwischen Absorption und Emission beobachtet werden. Die Ursache ist ebenfalls in der Abbildung 2.1 dargestellt. Die dort gezeigten energetischen Zustände ergeben sich aus den für das jeweilige Molekül erlaubten Orbitalen, welche durch Elektronen besetzt werden können (elektronische Zustände). Unter quantenmechanischer Einbeziehung der Atomrumpfschwingungen (Vibrationszustände) fächern diese weiter auf (vibronische Zustände). Bezüglich der elektronischen Zustände sind generell zwei von besonderem Interesse: das höchstenergetischste, im Grundzustand noch besetzte Niveau (engl.: **Highest Occupied Molecular Orbital**  $\hat{=}$  **HOMO**), sowie das niederenergetischste, im Grundzustand noch unbesetzte Niveau (engl.: **Lowest Unoccupied Molecular Orbital**  $\hat{=}$  **LUMO**). Durch Absorption von Licht mit geeigneter Wellenlänge kann ein Elektron aus diesem Grundzustand (HOMO) in einen angeregten Zustand (LUMO) wechseln. Die Anregung erfolgt dabei allerdings typischerweise sowohl elektronisch, als auch vibronisch, wie in Abbildung 2.1 dargestellt. Nach erfolgter Anregung kehrt das Molekül zunächst in den Vibrations-Grundzustand zurück. Die hierbei verlorene Energie wird in der Regel strahlungslos in Form von Wärme umgesetzt. Bei anschließender Rückkehr in den elektronischen Grundzustand steht nun für diesen Übergang weniger Energie, als für die Anregung aufgewendet zur Verfügung. Das emittierte Licht ist also längerwellig. Die hieraus folgende spektrale Verschiebung zwischen Absorption und Emission wird als Stokes-Verschiebung oder auch als Stokes-Shift bezeichnet. Grundsätzlich ist das Emissionsspektrum dabei für das jeweilige Molekül charakteristisch und kann zum Nachweis des Moleküls genutzt werden.

Neben dem Spektrum ergibt sich für das jeweilige Molekül auch eine charakteristische Zerfallszeit, welche statistisch zwischen Absorption und Emission vergeht. Betrachtungen hierzu erfolgen ebenfalls in Kapitel 4, da auch die Lebensdauer der PL für das jeweilige Material charakteristisch ist. Als Grund für die unterschiedliche Verweilzeit im angeregten Zustand ist die Übergangswahrscheinlichkeit in den Grundzustand anzuführen. Diese hängt unter anderem von der Spinkonfiguration des Moleküls ab und lässt eine Unterscheidung in Fluoreszenz und Phosphoreszenz zu.

### 2.1.3 Fluoreszenzauslöschung aufgrund intermolekularer Wechselwirkung

Wechselwirkt ein photolumineszentes Molekül (Fluorophor) mit seiner unmittelbaren Umgebung, kann die Emission von Licht ausbleiben oder sich signifikant abschwächen. Man spricht dann von einer Lumineszenzlöschung oder von „Quenching“. Als Ursache kommen mehrere Mechanismen in Frage (Abbildung 2.2):

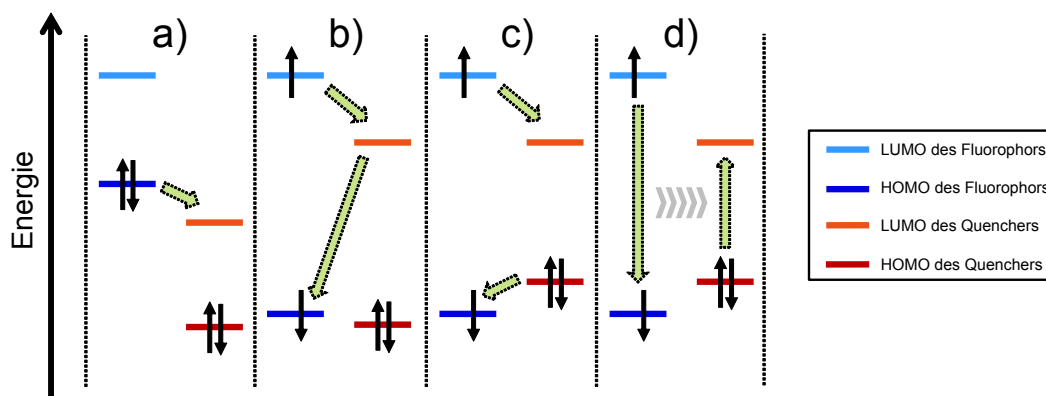


Abb. 2.2: Verschiedene Energietransfermechanismen zwischen Fluorophor und Analyt: a) statisches Quenching, durch Komplexbildung zwischen Fluorophor und Analyt; b) dynamisches Quenching. Ein Elektron des angeregten Fluorophors rekombiniert nichtstrahlend mit Zwischenschritt über das LUMO des Analyten; c) dynamisches Quenching durch Dexter-Transfer, einem zweifachen Elektronentransfer; d) dynamisches Quenching durch Förstertransfer, einem Resonanz-Energietransfer über Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

Vom statischen Quenching spricht man, wenn Fluorophor und Analyt aufgrund der energetischen Lage ihrer Orbitale im nichtangeregten Zustand ein Elektron austauschen und einen neuen Molekülkomplex bilden (Abbildung 2.2a)). Der entstandene Komplex weist typischerweise eine schwächere oder spektral anders verteilte PL auf. Der Begriff des „statischen“ Quenchings kommt dadurch zustande, dass die Komplexbildung im Regelfall mit einem dauerhaften Elektronenaustausch schon im Grundzustand beider Moleküle verbunden ist. So gesehen wirkt der Analyt nur einmalig, aber permanent auf den Fluorophor ein. Im Gegensatz dazu bezeichnet dynamisches Quenching einen Vorgang, der nach jeder Anregung des Fluorophors erneut stattfindet. Bei genauerer Betrachtung kommen hierfür allerdings mehrere Prozesse

in Betracht. Liegt das LUMO des Analyten energetisch zwischen HOMO und LUMO des Fluorophors (Abbildung 2.2b)), kann das angeregte Elektron zunächst auf das LUMO des Analyten wechseln und von dort aus zurück zum HOMO des Fluorophors. Das dabei gegebenenfalls emittierte Licht ist längerwellig als durch direkte Rekombination emittiertes Licht. Als weitere Quenchingmechanismen kommen der sogenannte Dexter-Transfer (Abbildung 2.2c)) und der Förster-Transfer (Abbildung 2.2d)) in Betracht. Da sie in der vorliegenden Arbeit allenfalls eine untergeordnete Rolle spielen, wird hier nicht weiter darauf eingegangen.

Eine grundsätzliche Voraussetzung zum Stattfinden von fluoreszenzlöschenden Transfermechanismen ist, dass diese exotherm ablaufen oder allenfalls eine geringe Aktivierungsenergie ( $< k_B \cdot T$ ) benötigen. Grundsätzlich gilt, je größer die durch einen Elektronentransfer im System hervorgerufene Energiedifferenz, desto größer die Wahrscheinlichkeit für den Transfer. Die hier nicht weiter ausgeführte Marcus-Theorie liefert hierzu unter bestimmten Voraussetzungen quantitative Aussagen.[29] Der Energieerhaltung wird in den Prozessen dadurch Rechnung getragen, dass sich die Differenzenergie stahlungsfrei in Form von Wärme manifestiert. Für den in Abbildung 2.2b) dargestellten Quenchingprozess auf Basis eines Elektrontransfers ergibt sich beispielsweise die Forderung, dass das LUMO des Fluorophors energetisch über dem LUMO des Analyten liegt. Hieraus lässt sich unmittelbar eine Verknüpfung zu der in Abschnitt 2.1 angesprochenen sensorischen Kenngröße der Selektivität erkennen: nur solche Analyten können quenchend mit dem Fluorophor nach Abbildung 2.2 wechselwirken, die die hier angeführte Bedingung erfüllen. Genauere Betrachtungen finden in den entsprechenden experimentellen Kapiteln statt.

Da die Luminezenzlöschung erst durch Anwesenheit bestimmter Moleküle (Analyten) auftritt, lässt sie sich zur Detektion dieser Moleküle verwenden. Die Reichweite der Wechselwirkung hängt dabei vom zugrundeliegenden Mechanismus des Quenchings ab. Es muss daher sichergestellt sein, dass die maximale Reichweite einer Wechselwirkung zwischen Fluorophor und Analyt für alle zur Sensorik beitragenden Fluorophor-Moleküle unterschritten wird. Dies gestaltet sich in der Praxis oft schwierig, da typische Wirkungsabstände (ohne Berücksichtigung von Diffusionsprozessen) in Bereich von wenigen Ångström bis zu einigen Nanometern liegen.[29] Dieser Umstand wird im folgenden Abschnitt aufgegriffen.

## 2.2 Verfahrenstechnische Grundlagen

### 2.2.1 Molekulare Monolagen als Basis hochsensitiver Fluoreszenzsensoren

Wie in Abschnitt 2.1.3 beschrieben, ergibt sich zur Detektion eines Analyten die Bedingung, dass er mit den fluoreszenten Molekülen in Wechselwirkung treten kann. Betrachtet wird hierbei zunächst eine idealisiert glatte und geschlossene sensorisch aktive Oberfläche. Trägt der Sensor eine beispielsweise 1000 Moleküllagen dicke Schicht des Fluorophors, ist ein zunächst starkes PL-Signal zu erwarten. Die Signalabnahme durch plötzliche Anwesenheit des Analyten wird prozentual auf die gesamte PL bezogen gering ausfallen, da der Analyt nur an die oberste Schicht des Fluorophors herankommt und so nur mit wenigen Monolagen des Fluorophors interagieren kann. Trägt ein Sensor nur eine Monolage des Fluorophors, ist diese dem Analyten komplett zugänglich. Allerdings fällt das grundsätzlich zu erwartende PL-Signal schon vor der Wechselwirkung mit dem Analyten entsprechend schwach aus. Die Lösung besteht nun darin, eine poröse Struktur mit einer entsprechend großen Volumenoberfläche zum Einsatz zu bringen. Ist es möglich, diese Oberfläche mit einer Monolage des Fluorophors zu beschichten, ergibt sich über die große Oberfläche vor der Wechselwirkung mit dem Analyten ein starkes PL-Signal. Alle Fluorophore sind hier nun dem Analyten über die Poren des porösen Substrats voll zugänglich. Je nach prinzipieller Stärke der Wechselwirkung ist durch Anwesenheit des Analyten theoretisch eine 100%-ige Lumineszenzlöschung möglich. Die zu erwartende absolute PL-Änderung ist entsprechend groß und stellt somit eine signifikante Sensitivitätssteigerung gegenüber einem planar beschichteten Sensor in Aussicht. Die Realisierung einer homogen dünnen sensorisch aktiven Schicht auf einer porösen Struktur stellt allerdings hohe Anforderungen an den Abscheideprozess. Physikalische Abscheideverfahren, wie das thermische Verdampfen, sind aufgrund der dabei auftretenden Abschattung ungeeignet. Nasschemische Prozessierungen zum Beispiel durch die Technik der **Self Assembled Monolayer** ( $\cong$  **SAM**) stoßen an ihre Grenzen, da ein Eindringen der gelösten Präkursoren in die Poren sowie ein Herausdiffundieren der Überreste lange dauert und nur bedingt vollständig möglich ist.



In dieser Arbeit wird daher ein Verfahren untersucht, welches einerseits eine Abscheidung aus der Gasphase darstellt, wodurch Diffusionsprozesse bei Verwendung von porösen Strukturen gegenüber der Prozessierung aus Flüssigphase erleichtert werden; andererseits auf chemisch selbstlimitierenden Oberflächenreaktionen aufbaut, um so die kontrollierte konforme Abscheidung auf porösen/komplexen Oberflächen sicherzustellen. Die Grundlagen werden in den folgenden Abschnitten erläutert.

### 2.2.2 Das Verfahren der Atomlagenabscheidung (ALD)

Die Atomlagenabscheidung (ALD) basiert auf der Verwendung reaktiver Chemikalien (Präkursoren), welche über die Gasphase mit den funktionalen Gruppen einer wohl definierten Substratoberfläche kovalent reagieren, nicht aber mit sich selbst. Durch ausreichend lange Exposition wird so die ursprüngliche Substratoberfläche mit einer einzelnen Monolage des Präkursors vollständig und dicht belegt (Abbildung 2.3).

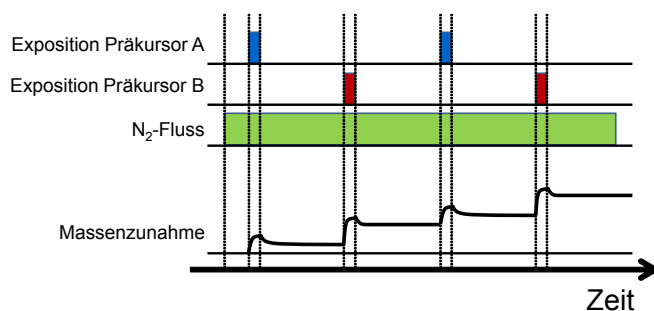


Abb. 2.3: Schematische Darstellung des zeitlich sequentiellen ALD-Prozesses.

Aufgrund der so erzielten Selbstlimitierung im Wachstum spielt eine Überdosierung des Präkursors technisch keine Rolle und auch Schattenräume werden konform belegt. Nach ausreichend langer Dosierung wird der überschüssige Präkursor vom Substrat entfernt und ein zweiter, komplementärer Präkursor ans Substrat herangebracht. Auch dieser reagiert nun ausschließlich mit dem vorher angebondenen Präkursor ein, bereitet die Oberfläche zudem erneut chemisch für die Exposition eines dritten, oder wieder des ersten Präkursors vor. Wird mit dem ersten Präkursor

fortgefahren, beginnt der Zyklus von vorn. Auf diese Art und Weise lassen sich über viele Zyklen hinweg sehr konforme und gleichzeitig dichte Schichten abscheiden. Die Abscheidung erfolgt, je nach Anwendung und in Abhängigkeit der verwendeten Präkursoren, bei einer bestimmten Temperatur. Für diese Temperatur müssen mehrere Gegebenheiten sichergestellt sein: die verwendeten Präkursoren dürfen sich nicht thermisch zersetzen; die Oberflächenreaktionen müssen im Hinblick auf die Prozessdauer in einer vertretbar kurzen Zeit ablaufen; der Dampfdruck der Präkursoren muss genügen, um diese in ausreichender Dosierung in der Gasphase ans Substrat heranbringen zu können; die überschüssigen, noch physisorbierten Präkursorreste müssen sich in einer ebenfalls vertretbaren Zeit aus dem Prozessraum entfernen lassen; die Präkursoren dürfen nicht mit sich selbst reagieren. Alle hier aufgezählten Anforderungen sind ausnahmslos temperaturabhängig, und so ergibt sich in der Regel ein Temperaturfenster, in dem die Prozesse ablaufen können. Dieses Temperaturfenster kann allerdings sehr klein sein oder sogar ggf. nicht existieren. Freiheitsgrade zur Beeinflussung des Temperaturfensters ergeben sich durch die Wahl/Synthese geeigneter Präkursoren. So kann zum Beispiel Einfluss auf die Reaktivität sowie auf den Dampfdruck genommen werden. Allerdings sind die Möglichkeiten (insbesondere im Hinblick auf den Dampfdruck) auf eher kleine Präkursor-Moleküle beschränkt. Die ALD wird bislang überwiegend zur Abscheidung von Metalloxiden oder neuerdings auch zur Aufbringung von Metallen genutzt.[31–41] Zwei Beispiele ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) werden im Kapitel 3 zur Validierung des in dieser Arbeit entstandenen Reaktors diskutiert.

### 2.2.3 Erweiterung der ALD zur Moleküllagenabscheidung (MLD)

Das Verfahren der ALD ist weitestgehend auf die Abscheidung einfacher, meist anorganischer Schichten beschränkt (Metalloxide, Metalle), welche typischerweise über viele Zyklen hinweg mehrere Nanometer dicke Schichten ergeben. Der Ansatz der Moleküllagenabscheidung ist, das Verfahren der ALD mit all seinen Vorteilen (konforme Abscheidung auch in Schattenräumen und auf komplexen Oberflächen, sowie gute Kontrolle über die Schichtdicke) auf die Abscheidung größerer (organischer) Moleküle zu übertragen. Anschaulich fasst man dabei den MLD-Präkursor als eine Komposition aus einem zu deponierenden Molekülfragment und chemischen

Linkergruppen auf (Abbildung 2.4). Das Molekülfragment soll hierbei strukturell unverändert bleiben, während der Linker der chemischen Anbindung an der Oberfläche dient bzw. eine neue Andockstelle für den nächsten aufzubringenden Präkursor bereitstellt. Die so deponierten Molekülfragmente können jeweils für sich einer Funktion nachkommen, untereinander Wechselwirken, oder aber auch erst in Summe über mehrere Depositionsschritte hinweg den erwünschten Molekülkomplex bilden.

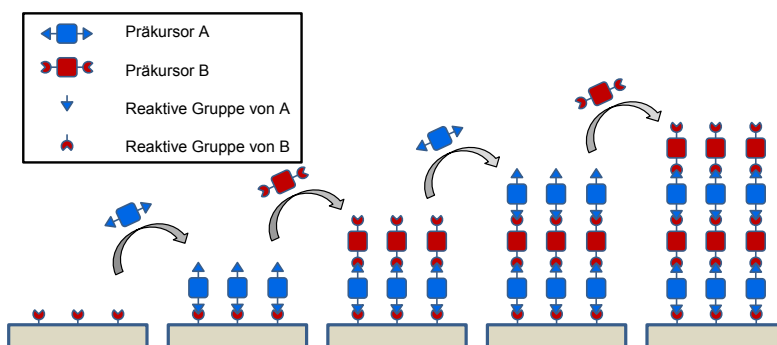


Abb. 2.4: Schematische Darstellung zur schrittweisen Deposition von Molekülfragmenten: eine definiert terminierte Substratoberfläche reagiert in einem ersten Depositionsschritt mit dem herangebrachten Präkursor A ab. Die so funktionalisierte Oberfläche trägt nun, kovalent angebunden, den Präkursorrest von Präkursor A und stellt darüber hinaus ihrerseits eine definiert terminierte Oberfläche dar. An dieser kann in einem nächsten Schritt, aufgrund der komplementären Reaktiven Gruppen, Präkursor B bei dessen Exposition andocken. Auf diese Weise lassen sich funktionale Schichten Schritt für Schritt aufbauen.

Während sich die ALD bereits vielfältig in der Industrie etablieren konnte, steht die MLD bislang fast ausschließlich im Fokus aktueller Forschung. Berichtet wurde bereits die MLD-basierte zyklische Abscheidungen von Polymeren durch Pyromellitsäuredianhydrid (PMDA) und 4,4'-Diaminodiphenylether (ODA). [42] Die gleichen und weitere Präkursoren wurden in einer weiteren Untersuchung von Putkonen et al. zu einer verallgemeinerten Abscheidung von Iminen herangezogen.[43] Die Polymerisation fand dabei durch die Reaktion einer Karbonsäurechloridgruppe mit einer Aminogruppe statt. Fast gleichzeitig veröffentlichten Adamczyk et al. die via MLD durchgeführte Synthese von Poly(p-phenylenterephthalamid), welches unter dem Handelsnamen Kevlar bekannt ist.[44] Verwendung fanden hier analog zur großindustriellen Herstellung die Edukte Terephthaloyldichlorid und Paraphenylendiamin als Präkursoren. Dies sind einige Beispiele, die den Unterschied zu

den konventionellen Metalloxid-ALD-Prozessen verdeutlichen. Die Grenze zwischen ALD und MLD ist allerdings fließend und so sind hier beispielsweise die Abscheidungen von hybriden Metall-Alkanen, wie „Alucone“ und „Zincone“ zu erwähnen.[45–47] Insbesondere für MLD-prozessierte Hybridschichten, welche ein Nanokomposit aus „Zincone“ und Zinkoxid darstellen, konnte eine deutlich gesteigerte spezifische Leitfähigkeit im direkten Vergleich zu Zinkoxid gezeigt werden.[46] Mittels MLD erzeugtes Zincone kommt daher als Ladungstransportschicht in großflächigen Dünnschichtbauelementen wie beispielsweise organischen Solarzellen in Frage. Insgesamt beschränken sich bisherige Berichte zur MLD allerdings auf überwiegend passive Materialien, also Materialien, welche keine (opto-)elektronische Funktionalität haben. Im Unterschied dazu wird in dieser Arbeit die Erzeugung einer optoelektronisch aktiven Schicht zur Nutzung als photolumineszentes Sensormaterial untersucht.

## 3 Reaktor zur Moleküllagenabscheidung (MLD)

Zur Prozessierung MLD-basierter Schichten bestand zunächst die Notwendigkeit, einen geeigneten MLD-Reaktor zu realisieren. Dieses Kapitel umfasst die Umsetzung, so wie auch eine Überprüfung seiner korrekten Funktion im Hinblick auf seine Eignung für spätere MLD-Abscheidungen.

### 3.1 Konzeptionierung eines MLD-Reaktors

In diesem Abschnitt werden zunächst die für den Entwurf und Bau notwendigen Anlagen-technischen Grundlagen beschrieben. Diese betreffen den prinzipiellen Aufbau, beziehen aber auch strömungsmechanische und thermodynamische Überlegungen mit ein.

#### 3.1.1 Schematische Beschreibung des Reaktoraufbaus

Abbildung 3.1 zeigt den konzeptionellen Aufbau der MLD-Apparatur. Die Reaktor-kammer mit dem zu beschichtenden Substrat ist mit einer Gaszuführung und einer Gasabsaugung verbunden. Die Zuführung stellt über einen kontinuierlichen Fluss von Stickstoff ( $N_2$ ) das notwendige inerte Ambiente sicher. Mit Hilfe der Absaugung wird hier ein kontinuierliches Überströmen des Substrats sowie ein Spülen des gesamten Kammervolumens realisiert. Außerdem lässt sich über das Zusammenspiel von Spülgasflussmenge und Absaugung sowohl der Prozessdruck als auch die Spülzeit, welche notwendig ist, um das Kammervolumen vollständig auszutauschen, variieren. Beides sind wichtige Prozessparameter, auf die in dem Abschnitt 3.2 am Beispiel der

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung eingegangen wird. Neben der Funktion des Spülens hat der kontinuierliche Gasstrom auch die Aufgabe, die im jeweiligen Prozess genutzten reaktiven Präkursoren an das Substrat heran zu bringen. Es wird daher auch unter anderem als Trägergas bezeichnet. Gemäß dieser Funktion befinden sich die Präkursor-beinhaltenen Materialkartuschen an der Zuführung und sind über elektrisch betätigte Ventile mit dieser verbunden. Die elektrische Ventilbetätigung ermöglicht eine präzise reproduzierbare Präkussoreinbringung sowie eine Automatisierung des gesamten Abscheidenvorgangs. Um In-situ-Messungen der Massenzunahme während eines laufenden Prozesses aufnehmen zu können, wurde in der Prozesskammer ein Quarzmikrowaagensystem (QCM) implementiert.

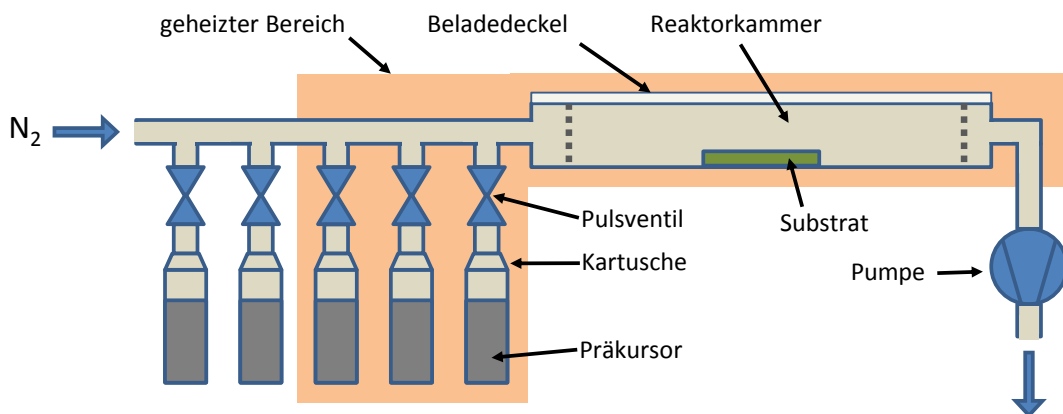


Abb. 3.1: Schematische Darstellung des MLD-Reaktors: Der Reaktor besteht aus einer Kammer, welche zur Absaugung mit einer Vorpumpe sowie zur Belüftung mit einer Stickstoffzuleitung versehen ist. Die hier verwendeten reaktiven Präkursoren befinden sich in Kartuschen und sind über elektrisch gesteuerte Magnetventile mit der Stickstoffzuleitung der Kammer verbunden. Die Reaktorkammer sowie einige der verwendeten Kartuschen lassen sich unabhängig voneinander beheizen.

#### 3.1.2 Strömungsmechanische und thermodynamische Betrachtungen

Grundsätzlich basiert das Verfahren der ALD/MLD auf einer selbstlimitierten Oberflächenreaktion zwischen den Präkursormolekülen und dem jeweiligen Substrat (Chemisorption). Eine Überdosierung des Präkursors ist daher unkritisch. Allerdings ist sicherzustellen, dass zum einen ausreichend viele Moleküle die komplette Fläche des

### 3.1 Konzeptionierung eines MLD-Reaktors

---

Substrates erreichen und zum anderen diese Moleküle lange genug dort verbleiben, um die Substratoberfläche über eine chemische Reaktion vollständig absättigen zu können. Eine ausreichende Dosierung sowie die Zeitdauer des Präkursorverbleibs in der Kammer lassen sich ebenfalls über die Prozessparameter indirekt einstellen. Für die apparative Umsetzung relevant ist allerdings eine gleichmäßige Verteilung/Durchmischung des Präkursororgases innerhalb der Reaktorkammer. Hierzu wurde die mittlere freie Weglänge  $\Lambda$  der Trägergasmoleküle betrachtet (Gleichung 3.1).[48]

$$\Lambda = \frac{k_B \cdot T}{\sqrt{2} \cdot \pi \cdot \sigma^2 \cdot p} \quad (3.1)$$

Die hier zunächst angenommenen Prozessparameter waren  $T = 100^\circ\text{C}$  (vorliegende Temperatur);  $\sigma = 3,7 \times 10^{-10} \text{ m}$  (Durchmesser des  $\text{N}_2$ -Moleküls) und  $p = 1 \text{ mbar}$  (vorherrschender Druck), woraus sich eine mittlere freie Weglänge von  $\Lambda_{\text{N}_2} = 85 \mu\text{m}$  ergibt. Die später zu verwendenden Präkursormoleküle sind bezüglich des Durchmessers wesentlich größer anzunehmen, als die des Trägergases ( $\text{N}_2$ ). Für eine Abschätzung der Größenordnung wird dieser Fehler hier allerdings in Kauf genommen. Um eine Aussage über das später vorherrschende Strömungsregime treffen zu können, wird typischerweise die KNUDSEN-Zahl  $\text{Kn}$  genutzt (Gleichung 3.2).[48]

$$\text{Kn} = \frac{\Lambda}{d} \quad (3.2)$$

Sie gibt das Verhältnis von mittlerer freier Weglänge eines Gasteilchens zur Größe der Apparatur wieder. Für  $\text{Kn} \leq 1 \times 10^{-2}$  kann entsprechend der kinetischen Gastheorie von einer viskosen Strömung ausgegangen werden.[48] Gasteilchen stoßen also überwiegend untereinander. Im Unterschied dazu wäre für  $\text{Kn} \geq 1$  eine Molekularströmung anzunehmen, bei der Stöße mit der Reaktorwandung bzw. dem Substrat wahrscheinlicher werden, als untereinander. Bereiche dazwischen repräsentieren ein Übergangsregime. Zur Abschätzung des in der Reaktorkammer vorherrschenden Strömungsregimes wurde, insbesondere im Hinblick auf die horizontale Verteilung, hier der Durchmesser der Reaktorkammer mit  $d = 180 \text{ mm}$  verwendet, woraus sich  $\text{Kn} = 4,7 \times 10^{-4}$  ergibt. Entsprechend ist hier von einer viskosen Strömung auszugehen, die unter Umständen zu einer inhomogenen Verteilung des jeweiligen Prä-

kursors in der Reaktorkammer führen könnte. Für eine gleichmäßige Verteilung des in die Kammer eingebrachten Präkursors wurde daher hier eine mechanische Einlassverteilung vorzusehen. Abbildung 3.2b) zeigt die am Rand der Reaktorwandung eingebrachten Einlasslöcher. In Abbildung 3.2a) lässt sich erkennen, dass die Kammer im Verhältnis zu ihrem Durchmesser relativ flach ausgeführt ist. Die Maße der Reaktorkammer orientieren sich an den später verwendeten Substraten (4"-Wafern), wurden aber möglichst klein gehalten, da zwischen den Präkursor-Expositionen das Kammervolumen über Spülprozesse komplett auszutauschen ist. In der Reaktor-Draufsicht erkennt man den im Reaktorkammerboden eingelassenen Schwingquarz. Dieser befindet sich unmittelbar neben dem Substrat, um so die gleiche Materialabscheidung zu erfahren, wie das Substrat. Die sich final einstellende Präkursorverteilung wird anhand bereits bekannter Abscheideprozesse überprüft (Abschnitte 3.2 und 3.3).

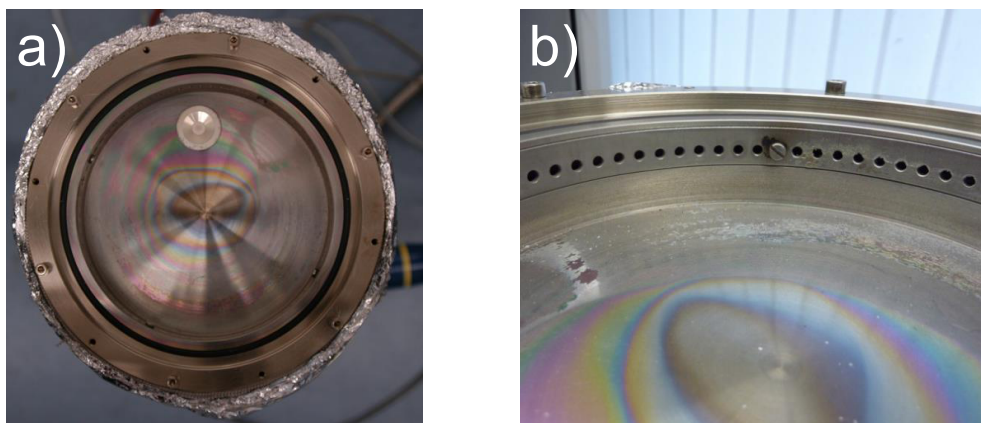


Abb. 3.2: Aussehen der geöffneten Reaktorkammer: a) direkte Draufsicht. Zu sehen ist die runde Geometrie der Reaktorkammer und die im Reaktorboden eingelassene Schwingquarzhalterung. Die Heizung umschließt die Kammer ringförmig b) eine Betrachtung der Reaktorkammer unter flacherem Winkel zeigt die Gasein- bzw. Gasauslässe. Diese sind entsprechend den vorherrschenden strömungstechnischen Verhältnissen mit Lochblenden verkleidet, die die gleichmäßige Verteilung des einströmenden Gases und somit auch des eingebrachten Präkursors sicherstellen.

Wie oben bereits erwähnt, ist ein weiterer großer Einflussparameter durch die Temperatur gegeben. Die Temperatur hat in Form der mittleren thermischen Energie in Relation zur jeweiligen Aktivierungsenergie großen Einfluss auf den Ablauf der Oberflächenreaktionen (Abschnitt 4.2.2). Andererseits sind die für MLD-Prozesse nutzba-



### 3.1 Konzeptionierung eines MLD-Reaktors

---

ren Moleküle größer als kommerziell verfügbare ALD-Moleküle. Dies legt nahe, dass diese prinzipiell einen geringeren Dampfdruck aufweisen und so nur in einem komplett beheizten System gut in die Gasphase überführbar sind. Wird der Präkursor-beinhaltende Container beheizt, darf diese Temperatur zur Vermeidung von Kondensat innerhalb der gesamten Prozess-relevanten Struktur nicht erneut unterschritten werden. Aus diesen Gründen werden Reaktorkammer, Zuleitungen/Abgänge, Pulsventile sowie die einzelnen Container unabhängig von einander beheizt und nach außen hin isoliert ausgeführt. Die beheizbaren Segmente lassen sich hierbei präzise auf die gewünschte Soll-Temperatur regeln. Abbildung 3.3 zeigt den fertigen Reaktor mit Beheizung und thermischer Isolation.

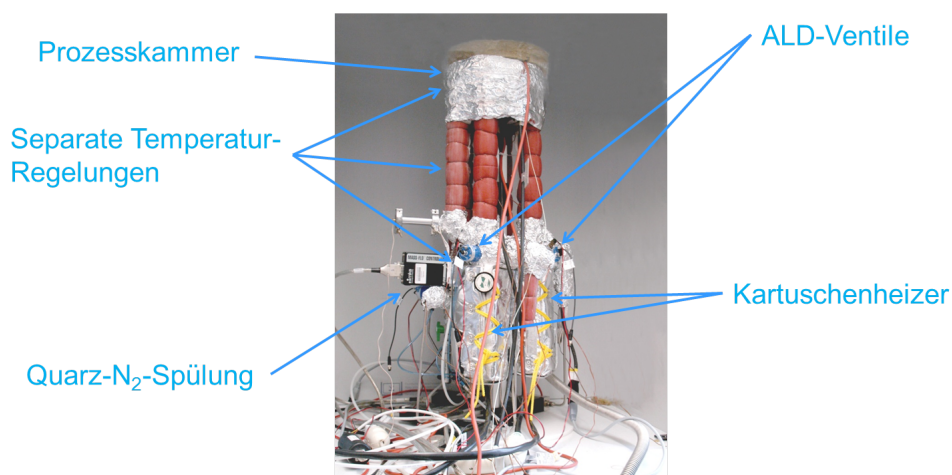


Abb. 3.3: MLD-Reaktor: die Prozesskammer befindet sich, thermisch isoliert und beheizt, am oberen Ende des Aufbaus, die Präkursorkartuschen hingegen am unteren Ende. Kammer, Präkursorkartuschen sowie Zuleitungen sind getrennt voneinander geheizt. Das Beladen bzw. die Entnahme der Substrate findet nach oben hin über den abnehmbaren Deckel statt.

## 3.2 Validierung der Reaktorfunktionalität durch anorganische Schichten

Die bisherigen Ausführungen zum Reaktor und zu dessen Umsetzung basierten auf bekannten Grundlagen, praktischen Annahmen und theoretischen Überlegungen. Der so entstandene Aufbau war nun auf seine tatsächliche Eignung hin zu untersuchen. Hierfür boten sich ALD-Prozesse an, die bereits einschlägig bekannt und daher bestens untersucht wurden. An diesen Prozessen lässt sich so zunächst die ordnungsgemäße Funktion des Reaktors überprüfen. Ausgewählt wurden hierfür die Abscheidungen von Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) und Zinkoxid ( $\text{ZnO}$ ). Außerdem kam im Hinblick auf die späteren MLD-Prozesse ein Silan-Haftvermittler zum Einsatz.

### 3.2.1 Herstellung von Aluminiumoxidschichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) mittels ALD

Die Abscheidung von Aluminiumoxid mittels ALD auf Basis der Präkursoren Trimethylaluminium (TMA) und Wasser ist in der Industrie seit längerem etabliert. Genutzt wird sie zum Beispiel zur Herstellung dünner Dielektrika in der Halbleiterindustrie oder zur Verkapselung von organischen Leuchtdioden.[49–52] Der Abscheidprozess als solches ist gut verstanden und bietet daher eine gute Möglichkeit, die Funktion des Reaktors zu validieren. Ein wesentliches Kriterium für eine erfolgreiche Abscheidung und somit das Funktionieren der Apparatur ist die für ALD-/MLD-Prozesse typische Selbstlimitierung pro Wachstumszyklus. Über viele Wachstumszyklen hinweg spiegelt diese sich in einem großflächig homogenen Wachstum wieder. Aus diesem Grund fanden hier unter Variation der Abscheideparameter 4"-große Siliziumwafer mit 200 nm thermischem Oxid als Substrat Anwendung. Der unbeschichtete Wafer weist durch seine thermische Oxidschicht einen optisch schillernden Eindruck auf, welcher durch den Fabry-Pérot-Effekt zu erklären ist. Dieser Effekt wird hier gezielt genutzt, um die makroskopische Homogenität der über mehrere Zyklen abgeschiedenen Schicht optisch zu beurteilen. Außerdem wurden die Wafer über Kreuz vor dem Abscheidprozess mit Kapton-Band überklebt, um später an dem Übergang vom unbeschichteten zum beschichteten Wafer die Stufenhöhe und

### 3.2 Validierung der Reaktorfunktionalität durch anorganische Schichten

---

somit die erzielte Schichtdicke mittels Profilometer bestimmen zu können. Zunächst waren hier geeignete Prozessparameter wie die Durchflussmenge an Spülgas und die Spüldauer zwischen zwei Präkursorexpositionen und die ausreichende Dosierung der Präkursoren zu erproben. Abbildung 3.4 zeigt zwei einsprechend über 500 Zyklen hinweg beschichtete Wafer.

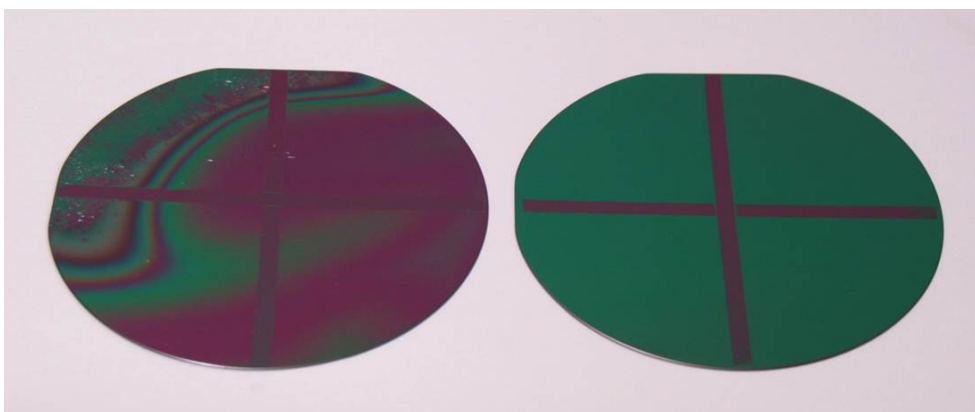
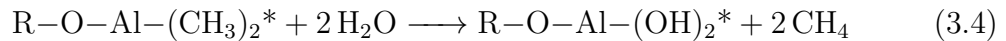
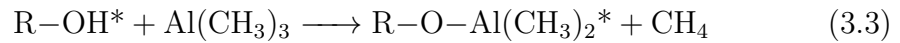


Abb. 3.4: Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  durch TMA und  $\text{H}_2\text{O}$  auf thermisch oxidierten Si-Wafern ( $200\text{ nm SiO}_2$ ) unter Variation der Spülflüsse und Spülzeiten. (links:  $\text{N}_2$ -Fluss:  $90\text{ sccm}$ , Spülzeit:  $5\text{ s}$ ; rechts:  $\text{N}_2$ -Fluss:  $180\text{ sccm}$ , Spülzeit:  $10\text{ s}$ ; Abscheidung erfolgte in beiden Fällen bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Während des Abscheidenvorgangs waren die Wafer über Kreuz mit Kapton-Band abgeklebt.

Man erkennt am linken Wafer deutlich die noch inhomogene Schichtdicke, welche nach oben links zunimmt und sogar zum oberen linken Rand hin makroskopische Partikel aufweist. Dies weist auf parasitäres nicht selbstlimitiertes Wachstum hin, wie es durch zu geringe Spülzeiten bzw. durch zu geringe Spülflüsse zu erwarten ist. Der rechte Wafer wurde bei längerer Spülzeit ( $10\text{ s}$  statt  $5\text{ s}$ ) und höheren Spülflüssen ( $180\text{ sccm}$  statt  $90\text{ sccm}$ ) durchgeführt. Im Unterschied zum linken Wafer erkennt man einen homogenen Farbeindruck, welcher mit einer homogenen Schichtdicke korrespondiert. Dies stellt zum einen die Wahl geeigneter Parameter heraus, zum anderen aber auch die prinzipielle Eignung des Reaktors. TMA sowie auch Wasser verteilen sich ausreichend gut in dem gesamten Kammerinnenraum und verbleiben dort lange genug, um die exponierte Oberfläche vollständig abzusättigen. Die Spülflüsse und Spülzeiten sind mit  $180\text{ sccm}$  und  $10\text{ s}$  außerdem ausreichend, um überschüssigen Präkursor, so wie flüchtige Reaktionsprodukte, vor Ein-

bringen des jeweils nächsten Präkursors wieder vollständig aus der Kammer zu entfernen.

Die Schichtdickenmessung mittels Profilometer ergab eine Gesamtschichtdicke von etwa 680 Å, was einer Schichtdickenzunahme pro Zyklus von 1,36 Å entspricht. Über Kenntnis dieser Schichtdickenzunahme lässt sich mit Hilfe der Dichte des unter diesen Prozessbedingungen abgeschiedenen Aluminiumoxids der Massenzuwachs pro Fläche und Zyklus bestimmen.[31] Die In-situ-Wachstumsmessung eines Prozesses mit geeigneten Prozessparametern ist in Abbildung 3.6a) dargestellt. Von Interesse ist besonders das Verhältnis der Massenzunahmen durch beide Präkursoren innerhalb eines Zyklus. Hierdurch lässt sich die aufgrund der Reaktionsgleichung erwartete Stöchiometrie mit den tatsächlich erzielten Wachstumsverhältnissen vergleichen. Die Gleichungen 3.3 und 3.4 beschreiben die Reaktion zwischen der jeweils Oberflächen-gebundenen Spezies (mit \* gekennzeichnet) und dem Präkursor während der Exposition.



Für stöchiometrische Betrachtungen muss zusätzlich berücksichtigt werden, dass insbesondere der TMA-Präkursor mit einer oder zwei Hydroxylgruppen des Substrates abreagieren kann. Aus der letztendlichen Summenformel  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ergibt sich ein statistisches Verhältnis von zwei TMA-Molekülen zu drei Hydroxylgruppen. Der Sachverhalt ist graphisch in Abbildung 3.5 veranschaulicht.

## 3.2 Validierung der Reaktorfunktionalität durch anorganische Schichten

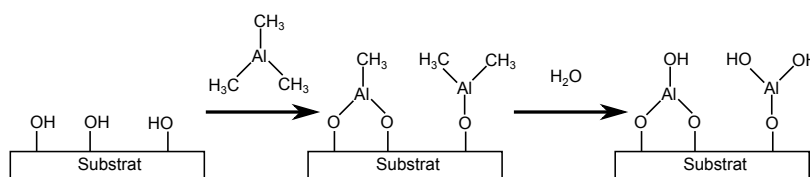


Abb. 3.5: Schema zur Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Das Substrat (links) verfügt bereits über eine ausreichende Dichte an Hydroxylgruppen. Das in der ersten Hälfte des Zyklus eingebrachte TMA reagiert mit den zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen unter Abgabe von Methan. Es entsteht ein über Sauerstoff an der Oberfläche kovalent gebundener TMA-Rest (Mitte). Die Oberfläche weist nun Aluminium-gebundene Methylgruppen auf. Unter Einbringung von Wasser reagieren die Methylgruppen unter erneuter Abspaltung von Methan erneut zu Hydroxylgruppen ab (rechts). Die zugrunde liegende Reaktion ist während beider Expositionen die gleiche.

Während der TMA-Exposition kommen hier im Mittel pro drei Hydroxylgruppen zwei TMA-Moleküle hinzu, wobei drei Methanmoleküle frei werden. Dies ergibt in atomaren Massen einen Zuwachs von etwa 96 u. Eine darauf folgende Wasser-Exposition substituiert drei an die Aluminium-Atome gebundene Methylgruppen durch Hydroxylgruppen. Die Massenzunahme fällt hier mit 6 u weit geringer aus. Das Verhältnis der atomaren Massenzunahmen, jeweils pro Halbzyklus bestimmt, ergibt sich somit zu  $\frac{96 \text{ u}}{6 \text{ u}} = 16$  und kann dem hier vorausgesetzten Modell analog für die via Schwingquarz gemessenen Massenzunahmen erwartet werden. Zur Überprüfung fand eine entsprechende Abscheidung (Abbildung 3.6a)) statt. Die dabei verwendeten Spülzeiten (jeweils 30 s) waren hier ausreichend, um die Massenzunahmen nach der jeweiligen Exposition gut auswerten zu können. Es wurde ein Verhältnis von etwa  $\frac{29 \text{ ng/cm}^2}{5 \text{ ng/cm}^2} = 5,8$  beobachtet. Die aufgenommene Massenzunahme pro Zyklus von etwa  $34 \text{ ng/cm}^2$  stimmt mit Literaturberichten überein, welche unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt wurden.[31, 32] Der Unterschied zwischen erwartetem und gemessenem Verhältnis ist in der vom einfachen Modell abweichenden Massenzunahme durch Exposition von  $\text{H}_2\text{O}$  begründet. Bei einem entsprechend kleineren Massenzuwachs durch die TMA-Exposition würde die Gesamtmassenzunahme pro Zyklus kleiner als erwartet ausfallen und damit von den Literaturwerten abweichen.

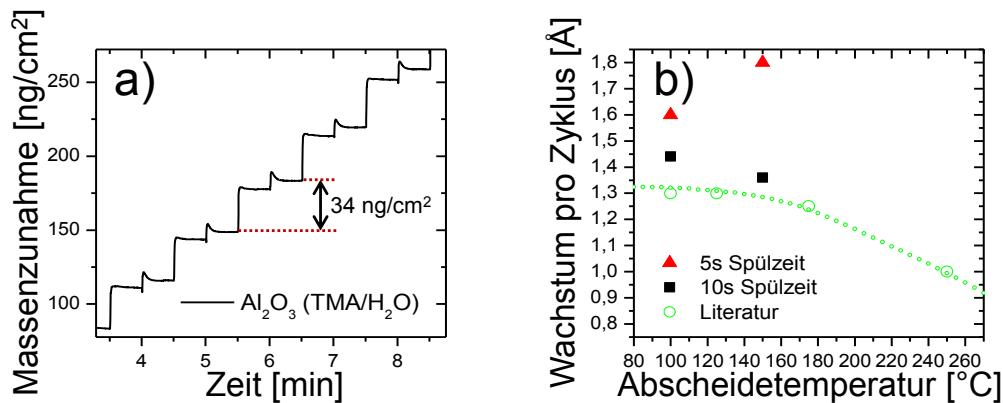


Abb. 3.6: Massenzunahme und Schichtwachstum der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung, via Schwingquarz gemessen: a) In-situ Massenzunahmen durch TMA/ $\text{H}_2\text{O}$ -Exposition bei  $150^\circ\text{C}$  (Spülzeit: 30 s, Spülfluss: 125 sccm). b) Wachstum pro Zyklus unter Variation der Abscheidetemperatur mit der Spülzeit als Parameter (5 s/10 s) im Vergleich mit Literaturwerten.[31][53] Erst ab 10 s Spülzeit ist ALD-typisches Wachstum feststellbar, wobei sich mit Erhöhung der Abscheidetemperatur das Wachstum pro Zyklus (GPC) verringert. Die Literaturwerte der GPC fallen etwas geringer aus, als die hier gemessenen.

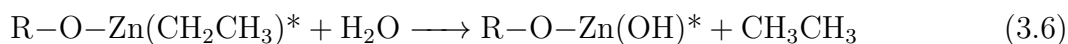
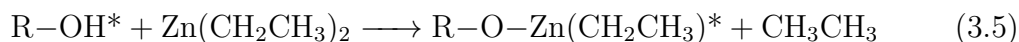
Wie oben beschrieben ist neben der Spülzeit durch die Abscheidetemperatur ein weiterer Prozess-relevanter Parameter gegeben. Abbildung 3.6b) stellt das erzielte Wachstum pro Zyklus (GPC) unter Variation der Abscheidetemperatur Literaturwerten gegenüber. Da bereits bei  $150^\circ\text{C}$  ein homogenes Wachstum zu beobachten war, ist die Verringerung des Wachstums pro Zyklus (GPC) zu höheren Temperaturen hin primär auf eine höhere Dichte des Aluminiumoxids zurückzuführen.[31] Parasitäres, CVD-ähnliches Wachstum zu niedrigen Abscheidetemperaturen hin spielt daher bei ausreichender Spülzeit und ausreichendem Spülfluss eine eher untergeordnete Rolle. Die für alle Temperaturen beobachtete leichte Abweichung bezüglich der Literaturwerte ist auf das unterschiedliche Reaktordesign zurückzuführen.

Insgesamt zeigte die Überprüfung der Reaktorfunktionalität durch Abscheidung von Aluminium-Oxid eine gute Prozessbeherrschbarkeit auf. Unter Wahl geeigneter Parameter stellte sich die Aufbringung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als kontrolliert reproduzierbar und großflächig homogen heraus.

### 3.2.2 Herstellung von leitfähigen Zinkoxidschichten (ZnO) mittels ALD

Die Abscheidung von Zinkoxid (ZnO) mittels ALD auf Basis der Präkursoren Diethylzink (DEZ) und Wasser ist ähnlich gut untersucht, wie die Abscheidung von Aluminiumoxid.[54–58] Während Aluminiumoxid allerdings ein Dielektrikum darstellt, ist mittels ALD erzeugtes Zinkoxid aufgrund seiner Bandstruktur ein Halbleiter.[55] Die spezifische Leitfähigkeit von Zinkoxid ist dabei stark von der Abscheidetemperatur abhängig und kann um Größenordnungen variieren.[54] Die Tatsache, über die Temperatur als Prozessparameter direkten Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften nehmen zu können, macht die Abscheidung von ZnO für eine weitere Validierung interessant. Eine „einstellbar“ leitfähige ALD-/MLD-Schicht erzeugen zu können, ist darüber hinaus auch im Hinblick auf spätere Anwendungen erstrebenswert. Aus all diesen Gründen wurde die Abscheidung von ZnO auf Basis von DEZ und Wasser hier untersucht.

Auch hier beschreiben die Gleichungen 3.5 und 3.6 wieder die Reaktion zwischen der jeweils Oberflächen-gebundenen Spezies (mit \* gekennzeichnet) und dem Präkursor während der Exposition.



Entsprechend der Formel ZnO kommt hier auf jedes Zink-Atom im Mittel auch ein Sauerstoff-Atom. Die vorgestellten Reaktionsgleichungen sind daher unmittelbar auf die idealisiert betrachteten Vorgänge an der Substratoberfläche während der Expositionen übertragbar. Analog zu den Wachstumsrelationen aus Abschnitt 3.2.1 lässt sich hier für die Expositionen das Verhältnis der zu erwartenden Massenzunahmen bestimmen. Nach der Reaktionsgleichung 3.5 wird, während der DEZ-Exposition, pro Hydroxylgruppe ein DEZ-Molekül unter Abspaltung eines Ethan-Moleküls gebunden. Dies entspricht einem Massenzuwachs von etwa 93,4 u. Die darauf folgende Exposition von Wasser (Reaktionsgleichung 3.6) setzt die am Zink gebundene Ethylgruppe in eine Hydroxylgruppe unter erneuter Abspaltung von Ethan um. Hier wird nun eine Massenabnahme von etwa 12 u erwartet. Die absoluten Massenzunahmen

wurden hier nicht über eine Schichtdicke pro Zyklus und die Dichte des Materials bestimmt, sondern über den schon Anhand der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung kalibrierten Schwingquarz. Es ergab sich hier eine Massenzunahme von etwa  $129 \text{ ng/cm}^2$ . Berichtet wurden für ALD-Prozesse unter ähnlichen Bedingungen  $113 \text{ ng/cm}^2$  pro Zyklus (bei  $177^\circ\text{C}$  und einer Spülzeit von 6 s).[32] Der Betrag des Verhältnisses von etwa  $\frac{138 \text{ ng/cm}^2}{9 \text{ ng/cm}^2} = 15,3$  konnte hier beobachtet werden, fällt allerdings, analog zur Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , größer als erwartet aus. Als Ursache wird auch hier ein parasitäres Anhaften der  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle, hervorgerufen durch Physisorption, vermutet.

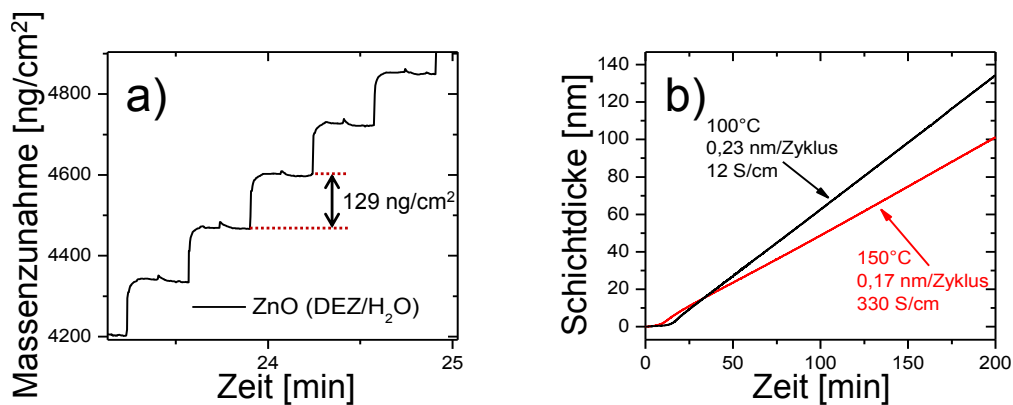


Abb. 3.7: Massenzunahme und Schichtwachstum der ZnO-ALD-Abscheidung: a) In-situ Massenzunahme von ZnO durch DEZ/ $\text{H}_2\text{O}$ -Exposition bei  $100^\circ\text{C}$  (Spülzeit: 10 s, Spülfluss: 80 sccm). b) Langzeit-Schichtdickenzunahmen für die Abscheidetemperaturen  $100^\circ\text{C}$  und  $150^\circ\text{C}$ , sowie die resultierenden spezifischen Leitwerte der Schichten.

Um den Einfluss der Abscheidetemperatur als Einflussparameter auf die Leitfähigkeit der abgeschiedenen Schicht zu betrachten, wurden Glassubstrate bei unterschiedlichen Prozesstemperaturen ( $100^\circ\text{C}$  /  $150^\circ\text{C}$ ) mit 1340 Zyklen beschichtet. Die Wachstumsmessungen zeigen, abgesehen von Nukleationsphase zu Beginn in beiden Fällen, ein lineares Wachstum, allerdings mit unterschiedlichen Wachstumsraten (Abbildung 3.7b)). Entsprechend ergibt sich für die Abscheidung bei  $100^\circ\text{C}$  ein GPC von  $0,23 \text{ nm}$  pro Zyklus, während bei  $150^\circ\text{C}$  Abscheidetemperatur ein deutlich geringeres Wachstum von  $0,17 \text{ nm}$  pro Zyklus beobachtet werden kann. Es wurde eine spezifische Leitfähigkeit von  $12 \text{ S/cm}$  ( $100^\circ\text{C}$ ) und von  $330 \text{ S/cm}$  ( $150^\circ\text{C}$ ) gemessen. Grund dafür ist maßgeblich ein Anstieg der Dichte an freien Ladungs-



trägern mit zunehmender Temperatur.[54] Die Tendenz einer Zunahme der Wachstumsrate sowie auch der spezifischen Leitfähigkeit ist in Übereinstimmung mit der Literatur.[54, 58]

### **3.3 Validierung der Moleküllagenabscheidung dünner organischer Schichten**

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen, zur Validierung der Reaktorfunktionalität genutzten, Schichtsysteme waren Metall-Oxide. In diesem Abschnitt wird eine erste organische Schicht auf generelle Abscheidbarkeit und Konformität hin überprüft.

#### **3.3.1 Silan-Haftvermittler zur Oberflächenfunktionalisierung**

Die bei der MLD verwendeten Präkursor-Moleküle sind erwartungsgemäß größer und schwerer, als die bisher zur Validierung genutzten Präkursoren. Eine wichtige Klasse organischer Verbindungen, die sich ihrerseits als Monomoleküllage kovalent an Hydroxylgruppen-terminierte Oberflächen anbinden, ist die Gruppe der so genannten Silan-Haftvermittler. Sie werden bisher überwiegend als Haftvermittler zwischen anorganischen Materialien und organischen Materialien genutzt. Ein großer industrieller Anwendungsbereich ergibt sich in der Kunststoffindustrie, wenn zur Herstellung von Verbundstoffen beispielsweise Metalle oder Metalloxide mit Kunststoffen überzogen werden sollen, die chemisch nicht ohne Weiteres an diesen anhaften würden.[59] Die Silan-Haftvermittler binden kovalent an der oxidischen/metallischen Oberfläche an und stellen ihrerseits wieder eine zur organischen Schicht kompatible chemische Gruppe zur Verfügung. Die Aufbringung einer organischen Schicht auf der nun funktionalisierten Oberfläche kann über Van-der-Waals-Kräfte, oder aber auch über eine weitere kovalente Bindung erfolgen.

Aufgrund ihrer weitreichenden Einsetzbarkeit sind bereits sehr viele verschiedene Haftvermittler synthetisiert worden.[60–62] Die Abbildung 3.8 zeigt hier einen typi-

schen Vertreter dieser Materialklasse. Das dargestellte Molekül 3-(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) enthält die drei für einen Haftvermittler typischen Komponenten: eine Ankergruppe (hier drei Ethoxysilangruppen), die eine kovalente Anbindung an einer oxidischen Oberfläche ausbilden; eine funktionale Gruppe (hier eine Aminogruppe), die nach dem Abscheidvorgang in der idealisierten Vorstellung von der Oberfläche weg zeigt und so quasi die neue Substratoberfläche darstellt sowie dem eigentlichen Molekülgerüst/einem „Spacer“ (hier einer Alkankette). Im direkten Vergleich mit dem in Abschnitt 2.2 vorgestellten Schema zur MLD-Abscheidung und der dazu genutzten Präkursoren wird deutlich, dass der hier angesprochene und im weiteren Verlauf dieser Arbeit mehrfach genutzte Haftvermittler bereits alle Merkmale eines MLD-Präkursors aufweist, wenn man die Alkankette als Nutzmolekül und die Ethoxysilan-/Aminogruppen als Linkergruppen auffasst (Abbildung 3.8).

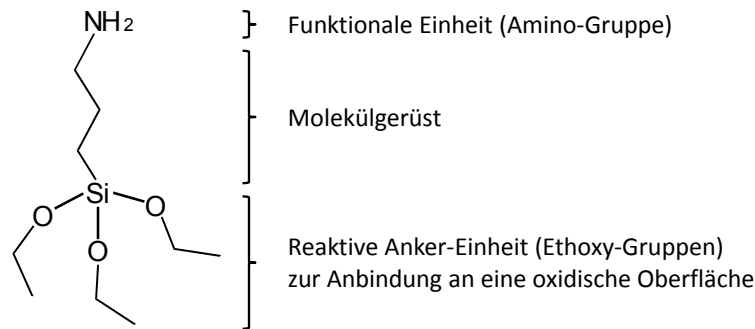


Abb. 3.8: Struktur des hier verwendeten Moleküls 3-(Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) zur Amino-Funktionalisierung von Oxidoberflächen. Eine Propyl-Kette verbindet eine Aminogruppe mit der reaktiven Triethoxysilangruppe. Die drei ans Silizium gebundenen Ethoxygruppen ermöglichen eine Anbindung an oxidische Oberflächen.

### 3.3.2 Kontrolle der Oberflächenfunktionalisierung

Im Prinzip erfolgt die Oberflächenfunktionalisierung unter Verwendung von (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) in einem Schritt. Eine Hydroxylgruppen-besetzte Oberfläche geht unter Abspaltung von Ethanol mit den Ethoxysilan-Ankergruppen der APTES-Moleküle eine kovalente Bindung ein. Da im Fall des APTES aber pro Molekül drei Ethoxygruppen zur Verfügung stehen, besteht die Möglichkeit, dass

nicht alle drei Gruppen in einem Schritt am Substrat andocken. Ebenso könnten anteilig einige der APTES-Moleküle über ihre Aminogruppen zum Untergrund hin gebunden sein.[63–65] Die betroffenen Aminogruppen tragen dann zur Funktionalisierung nicht mehr bei. Unabhängig davon wird grundsätzlich eine hohe Dichte an Aminogruppen ( $-\text{NH}_2$ ) auf dem Substrat angestrebt. Nach Peng et al. werden daher nach der APTES-Exposition in einem weiteren Schritt durch Einpulsen von Wasser die noch nicht abreagierten Ethoxygruppen unter erneuter Abspaltung von Ethanol zu Hydroxylgruppen umgesetzt (Abbildung 3.9).[41] An diesen Hydroxylgruppen kann unter erneuter Exposition APTES wie im ersten Schritt an der Oberfläche anbinden. Auf diese Weise wird eine höhere Dichte an Aminogruppen gegenüber einer einmaligen Exposition ermöglicht. Natürlich stellen auch diese APTES-Molekülreste wieder nicht abreagierte Ethoxygruppen zur Verfügung. So kann der Vorgang einige Male wiederholt werden.

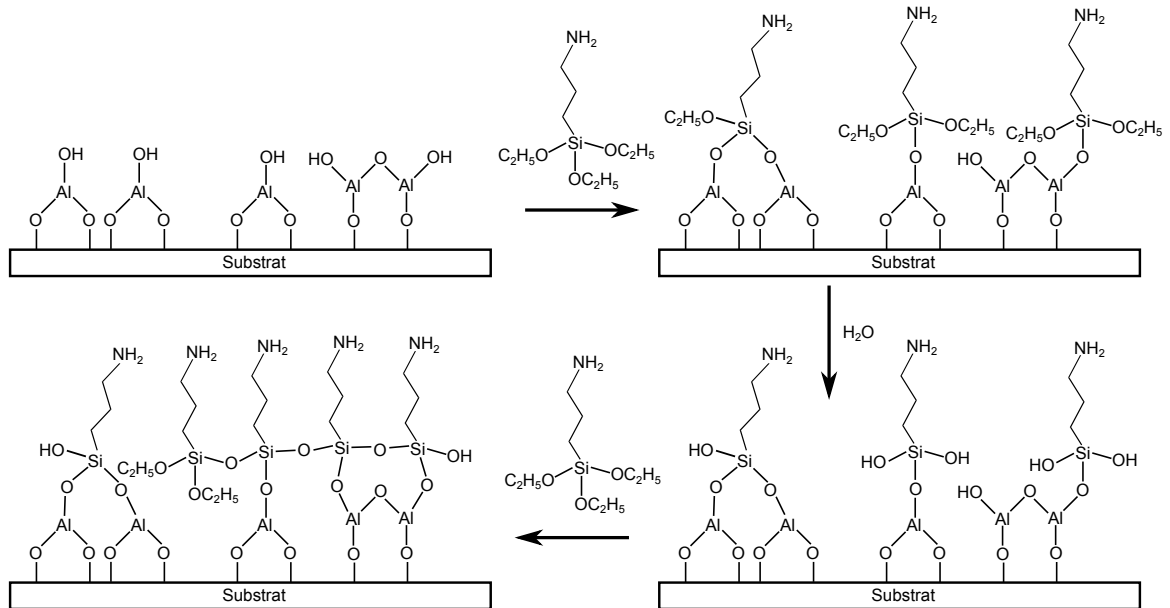


Abb. 3.9: Idealisiertes Schema zur zyklischen APTES-Deposition: Eine Hydroxylgruppen-terminierte Oberfläche (oben links) reagiert mit den eingebrachten APTES-Molekülen unter Abspaltung von Ethanol ab (Hydrolyse). Die APTES-Reste binden hierbei kovalent an der Oberfläche an (oben rechts). Nicht abreagierte Ethoxygruppen werden durch Exposition von Wasser in einem zweiten Schritt zu Hydroxylgruppen umgesetzt. Diese dabei entstandenen Hydroxylgruppen stellen eine erneute Andockmöglichkeit für nun eingebrachtes APTES zur Verfügung (unten rechts). Dieser Vorgang wird einige Male zyklisch zur Erhöhung der Oberflächendichte an funktionalen Gruppen wiederholt (unten links).[41]

### 3.3 Validierung der Moleküllagenabscheidung dünner organischer Schichten

Die Selbstlimitierung im Wachstum über mehrere Zyklen hinweg wurde bereits beobachtet.[66] Aufgrund der Vergleichbarkeit mit bereits berichteten Abscheidungen und weil eine Amino-funktionalisierte Oberfläche weiter unten noch Relevanz erfährt, wurde die Abscheidung hier in dieser Arbeit untersucht. Die Abbildung 3.10 stellt das Schwingquarzwachstum durch APTES nach dem oben beschriebenen zyklischen Prinzip dar. Man erkennt eine Massenzunahme von etwa  $57 \text{ ng/cm}^2$  während der ersten Exposition. Aus der Konvergenz gegen eine finale Gesamtmassezunahme nach mehreren Zyklen lässt sich die Selbstlimitierung des Prozesses erkennen. Der Gesamtmassezuwachs beläuft sich hier auf etwa  $85 \text{ ng/cm}^2$ . In Analogie zu den Betrachtungen in Abschnitt 3.2 lässt sich aus den Massenzunahmen zusammen mit den atomaren Massen eine Oberflächenbesetzungsdichte von etwa  $4,1 \text{ nm}^{-2}$  nach dem ersten Zyklus und etwa  $6,1 \text{ nm}^{-2}$  nach fünf Zyklen bestimmen. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur ( $2 \text{ nm}^{-2} - 6 \text{ nm}^{-2}$ ).[67–69]

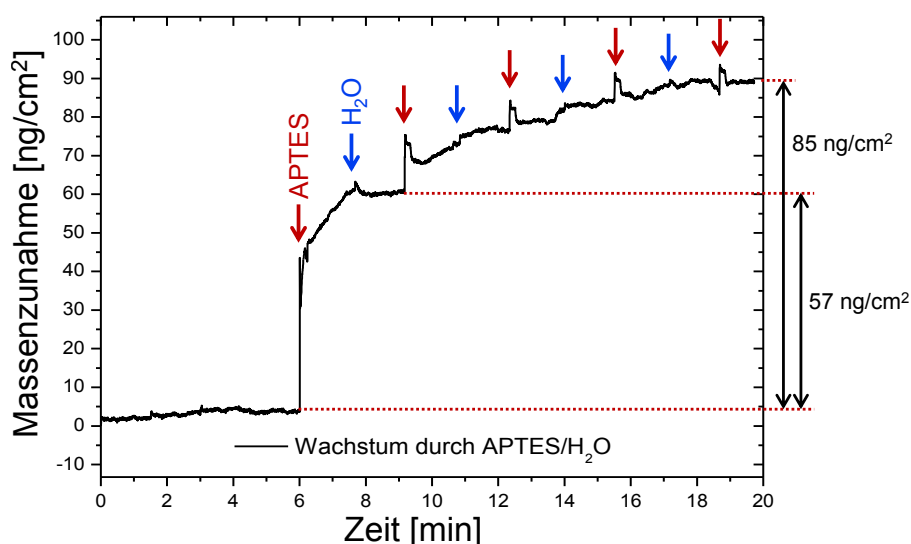


Abb. 3.10: In-situ Wachstumszunahme durch zyklisch wiederholtes Pulsen von (3-Aminopropyl)triethoxysilan (APTES) und Wasser im Wechsel. Die Spülzeit betrug hier jeweils 2 min. Abgeschieden wurde bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Die hier via QCM betrachtete Oberflächenbesetzungsdichte liefert zwar eine Aussage darüber, wie viele APTES-Molekülreste pro Oberfläche vorhanden sind, allerdings nicht darüber, ob die Aminogruppen nach der Deposition noch intakt sind. Zu diesem

Zweck kommt hier der Fluoreszenzmarker 7-Diethylaminocumarin-3-carbonsäure-n-succinimidylester zum Einsatz. Dieser Fluoreszenzmarker bindet, wie im Anhang in 7.2 näher ausgeführt, über den Succinimidylester irreversibel an Aminogruppen an. Der so kovalent gebundene Molekülrest ist aufgrund des enthaltenen Coumarins hochgradig fluoreszent.[70] Diese Fluoreszenz kann zum einen das Vorhandensein von Aminogruppen anzeigen, zum anderen aber auch bei homogener Anregung Rückschlüsse auf die Homogenität der Abscheidung ermöglichen.

Zur Überprüfung der Abscheidehomogenität wurde ein Si-Waferstück mit den Maßen 50 mm x 35 mm zunächst über 20 Zyklen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtet und anschließend durch APTES und Wasser via 10 Zyklen Amino-funktionalisiert. Die Probe wurde nach der Abscheidung mit dem Bio-Marker versehen und an 15 Stellen mittels PL vermessen. Die resultierenden Spektren sind charakteristisch dem Biomarker zuzuordnen. Darüber hinaus schwanken die PL-Intensitäten in Abhängigkeit vom Ort der Messung um nur etwa  $\pm 15\%$ . Details hierzu sind dem Anhang unter 7.2 zu entnehmen.

Neben der Abscheidehomogenität auf einer frei liegenden ebenen Fläche war die konforme Aufbringung unter großen Aspektverhältnissen zu überprüfen. Letzteres stellt den Vorteil einer ALD-/MLD-basierten Abscheidung dar. Mit einer Substratanordnung, welche in Abschnitt 4.4 ausführlich beschrieben ist, wurde ein Aspektverhältnis von ungefähr 150 realisiert und, wie oben erläutert, über 20 bzw. 10 Zyklen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bzw. APTES deponiert. Die darauffolgende Behandlung durch den Bio-Marker und eine anschließende homogene Anregung mittels UV-Licht offenbarten eine großflächig homogene PL-Intensität, was auf eine konforme Amino-Funktionalisierung, auch unter diesem großen Aspektverhältnis, via MLD schließen lässt. Details zur Versuchsdurchführung sind im Anhang unter 7.3 nachzulesen.

### 3.4 Zusammenfassung

Dieses Kapitel beschreibt den Entwurf der zur MLD-Prozessierung notwendigen Apparatur (Reaktor) sowie die Umsetzung unter Berücksichtigung strömungsmechanischer bzw. thermodynamischer Gesichtspunkte. Der realisierte Aufbau wurde zunächst über die bereits gut untersuchten ALD-Materialsysteme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  validiert. Hierbei konnte unter Wahl geeigneter Prozessparameter ein selbstlimitiertes Wachstum pro Zyklus und so eine konforme Abscheidung über viele Zyklen hinweg aufgezeigt werden. Der Einfluss der Abscheidetemperatur auf das Wachstum pro Zyklus bzw. auf die spezifische Leitfähigkeit der resultierenden Schicht wurde außerdem betrachtet. In einem weiteren Prozess fand eine Funktionalisierung einer oxidischen Oberfläche durch Aminogruppen statt. Diese Funktionalisierung bedient sich der Aufbringung eines organischen Nutzmoleküls (APTES) und markiert so den Übergang von klassischen ALD-Abscheidungen hin zur MLD-Abscheidung. Auch in diesem Fall konnte eine konforme Aufbringung sowie eine homogene Verteilung intakter Aminogruppen aufgezeigt werden. Die Tauglichkeit des Reaktors für ALD- bzw. MLD-basierte Abscheidungen ließ sich eindeutig nachweisen. Teilweise werden die deponierten Schichtsysteme in den folgenden Kapiteln erneut aufgegriffen.





## 4 MLD-basierte Abscheidung von Metallchinolinen

Aufbauend auf der Aminofunktionalisierung einer oxidischen Substratoberfläche (Abschnitt 3.3) wird in diesem Kapitel die Abscheidung von Metallchelaten und insbesondere von Aluminium-tris(8-hydroxychinolin) ( $\text{Alq}_3$ ) aufgezeigt und untersucht. Sowohl die Abscheidung, als auch die elektro-optischen Eigenschaften der abgesetzten Schichten und deren Wechselwirkung mit hierfür verwendeten Substraten werden diskutiert.

### 4.1 $\text{Alq}_3$ als funktionale metallorganische Schicht

$\text{Alq}_3$  ist gewissermaßen die Fruchtfliege der organischen Elektronik. Die erste berichtete effiziente organische Leuchtdiode nutzt  $\text{Alq}_3$  sowohl als Licht-emittierendes Material, als auch als Elektronentransportschicht.[71] Kaum ein Material wurde seitdem bezüglich seiner elektronischen Eigenschaften besser untersucht und charakterisiert.

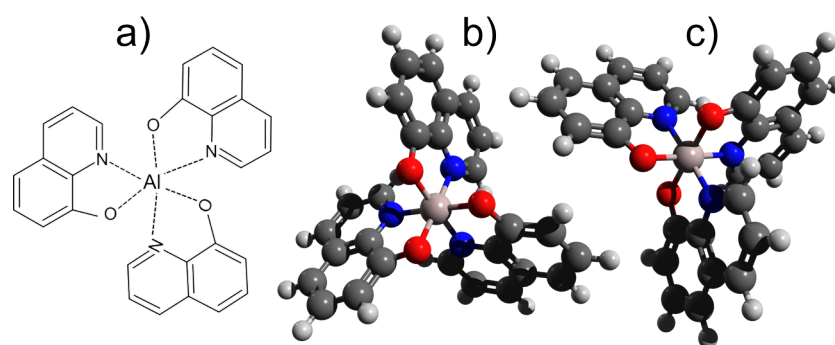


Abb. 4.1: Alq<sub>3</sub>-Molekül: a) allgemeine Strukturformel; b) faciales Alq<sub>3</sub>-Isomer, zu erkennen an den rot dargestellten Sauerstoffatomen, die mit dem Zentralatom ein Tetraeder aufspannen; c) meridionales Alq<sub>3</sub>-Isomer, hier liegen die Sauerstoffatome und das Zentralatom in einer Ebene.[72]

Abbildung 4.1a) zeigt die chemische Struktur von Alq<sub>3</sub>. An das zentrale Aluminiumatom sind als Liganden drei 8-Hydroxychinolin-Moleküle (8HQ) angebunden. Alq<sub>3</sub> existiert in Form von zwei unterschiedlichen Isomeren. Man spricht vom facialen bzw. vom meridionalen Isomer. Der Unterschied ist in Abbildung 4.1b) und c) veranschaulicht. Darüber hinaus verfügt es auch über eine ausgeprägte Photolumineszenz, welche auf die 8-Hydroxychinolin-Liganden und ihre  $\pi$ -Elektronensysteme zurückzuführen ist. Allerdings bleibt die charakteristische Lumineszenz bei 8-Hydroxychinolin (8HQ) allein aus. Erst nach Abspaltung eines Protons an der Hydroxylgruppe und anschließender Komplexbildung (z.B. durch Umsetzung zu Alq<sub>3</sub>) tritt eine effiziente Lumineszenz auf.[73]

## 4.2 Konzepte zur MLD-basierten Abscheidung von Alq<sub>3</sub>

### 4.2.1 Bisherige Arbeiten zur Synthese von Alq<sub>3</sub>

Während eine Oberflächenfunktionalisierung faktisch nur das Vorhandensein einer speziellen endständigen Gruppe an der Substratoberfläche voraussetzt, fordert man

für eine MLD-Abscheidung die gezielte Deposition größerer Moleküle mit allen Vorteilen des ALD-/MLD-Verfahrens. Aufgrund der molekularen Masse lässt sich Alq<sub>3</sub> unter MLD-typischen Bedingungen ( $T < 200\text{ °C}$ ,  $p \approx 1\text{ mbar}$ ) nicht direkt in die Gasphase überführen. Die Synthese des Alq<sub>3</sub> hat somit schrittweise an der Substratoberfläche unter Verwendung kleinerer bzw. leichter Präkursoren zu erfolgen. Bisherige Arbeiten zu Alq<sub>3</sub> zeigten die Synthese sowohl in Lösung, als auch über die Schmelze der beteiligten Edukte auf.[74, 75] Als Edukte kamen 8HQ (Ligand) sowie AlCl<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, als auch Al[OCH-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (Spender des Zentralatoms) zum Einsatz.[74]

Eine Erzeugung dicker Alq<sub>3</sub>-Schichten aus der Gasphase unter Verwendung von 8HQ und TMA wurde ebenfalls berichtet.[76] Allerdings nutzt die berichtete Abscheidung die über Van-der-Waals-Kräfte gegebene Anhaftung von TMA bzw. 8HQ am Substrat. Die via MLD-Prozess angestrebte Selbstlimitierung bzw. die in Folge konforme Abscheidung, auch auf Substraten mit großem Aspektverhältnis, blieb dabei aus. Die kontrollierte Synthese einer Monolage hingegen wird in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal gezeigt. Unter Einbeziehung der im folgenden Abschnitt erläuterten Zusammenhänge werden zur Synthese ebenfalls die Präkursoren 8HQ und TMA genutzt.

### 4.2.2 Energetische Betrachtung der Reaktion zwischen primären Aminen und Trimethylaluminium

Der hier verfolgte Ansatz zur Abscheidung einer Alq<sub>3</sub>-Monolage gründet auf der Ausbildung einer so genannten dativen Bindung zwischen einer Aminogruppe und dem TMA-Molekül. Die Ausprägung dieser Verbindung ist bereits theoretisch vorhergesagt worden.[77, 78] Abbildung 4.2 vergleicht über Dichtefunktional-Berechnungen die Ausprägung zweier Bindungen: einmal zwischen TMA und einem Aminorest (4.2a)) und einmal zwischen TMA und einem Hydroxylrest (4.2b)).

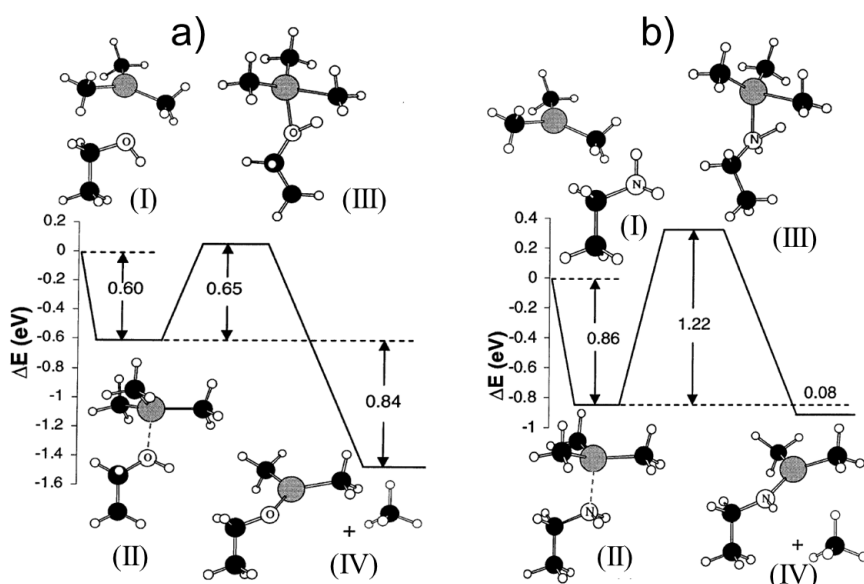


Abb. 4.2: Betrachtung der Reaktionskinetik auf Basis der Dichtefunktionaltheorie: a) zwischen TMA und einer Aminogruppe und b) zwischen TMA und einer Hydroxylgruppe. Die jeweiligen Energiedifferenzen beziehen sich auf die zunächst nicht miteinander in Kontakt gekommenen Spezies (I). Betrachtet wird dann die Ausbildung einer dativen Bindung (II), welche unter Überwindung einer Aktivierungsenergie im Zwischenschritt (III) dann letztendlich zu einer kovalenten Bindung umgesetzt wird (IV). Die Darstellung ist der angegebenen Quelle entnommen, wurde hier allerdings leicht angepasst.[77]

In beiden Fällen wird zunächst eine Bindung ausgebildet, bei der ein Elektronentransfer vom Sauerstoff bzw. vom Stickstoff (freies Elektronenpaar) zum Aluminiumatom (unbesetztes 3d-Orbital) erfolgt. Die nach diesem Elektronenaustausch vorherrschenden Ladungsungleichgewichte bzw. die dadurch hervorgerufenen Coulomb-Kräfte sind die eigentliche Ursache für die Bindung. Diese Art der Bindung wird als dative Bindung bezeichnet und ist in beiden Fällen aufgrund des exothermischen Charakters ( $\Delta E = -0,6 \text{ eV}$  bzw.  $\Delta E = -0,86 \text{ eV}$ ) sehr wahrscheinlich. Zum Ausbilden einer kovalenten Bindung muss, ausgehend von der dativen Bindung, nun allerdings eine Aktivierungsenergie überwunden werden, welche im Fall der OH-TMA-Reaktion mit  $\Delta E = 0,65 \text{ eV}$  wesentlich geringer ist, als im Fall der  $\text{NH}_2$ -TMA-Reaktion mit  $\Delta E = 1,22 \text{ eV}$ . Im Gegensatz zur OH-TMA-Reaktion ist die Ausbildung einer kovalenten  $\text{NH}_2$ -TMA-Bindung damit sehr unwahrscheinlich. Es

wurde abgeschätzt, dass eine Temperatur von  $300\text{ }^\circ\text{C}$  notwendig wäre, um im Fall der TMA- $\text{NH}_2$ -Reaktion die gleiche Reaktionskinetik zu erhalten, wie für eine TMA-OH-Reaktion bei  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Bei den hier in dieser Arbeit vorherrschenden Prozesstemperaturen ( $80\text{ }^\circ\text{C}$  bis  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) ist somit von einer überwiegend dativen Bindung zwischen TMA und der Amino-funktionalisierten Oberfläche auszugehen. Die hier aufgezeigte dative Bindung zwischen TMA und primären sowie ternären Aminen birgt einen weiteren wichtigen Aspekt in sich: Das TMA behält alle drei Methylgruppen und kann so in einem weiteren Reaktionsschritt vollständig umgesetzt werden.

### 4.2.3 Chemische Synthese zur MLD-basierten Abscheidung von $\text{AlQ}_3$

Die Abbildung 4.3 verdeutlicht die hier gewählte Synthese schematisch. Als Unterlage dient dabei ein bereits nach dem in Abschnitt 3.3 diskutierten Verfahren Amino-funktionalisiertes Substrat. Abbildung 4.3 stellt schematisch den Reaktionsablauf dar. Eine  $\text{NH}_2$ -funktionalisierte Oberfläche wird zunächst an TMA exponiert.

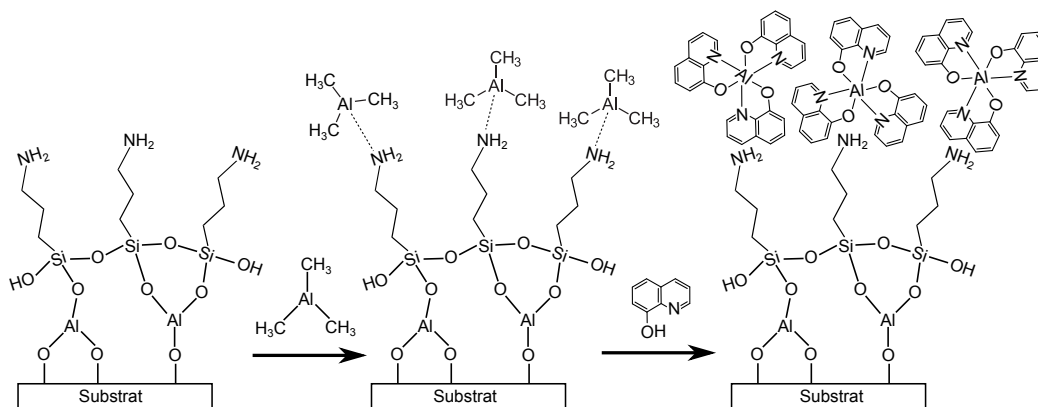


Abb. 4.3: Schema zur sequenziellen  $\text{AlQ}_3$ -Deposition

Das TMA bindet dativ an den  $\text{NH}_2$ -Gruppen an. Die anschließende Exposition von 8-Hydroxychinolin (8HQ) führt dann zur Substitution der Methylgruppen durch je ein 8HQ-Molekül unter Abgabe von Methan. Die  $\text{AlQ}_3$ -Moleküle haften ab diesem Zeitpunkt ausschließlich physisorbiert bzw. über Van-der-Waals-Kräfte gebunden

an dem Substrat an. Unabhängig davon wird über die begrenzte Anzahl an Aminogruppen und die daraus resultierend begrenzte Anzahl an TMA-Molekülen die Selbstlimitierung des Wachstums sichergestellt.

### **4.3 In-situ Wachstumszunahme, Sterik und Selbstlimitierung des Alq<sub>3</sub>-MLD-Prozesses**

Das in Unterabschnitt 4.2.3 beschriebene Schema indiziert eine entsprechende Massenzunahme bei jedem Teilschritt, welche im Folgenden mittels QCM überprüft wird. So bindet im Idealfall jeweils genau ein TMA-Molekül dativ an jede Aminogruppe an. Durch die darauf folgende 8HQ-Exposition werden im Idealfall dann an jedem TMA-Molekül jeweils alle drei Methylgruppen durch die 8HQ-Moleküle substituiert, wobei pro Substitution ein Methan-Molekül entsteht und die Oberfläche unmittelbar verlässt. Zur Überprüfung wird im Folgenden die in-situ gemessene Massenzunahme bewertet. Die erzielten Wachstumsverhältnisse und Massenzunahmen für 80 °C und 150 °C sind vergleichbar. Die Abbildung 4.4 zeigt daher exemplarisch das gemessene Schwingquarzwachstum einer Probe, welche bei 80 °C nach dem hier beschriebenen Schema beschichtet wurde.

### 4.3 In-situ Wachstumszunahme, Sterik und Selbstlimitierung des Alq<sub>3</sub>-MLD-Prozesses

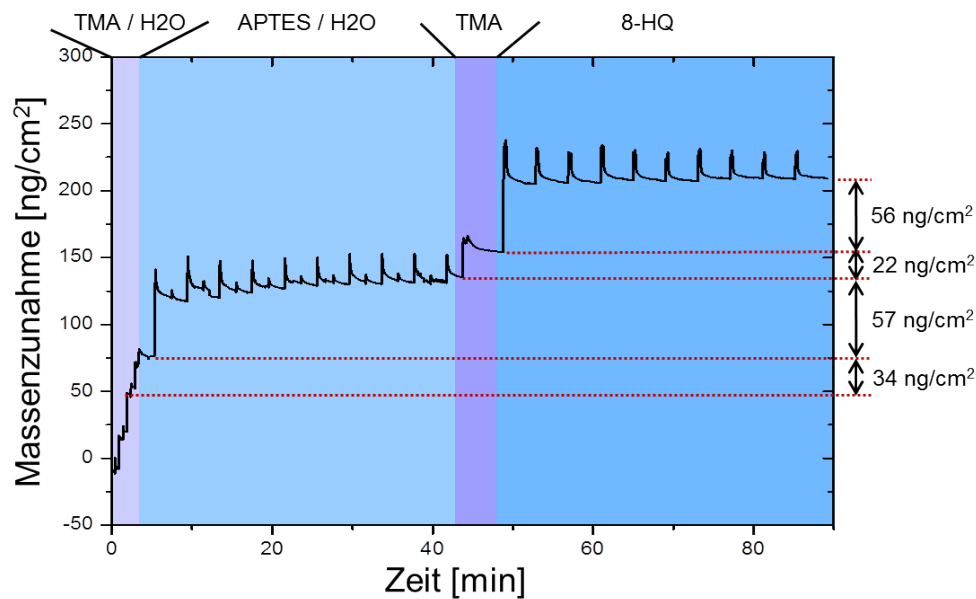


Abb. 4.4: In-situ betrachtete Massenzunahme zur Deposition von Alq<sub>3</sub> bei 80 °C: zu sehen sind (von links nach rechts) die letzten zwei Zyklen zur Erzeugung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, gefolgt von alternierend eingebrachtem APTES und Wasser zur Bereitstellung einer möglichst dicht Amino-funktionalisierten Oberfläche (10 Zyklen). Das anschließend einmalig eingebrachte TMA bindet dativ an den Aminogruppen an und wird letztendlich durch Exposition von 8HQ zu Alq<sub>3</sub> umgesetzt.

Begonnen wurde auch hier wieder mit 20 Zyklen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> um sicherzustellen, dass Schwingquarz und Substrat eine vergleichbare Oberfläche besitzen und somit ein identisches Wachstum der darauf folgenden Schichten gewährleistet ist. Unmittelbar darauf folgt die Oberflächenfunktionalisierung durch zyklisches Einpulsen von APTES und Wasser (10 Zyklen). Die Oberflächenbesetzungsdichte mit APTES-Molekülresten ergibt sich hierbei analog zu Abschnitt 3.3.2 mit 4,1 Molekülen/nm<sup>2</sup>. Ein einzelner TMA-Puls führt in Folge zu einer Massenzunahme von 22 ng/cm<sup>2</sup>. Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von etwa 0,6 TMA-Molekülen pro APTES-Molekül. Es wird also in etwa an jedes zweite APTES-Molekül dativ ein TMA-Molekül gebunden. Die ausreichende Dosierung von TMA wurde sichergestellt und bereits in Kapitel 3 diskutiert. Unklar ist, wieviele APTES-Molekülreste zum Zeitpunkt der TMA-Deposition noch über intakte, zur Verfügung stehende Aminogruppen verfügen (Unterabschnitt 3.3.2). Mögliche Nichtidealitäten der Oberflächen-gebundenen

APTES-Reste wurden bereits theoretisch untersucht.[63–65] Das hier beobachtete Verhältnis kann ein Indiz für „defekte“  $\text{NH}_2$ -Gruppen sein, welche im Rahmen dieser Arbeit aber nicht genauer untersucht wurden. Im Anschluss an die TMA-Exposition wird mehrfach (10x) 8HQ eingepulst. Dies dient der vollständigen Absättigung auch schlechter zugänglicher Substratstellen. Weiter unten beschriebene Abscheidungen (Abschnitt 4.4) auf Substraten mit hohen Aspektverhältnissen haben gezeigt, dass 8HQ mehrfach exponiert werden muss, um bei den verwendeten Prozessparametern eine ausreichende Dosierung auch in Schattenräumen zu gewährleisten. Der über die 8HQ-Expositionen hervorgerufene Massenzuwachs von  $56 \text{ ng/cm}^2$  lässt darauf schließen, dass im Mittel  $\frac{2}{3}$  aller TMA-Moleküle zu  $\text{Alq}_3$  umgesetzt wurden. Die Abweichung von der Erwartung einer vollständigen Umsetzung lässt sich über die sterische Hinderung der Moleküle untereinander begründen. Unter Berücksichtigung der hier abgeschätzten zwei TMA-Moleküle pro  $\text{nm}^2$  und einem angenommenen Durchmesser von etwa 1 nm für ein  $\text{Alq}_3$ -Molekül kann keine vollständige Umsetzung stattfinden, wenn von einer Monolage im Ergebnis ausgegangen wird.[79] Die ersten entstandenen  $\text{Alq}_3$ -Moleküle verhindern die weitere Umsetzung des noch dativ gebundenen restlichen TMA.

#### **4.4 Nachweis der erfolgreichen $\text{Alq}_3$ -Abscheidung durch PL-Untersuchung**

Mitunter der größte Vorteil eines ALD-/MLD-Verfahrens ist die konforme Abscheidung auch auf Oberflächen mit hohen Aspektverhältnissen, ohne das Auftreten von Abschattungen. Mit einer Substratabordnung, wie sie in Abbildung 4.5a) zu sehen ist, wurde die Konformität der Abscheidung überprüft. Zwei Si-Waferstücke mit den Abmaßen 50 mm x 35 mm wurden über 0,1 mm starke Glimmerplättchen an den vier Ecken der Waferstücke auf Abstand gehalten und in dieser Anordnung nach der oben beschriebenen Vorgehensweise bei  $150^\circ\text{C}$  beschichtet. Bestimmt man die kürzeste Entfernung von der Außenkante der Wafer zur Wafermitte, so ergibt sich ein Aspektverhältnis von mindestens 150 für den Spalt.



#### 4.4 Nachweis der erfolgreichen Alq<sub>3</sub>-Abscheidung durch PL-Untersuchung

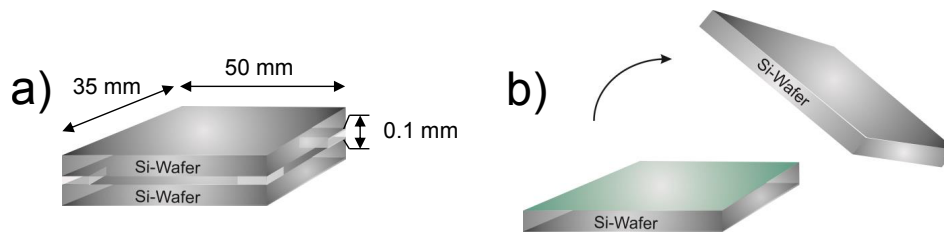


Abb. 4.5: Abscheideexperiment zur Untersuchung der Abscheidehomogenität bei künstlicher Herstellung eines großen Aspektverhältnisses: a) die zur MLD-Abscheidung im Reaktor realisierte Anordnung besteht aus zwei Waferstücken (50 mm x 35 mm), die mittels 0,1 mm dicker Glimmerplättchen an den vier Ecken auf Abstand gehalten wurden. b) Nach Abscheidung von Alq<sub>3</sub> bei 150 °C, wie oben diskutiert, wurden die bei der beschriebenen Anordnung innenliegenden Flächen homogen mit UV-Licht ( $\lambda = 375$  nm) angeregt.

Die Abbildung 4.6 zeigt die Waferinnenseiten für zwei auf diese Art durchgeführte Abscheidungen, homogen beleuchtet durch eine UV-Lampe, wobei in einem Fall (Abbildung 4.6a)) nur einmal 8HQ gepulst wurde, während im anderen Fall (Abbildung 4.6b)) zehn 8HQ-Pulse erfolgten. An diesem Vergleich wird deutlich, dass zwar bereits nach dem ersten Puls auf der gut zugänglichen Oberfläche des Schwingquarzes eine ausreichende Dosierung stattfand (keine nennenswerte Massenzunahme durch mehrfache Exposition); dass aber für Schattenräume unter Umständen andere Kon-ditionen gelten, um eine ausreichende Dosierung zu gewährleisten.

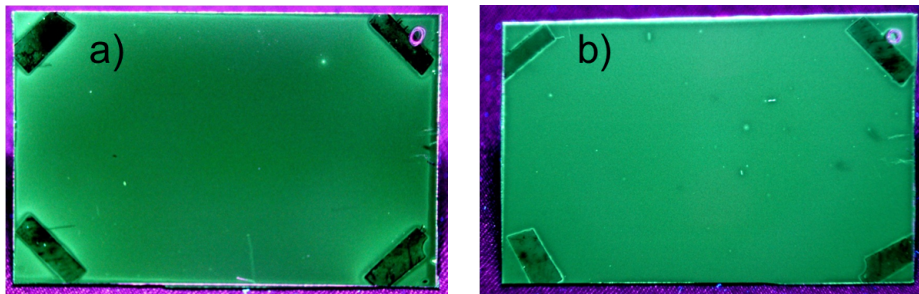


Abb. 4.6: Langzeitbelichtete Fotografien zweier via MLD Alq<sub>3</sub>-beschichteter Silizium-Waferstücke, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{max} = 375$  nm): a) Hergestellt durch einmalige Exposition von 8-Hydroxychinolin (8HQ). Großflächig ist deutlich inhomogene Fluoreszenz erkennbar. b) Hergestellt durch zehnfache Exposition von 8HQ. Die Fluoreszenz ist visuell großflächig homogen.

## 4.5 Untersuchung der abgeschiedenen Alq<sub>3</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur

Um den Einfluss der Prozesstemperatur auf die Struktur und die PL-Eigenschaften der prozessierten Alq<sub>3</sub>-Schicht zu untersuchen, fanden die weiterführenden Betrachtungen an Proben statt, die bei zwei ausgewählten Abscheidetemperaturen (80 °C und 150 °C) realisiert wurden.

### 4.5.1 Spektral- sowie zeitaufgelöste Photolumineszenz

Die zu erwartende Spektralverteilung der PL hängt zunächst stark vom vorliegenden Isomer (facial/meridional) ab.[72] Darüber hinaus wird die PL eines jeden Alq<sub>3</sub>-Moleküls von den benachbarten Molekülen beeinflusst. Somit ist die PL auch davon abhängig, ob das Alq<sub>3</sub> in einer kristallinen oder amorphen Form vorliegt. Generell ist Alq<sub>3</sub> in der Lage insgesamt vier unterschiedliche Kristallstrukturen ( $\alpha$ -Alq<sub>3</sub>,  $\beta$ -Alq<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Alq<sub>3</sub>,  $\delta$ -Alq<sub>3</sub>) auszuprägen.[72, 80, 81] Über Kenntnis der spektralen Verteilung der PL lässt sich so auf das vorliegende Isomer und auf die Kristallinität rückschließen. Abbildung 4.7a) stellt die normierten PL-Spektren einer bei 80 °C und einer bei 150 °C prozessierten Probe gegenüber.

#### 4.5 Untersuchung der abgeschiedenen Alq<sub>3</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur

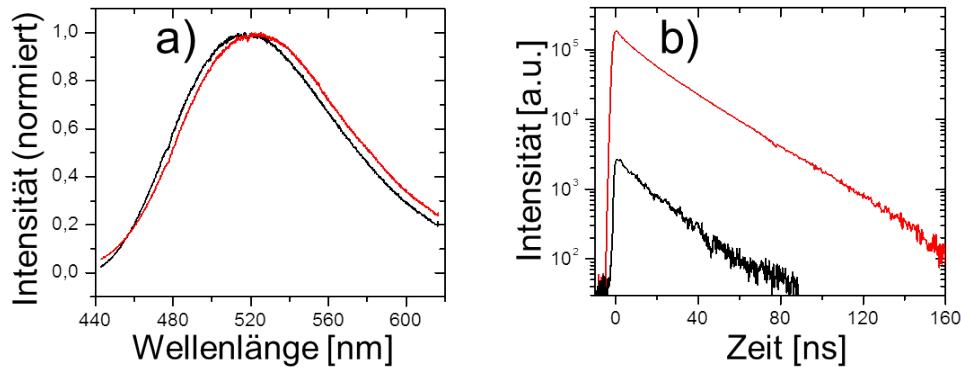


Abb. 4.7: Spektral- sowie zeitaufgelöste Photolumineszenz zweier via MLD aufgebrachtener Alq<sub>3</sub>-Schichten bei 80 °C (rot) beziehungsweise bei 150 °C (schwarz) prozessiert: a) spektral aufgelöste normierte Lumineszenz. Die Anregung erfolgte mit einem Dauerstrich-Diodenlaser (50 mW /  $\lambda = 405$  nm). Die bei 80 °C abgeschiedene Schicht weist ein spektrales Maximum bei  $\lambda = 524$  nm auf, während die bei 150 °C prozessierte Schicht ein Maximum bei  $\lambda = 517$  nm zeigt; b) Zeitaufgelöste Lumineszenz. Die zeitaufgelöste Messung der 80 °C-Probe erlaubt unter Annahme eines biexponentiellen Zerfalls die Bestimmung beider Zeitkonstanten zu  $\tau_1 = 5,9$  ns und  $\tau_2 = 22,3$  ns. Für die 150 °C-Probe ergibt sich ein vergleichbares Abklingen der PL.

Die im Fall der bei 150 °C prozessierten Probe beobachtete PL weist ein spektrales Maximum bei  $\lambda = 517$  nm auf und verfügt sonst über keine Nebenmaxima. Dieses weist zunächst auf rein meridionales Alq<sub>3</sub> hin, da faciales Alq<sub>3</sub>, unabhängig von der vorliegenden Form, wesentlich kurzwelliger emittiert ( $\lambda = 470$  nm).[72] Die für Alq<sub>3</sub> berichteten kristallinen Formen wurden ebenso auf ihre PL hin untersucht, wie die amorphe Form.[72, 79] Im Vergleich zeigt sich so eine gute spektrale Übereinstimmung mit meridionalen Alq<sub>3</sub>, welches in  $\beta$ -Form vorliegt.[79] Im Unterschied dazu ist das spektrale PL-Maximum der bei 80 °C prozessierten Probe mit etwa 524 nm deutlich rot-verschoben. Die spektrale Lage lässt sich einer amorphen Schicht zuordnen.[72] Thermisch aufgedampfte (ebenfalls amorphe) Schichten von 1 nm bzw. 5 nm Dicke zeigten eine zur 80 °C-MLD-Probe nahezu identische spektrale PL-Verteilung. Neben der spektralen Verteilung der Lumineszenz lassen sich photolumineszente Materialien auch über die Zerfallszeit der Lumineszenz charakterisieren (Abschnitt 2.1). Für die 80 °C-Probe wurden auf Basis eines biexponentiellen Fits die Zerfallszeiten zu  $\tau_1 = 5,9$  ns und  $\tau_2 = 22,3$  ns bestimmt (Abbildung 4.7b)), wobei diese Werte charakteristisch für Alq<sub>3</sub> sind.[82, 83] Die zeitaufgelöste Messung

der 150 °C-Probe zeigte aufgrund anders gewählter Messparameter eine insgesamt schwächere PL. Die relativen zeitlichen Abnahmen der PL beider Proben stimmen allerdings in guter Näherung überein.

#### 4.5.2 Mikroskopische PL-Analysen der Konformität

Der oben aufgezeigte Zusammenhang zwischen Abscheidetemperatur, PL-Charakteristik und Morphologie der erzeugten Alq<sub>3</sub>-Schicht legt eine mikroskopische Untersuchung nahe. Hierzu wurde die erneut UV-angeregte Probe aus 4.4 bei 500-facher Vergrößerung betrachtet (Abbildung 4.8).

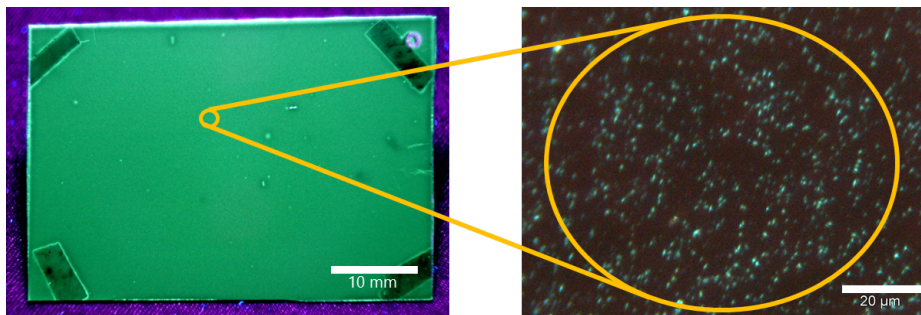


Abb. 4.8: Optische Mikroskopie-Aufnahme eines via 150 °C-MLD Alq<sub>3</sub>-beschichteten Silizium-Waferstücks, angeregt mit UV-Licht ( $\lambda_{max} = 375$  nm: links die makroskopische Aufnahme der Probe, erneut großflächige Homogenität der PL feststellbar; die 500-fache Vergrößerung eines Flächenausschnitts offenbart, dass nur einige zufällig verteilte „Spots“ zur PL beitragen.

Man erkennt hier deutlich, dass nur einige wenige Bereiche lumineszieren, während der größte Teil der Fläche, zumindest in Relation zur PL dieser Bereiche, dunkel bleibt. Die auf dem beschichteten Substrat vorgefundenen stark lumineszenten Bereiche legen eine Anhäufung des abgeschiedenen lumineszenten Materials nahe.

## 4.5 Untersuchung der abgeschiedenen Alq<sub>3</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur

### 4.5.3 Mikroskopische morphologische und topographische Charakterisierung

Um die dominant fluoreszierenden Bereiche einer bei 150 °C prozessierten Schicht genauer zu untersuchen, wurde die Probe, an der bereits die Flecke nachgewiesen wurden, mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) vermessen. Abbildung 4.9a) zeigt einen entsprechenden Probenausschnitt.

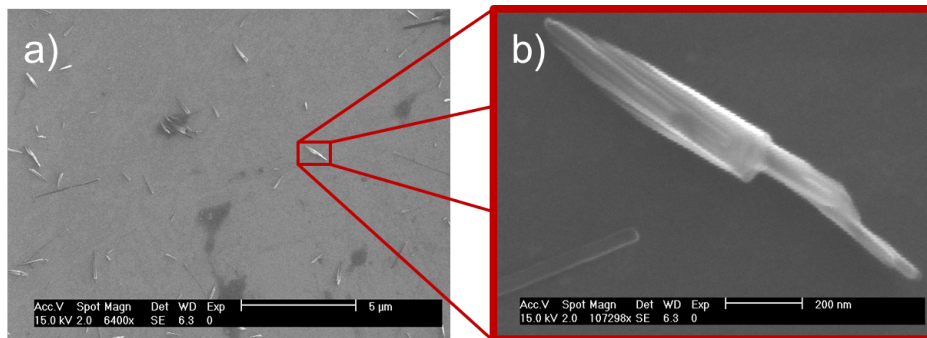


Abb. 4.9: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme einer bei 150 °C MLD-prozessierten Alq<sub>3</sub>-Schicht auf Silizium. a) Der gewählte 1 µm-Maßstab lässt nadelförmige Strukturen erkennen. b) bei Ausschnittsvergrößerung einer solchen Struktur werden für Kristalle typische Charakteristika erkennbar.

Dabei sieht man kleine nadelartige, auf der sonst glatten Oberfläche aufsitzende, Strukturen. Häufigkeit und Größe dieser Strukturen stimmen mit der Verteilung der fluoreszierenden „Spots“ überein. Die Geometrie lässt auf eine selbstorganisierte Kristall-artige Materialansammlungen mit hoher Symmetrie, im Folgenden als „Kristallite“ bezeichnet, schließen.[84] An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass das final erzeugte Alq<sub>3</sub> nur physisorbiert (über schwache Van-der-Waals-Kräfte gebunden) an der Oberfläche anhaftet. Außerdem verfügen die Alq<sub>3</sub>-Moleküle durch die vorherrschenden Temperaturen während der Prozessierung über eine nicht unwesentliche thermische Energie. Eine Desorption der Moleküle ist zwar nicht zu erwarten und wurde auch via Schwingquarzmessung nicht beobachtet, dafür unter Umständen eine Umstrukturierung der erzielten Monolage unmittelbar nach der Abscheidung. Auf die Schwingquarzmessung hätte diese Umstrukturierung keinen

Einfluss, da die Oberflächen-gebundene Masse in Summe erhalten bliebe. Offensichtlich kommt es im Falle einer 150 °C-Prozessierung unmittelbar nach der Alq<sub>3</sub>-Entstehung zur Reorganisation der Oberfläche hin zu kristallinen Ansammlungen, was in Einklang mit den aufgenommenen PL-Spektren ist. Die Ausbildung solcher Kristallite durch Umstrukturierung eines dünnen Films unter erhöhten Temperaturen wurde im Fall von Alq<sub>3</sub> bereits berichtet.[85]. Allerdings spielen hier neben der Temperatur noch andere Faktoren, wie zum Beispiel die Oberflächenenergie des zugrunde liegenden Substrats (hier die Amino-funktionalisierte Oberfläche), eine Rolle. Im Fall einer Abscheidung bei 80 °C sieht die Oberfläche hingegen glatt aus, wie die Gegenüberstellung in Abbildung 4.10a) und 4.10b) unmittelbar aufzeigt.

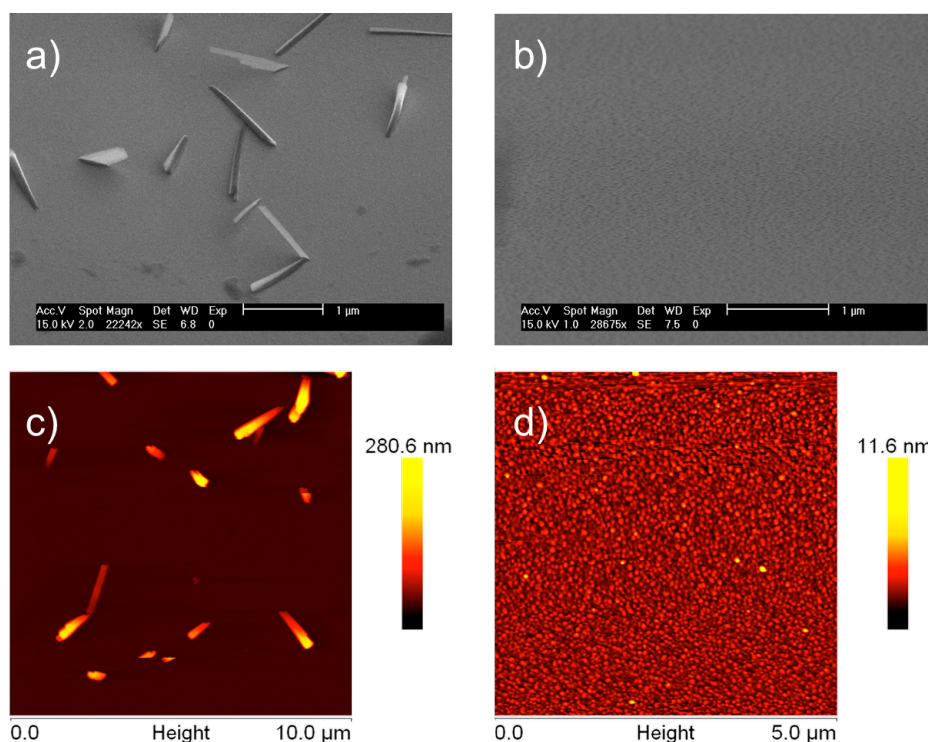


Abb. 4.10: Topographie-Vergleich zwischen auf Silizium bei 80 °C und bei 150 °C prozessierten MLD-Alq<sub>3</sub>-Schichten anhand von REM- und AFM-Aufnahmen. a) REM-Aufnahme einer 150 °C-Probe; b) REM-Aufnahme einer 80 °C-Probe; c) AFM-Aufnahme einer 150 °C-Probe; d) AFM-Aufnahme einer 80 °C-Probe.

#### 4.5 Untersuchung der abgeschiedenen Alq<sub>3</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Abscheidetemperatur

Höhenprofile beider Schichten, mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) aufgenommen, (Abbildungen 4.10c) und 4.10d)) bestätigen den über die REM-Aufnahmen gewonnenen Eindruck. Die bei 150 °C prozessierten Proben zeigen hervorstehende, länglich verlaufende Strukturen, die von einer Kante zur anderen in ihrer Höhe zunehmen. Eine Abschätzung der Höhe ergibt hier etwa 300 nm. In Relation hierzu sind die Flächen zwischen den Kristalliten als flach zu bezeichnen. Im Fall der bei 80 °C prozessierten Probe weist die Topographie einen typischen Höhenunterschied von unter 4 nm auf. Die Bedeckung der Oberfläche ist somit sehr homogen, was die Vermutung einer Umstrukturierung stützt. Des Weiteren wurde eine zunächst glatte bei 80 °C prozessierte Probe für 10 min bei 100 °C unter Stickstoffatmosphäre getempert (Abbildung 4.11). Zu erkennen ist die beginnende Ausbildung eines Kristalliten, welcher eine Ansammlung des Alq<sub>3</sub> seiner unmittelbaren ursprünglichen Umgebung darstellt. Die in unmittelbarer Nähe fehlende, weiter entfernt aber noch nahezu intakte Alq<sub>3</sub>-Schicht ist eine Indikation dafür, dass der Vorgang noch nicht abgeschlossen ist. Die oben bereits beobachtete Form des Kristalliten ist hier ebenfalls noch nicht voll ausgebildet. Eine Temperatur-induzierte Umstrukturierung der Oberfläche ist allerdings hiermit nachgewiesen.

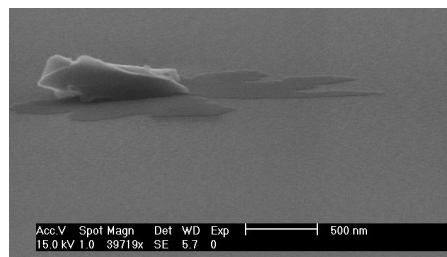


Abb. 4.11: REM-Aufnahme einer bei 80 °C auf Silizium prozessierten Alq<sub>3</sub>-Schicht, getempert für 10 min bei 100 °C unter Stickstoffatmosphäre, betrachtet unter einem Winkel von 30°.

#### 4.5.4 Quenching durch leitenden Substratuntergrund

Die Erscheinung der Lumineszenz beruht, vereinfacht gesagt, auf der Generation von Elektron-Loch-Paaren, welche bei anschließender Rekombination Licht emittieren (Abschnitt 2.1). Nun existieren verschiedene Mechanismen, welche nach der

Elektron-Loch-Paar-Erzeugung die Rekombination unter Abgabe von sichtbarem Licht verhindern. Der Effekt der sogenannten Lumineszenzlöschung (Quenching) wird in Abschnitt 4.11 bzw. in Kapitel 5 noch ausführlich anhand unterschiedlicher zu detektierender Analyten diskutiert. Davon abgesehen tritt Quenching bei  $\text{Alq}_3$  auch aufgrund der Wechselwirkung zwischen Fluorophor und einem leitenden Substratuntergrund auf.[86] Da hier typischerweise Silizium als Substrat Verwendung findet, soll diese Wechselwirkung ebenfalls kurz diskutiert werden. Zu diesem Zweck wurde neben den beiden Abscheidetemperaturen als Parameter nun die im Prozess zunächst aufgetragenen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spacerschichten zu 2 nm bzw. zu 22 nm gewählt. Auf den Si-Wafern befindet sich grundsätzlich eine natürliche  $\text{SiO}_2$ -Schicht von etwa einem Nanometer Dicke. Zusammen mit der im Prozess obligatorischen APTES-Schicht von etwa einem Nanometer ergibt sich so für das aufgetragene  $\text{Alq}_3$  ein Mindestabstand von etwa 4 nm bzw. von 24 nm. Die für ein Quenching dieser Art typischen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen haben eine Wirkungsreichweite von wenigen Nanometern, nehmen allerdings mit der sechsten Potenz des Abstandes ab.[29] Die Abbildungen 4.12a) und 4.12b) stellen die unnormierten PL-Spektren für beide Prozesstemperaturen (links 150 °C, rechts 80 °C) gegenüber.

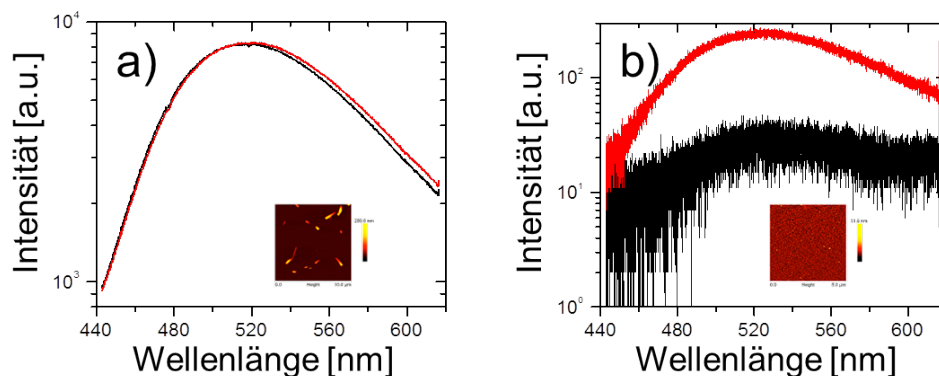


Abb. 4.12: PL-Messungen an auf Silizium prozessierten  $\text{Alq}_3$ -Schichten unter Variation der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichtdicke. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dicke beträgt hierbei jeweils 2 nm (schwarz) bzw. 22 nm (rot): a) Prozessierung bei 150 °C. b) Prozessierung bei 80 °C.

Im jeweiligen Graphen sind die beiden Spektren unter Variation der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Dicke dargestellt. Im Fall der 150 °C-Prozessierung sieht man kaum einen Unterschied in Abhängigkeit von der Dicke des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Spacers. Dies ist nicht verwunderlich, da die



oben schon diskutierten Kristallite typischerweise eine Höhe von 300 nm auf dem Substrat haben. Die bei 80 °C präparierten Substrate unterscheiden sich hingegen stark bezüglich ihrer PL-Intensität untereinander. So ist die PL im Fall der dünneren Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Zwischenlage nur ein Zehntel so intensiv wie im Fall der dicken Zwischenlage. Da die fluoreszente Alq<sub>3</sub>-Monolage nach Finalisierung der Abscheidung als solche erhalten bleibt, ist der Abstand aller Alq<sub>3</sub>-Moleküle zum Si-Wafer direkt durch den Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spacer bestimmt. Alle weiteren in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beziehen sich explizit auf Proben, die bei 80 °C prozessiert wurden, es sei denn, es wird explizit auf eine Änderung der Prozesstemperatur hingewiesen.

### 4.6 Ermittlung der Alq<sub>3</sub>-Schichtdicke

Mit dem Nachweis der konformen Abscheidung stellt sich die Frage nach der Dicke der vorliegenden Alq<sub>3</sub>-Schicht. Diese Frage wird im Folgenden mittels optischer Emissions- und Absorptionsspektroskopie untersucht.

#### 4.6.1 Schichtdickenabschätzung auf Basis der PL-Intensität

Der Zusammenhang zwischen der Schichtdicke einer fluorophoren Schicht und ihrer PL-Intensität ist, zunächst oberflächlich betrachtet, linear da bei doppelter Materialmenge und konstanter Anregung pro Materialmenge auch doppelt so viel Material emittiert. Im Detail gilt allerdings zu beachten, dass die Anregung mit der Eindringtiefe entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz exponentiell abnimmt. Die hier betrachteten Schichtdicken lassen allerdings eine Vernachlässigung dieser Dämpfung zu, da die charakteristische Eindringtiefe des hier vorliegenden Alq<sub>3</sub> viel größer ist, als die verglichenen Schichtdicken (Abbildung 4.14). Ein weiterer Einfluss kann durch das Substrat gegeben sein, welches wie in 4.5.4 beschrieben bei Unterschreiten einer Mindestdistanz das Alq<sub>3</sub> quencht. Außerdem wurde berichtet, dass die Quanteneffizienz der PL für Schichtdicken kleiner 10 nm mit zunehmender Schichtdicke

ansteigt.[87] Unabhängig von diesen Einflüssen bleibt die Intensität mit zunehmender Schichtdicke streng monoton steigend, da eine Vergrößerung der Schichtdicke stets bedeutet, dass zusätzliches Material (wenn auch schwächer) angeregt wird und so emittiert. Auskopplungseffekte können hier ebenfalls vernachlässigt werden, da die untersuchten Schichtdicken viel kleiner als die Wellenlängen des betrachteten Spektrums sind. Somit lassen sich über bekannte Schichtdicken mit jeweils einmal stärkerer PL und einmal schwächerer PL Schranken definieren, zwischen denen die zu bestimmende Schichtdicke einzuordnen ist, wenn auch ihre PL-Intensität zwischen denen der schon bekannten Schichtdicken liegt. Eine Abschätzung auf diesem Wege wurde anhand von Abbildung 4.13 durchgeführt.

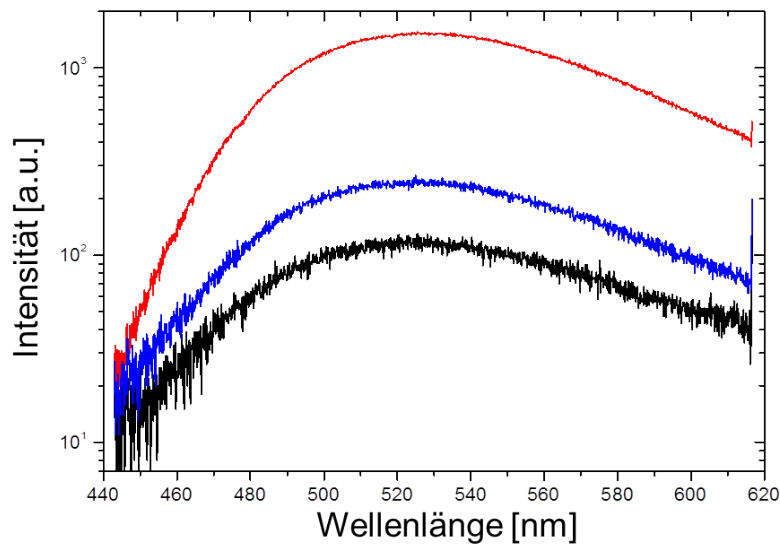


Abb. 4.13: Spektral aufgelöste PL-Messungen einer bei 80 °C MLD-prozessierten Alq<sub>3</sub>-Schicht (blau) im direkten Vergleich zu zwei thermisch aufgedampften Alq<sub>3</sub>-Schichten mit 1 nm (schwarz) bzw. 5 nm (rot) nomineller Schichtdicke. Die zum Aufdampfen verwendeten Substrate wurden der Vergleichbarkeit halber zunächst via MLD mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und durch APTES funktionalisiert.

Als Vergleich dienen die PL-Spektren von thermisch aufgedampftem Alq<sub>3</sub>, das eine via Schwingquarz bestimmte Dicke von 1 nm bzw. 5 nm aufweist. Als Substrat wurde Silizium, mit natürlichem Oxid bedeckt (1nm), verwendet. Außerdem wurden, analog zu der MLD-prozessierten Probe, die beiden Referenzproben zunächst via

ALD/MLD mit 22 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einer Monolage APTES beschichtet. Hierdurch konnte, wie oben schon gezeigt (Abschnitt 4.5.4), ein Untergrund-bedingtes Quenching verringert und die Vergleichbarkeit aller drei Proben sichergestellt werden. Man erkennt am direkten Vergleich, dass sich die MLD-prozessierte Probe bezüglich ihrer PL-Intensität zwischen den beiden anderen Proben einordnet. Es lässt sich auf Basis der Skalierung abschätzen, dass die MLD-prozessierte Schicht eine nominelle Dicke <2 nm aufweist. Anders, als beispielsweise im Falle einer Absorptionsmessung, ist die Photolumineszenz auch von dem Abstand der Moleküle untereinander beeinflusst.

### 4.6.2 Schichtdickenbestimmung durch Absorptionsmessung

Die Abschätzung einer Schichtdicke unter Berücksichtigung der Absorptionsgesetzmäßigkeit nach Lambert-Beer ist, anders als eine Abschätzung auf Basis der PL-Intensität, ausschließlich von der Dicke und der optischen Dichte eines Materials abhängig. Da sowohl aufgedampftes als auch bei 80 °C MLD-prozessiertes Alq<sub>3</sub> in amorpher Form vorliegt, können die Absorptionskoeffizienten beider Schichten als gleich angenommen werden. Die Reflexion wurde zur Bildung der Absorption mitgemessen und entsprechend herausgerechnet. Abbildung 4.14 zeigt die bestimmten Absorptionsspektren für eine MLD-abgeschiedene Alq<sub>3</sub>-Lage und eine 1,5 nm dicke aufgedampfte Schicht. In beiden Fällen wurde als Substrat Glas verwendet. Das bedampfte Glassubstrat trägt auch hier wieder den zur MLD-Abscheidung genutzten Schichtunterbau, bestehend aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und einer Lage APTES. Die beiden Spektren wurden zur besseren Vergleichbarkeit gleich skaliert und verfügen so über unterschiedliche Ordinaten. Die spektralen Charakteristika stimmen prinzipiell untereinander sowie auch mit für Alq<sub>3</sub> berichteten Spektren überein. Bei gleicher angenommener optischer Dichte und einem vergleichbaren Grad der Bedeckung ergibt sich allerdings für die MLD-Schicht nur eine Drittel bzw. halb so dicke Schicht, wie im Fall der bedampften Probe. Die Dicke der MLD-prozessierten Schicht kann daher nach dieser Messmethode auf etwa 0,5 nm bis 0,75 nm geschätzt werden.

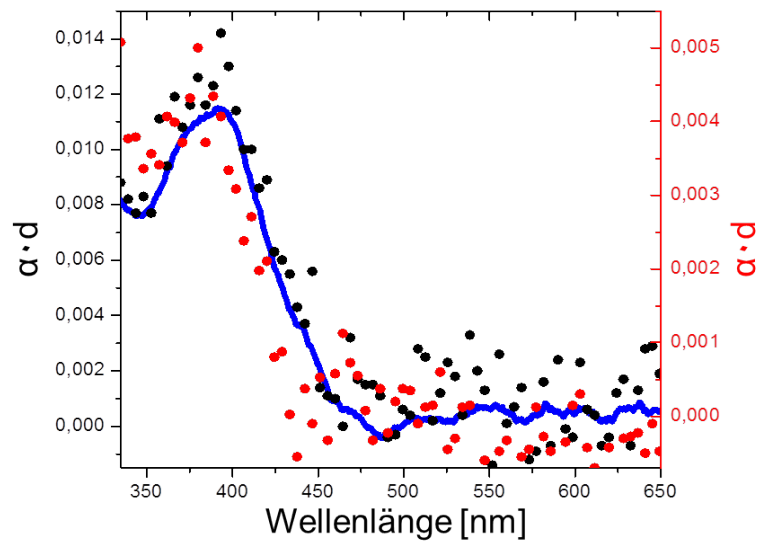


Abb. 4.14: Absorptionsspektren einer bei 80 °C aufgetragenen MLD-Alq<sub>3</sub>-Schicht (rot) und einer 1,5 nm-dicken aufgedampften Referenzschicht (schwarz). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Ordinaten ( $\alpha \cdot d$ ) beider Messungen unterschiedlich skaliert. Die so erzielte Deckungsgleichheit beider Absorptionsspektren lässt eine Schätzung der MLD-prozessierten Alq<sub>3</sub>-Schichtdicke zu. Eine Führungslinie (blau) ist ebenfalls eingezeichnet.

## 4.7 Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen der Alq<sub>3</sub>-Schichten

Die bisher durchgeführten Untersuchungen berücksichtigen überwiegend die elektrooptischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten. Im Folgenden findet eine Untersuchung der Proben nach den jeweiligen Prozessschritten auf Basis der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) statt. Die hierzu durchgeführten Messungen geben Auskunft über die Reaktionsmechanismen sowie die quantitativen Massenverhältnisse der Materialien. Außerdem lassen sie eine weitere unabhängige Abschätzung der Schichtdicken zu. Die XPS stellt ein Oberflächen-sensitives Analyseverfahren (wenige nm Eindringtiefe) zur chemischen Zusammensetzung eines Festkörpers dar.[88, 89]

Um das im Alq<sub>3</sub> enthaltene Aluminium detektieren zu können, wurde der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Spacer durch Zirkoniumdioxid (ZrO<sub>2</sub>) ersetzt. Prozessiert wurden drei Proben, wobei eine als Referenzprobe dient und ausschließlich die ZrO<sub>2</sub>-Schicht trägt. Eine Zweite wurde zusätzlich zu dieser ZrO<sub>2</sub>-Schicht durch APTES funktionalisiert und eine dritte Probe verfügt über den vollständigen Stapel einschließlich Alq<sub>3</sub>. Abbildung 4.15 zeigt schematisch das Schichtsystem (a)) sowie die spektralen Ausschnitte zum Nachweis von Zirkonium (b)), Silizium (c)), Stickstoff (d)) und Aluminium (e)) und Sauerstoff (f)).

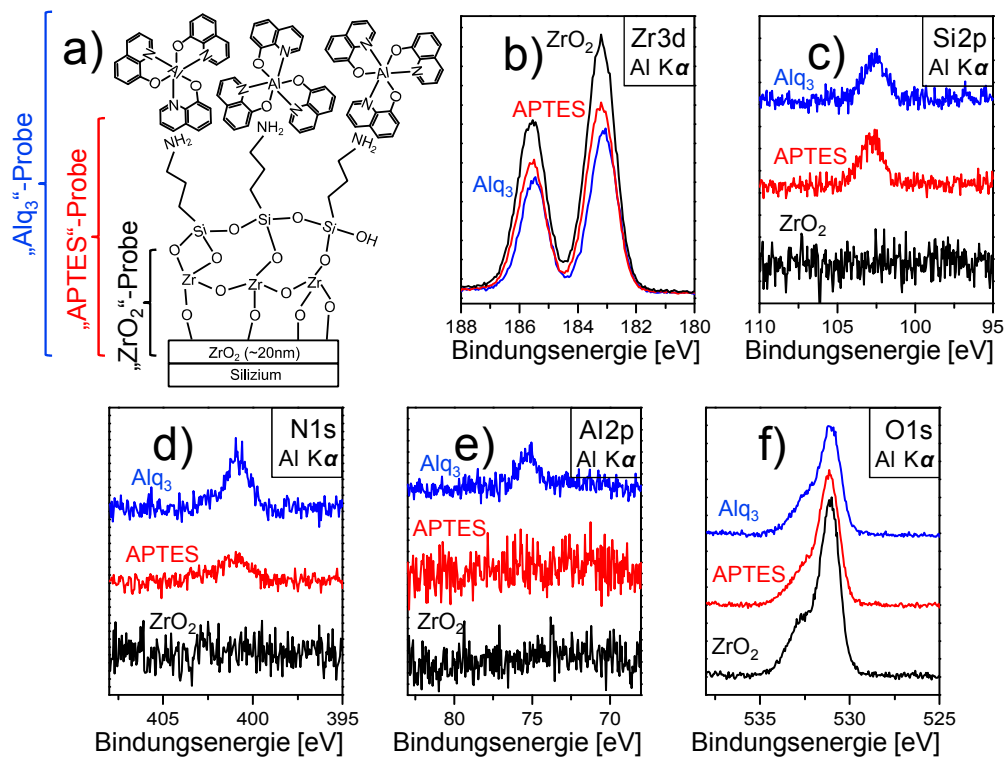


Abb. 4.15: Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchung (XPS) des Alq<sub>3</sub>-Schichtsystems: a) Schematische Darstellung des jeweils hergestellten Probenstapels; b)-f) Die Intensitätsspektren zeigen jeweils einen Energie-aufgelösten Ausschnitt, der sich den jeweiligen Bindungsenergien zuordnen lässt. Diese Bindungsenergien korrespondieren mit den folgenden Orbitalen: b) Zr3d, c) Si2p, d) N1s, e) Al2p, f) O1s.[90]

Die in den Abbildungen verwendeten Namen der drei Proben orientieren sich an der jeweils zuletzt aufgetragenen Schicht. So sind die Proben hier mit „ZrO<sub>2</sub>“, „APTES“ und „Alq<sub>3</sub>“ benannt. Betrachtet man zunächst den spektralen Ausschnitt von 180 eV bis 188 eV, sieht man zwei deutliche Peaks im Fall der ZrO<sub>2</sub>-Probe, welche dem 3d-Orbital des 20 nm-dicken ZrO<sub>2</sub>-Untergrundes zuzuordnen sind (Abbildung 4.15b)). Der gleiche Doppelpeak ist im Fall der APTES-Probe stark und im Fall der Alq<sub>3</sub>-Probe noch stärker gedämpft. Die aufbauenden Schichten schirmen das Signal des Zirkoniums ab. Aus der Stärke der Dämpfung lassen sich die Dicken der APTES-Schicht bzw. der Alq<sub>3</sub>-Schicht mit 1,1 nm bzw. 0,7 nm abschätzen. Die hier-

zu angenommenen mittleren freien Weglängen sind  $41 \text{ \AA}$  für APTES und  $34 \text{ \AA}$  für  $\text{Alq}_3$ . [91] Die auf diese Weise ermittelte  $\text{Alq}_3$ -Dicke von  $0,7 \text{ nm}$  bestätigt die Ergebnisse aus den anderen Messmethoden. Darüber hinaus bleibt festzuhalten, dass sich an der  $\text{ZrO}_2$ -Probe kein Silizium detektieren lässt (Abbildung 4.15c)). Dies ist die Grundvoraussetzung, um an der „APTES“-Probe auch das APTES anhand des  $\text{Si}2\text{p}$ -Peaks nachweisen zu können. Die APTES-Probe, so wie die  $\text{Alq}_3$ -Probe weisen beide entsprechend einen deutlichen  $\text{Si}2\text{p}$ -Peak auf, wodurch die Deposition von APTES nachgewiesen ist. Das Vorhandensein von Aminogruppen äußert sich im  $\text{N}1\text{s}$ -Peak, welcher nach der Deposition von APTES zu beobachten ist und sich durch die Deposition von  $\text{Alq}_3$  und dem darin enthaltenen Stickstoff noch verstärkt (Abbildung 4.15d)). Der  $\text{Al}2\text{p}$ -Peak ist erwartungsgemäß nur im Fall der  $\text{Alq}_3$ -Probe zu beobachten (Abbildung 4.15e)). Die hier ausgeführten Beobachtungen bestätigen das Schema zur Schritt-für-Schritt-Deposition (Abschnitt 4.2.3). Aus dem  $\text{Si}2\text{p}$ -Peak und dem  $\text{Al}2\text{p}$ -Peak lässt sich außerdem, unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte, ein Molekülverhältnis (TMA / APTES) von etwa  $0,5$  abschätzen. [92] Dies ist wiederum in guter Übereinstimmung mit den in Unterabschnitt 4.2.3 diskutierten Massenzunahmen und Wachstumsverhältnissen.

### **4.8 Analyse des Abscheideprozesses durch Auslassen einzelner Prozessschritte**

Hier soll nun die Notwendigkeit der einzelnen Prozessierungsschritte aufgezeigt werden. Dazu wurden nacheinander einzelne Schritte weggelassen und unter der jeweiligen „Variation“ das Schwingquarzwachstum sowie die resultierende PL des Schichtsystems betrachtet. Die Schemata der Variationen sind in Abbildung 4.16 dem Schema der schon bekannten Prozessierung gegenübergestellt.

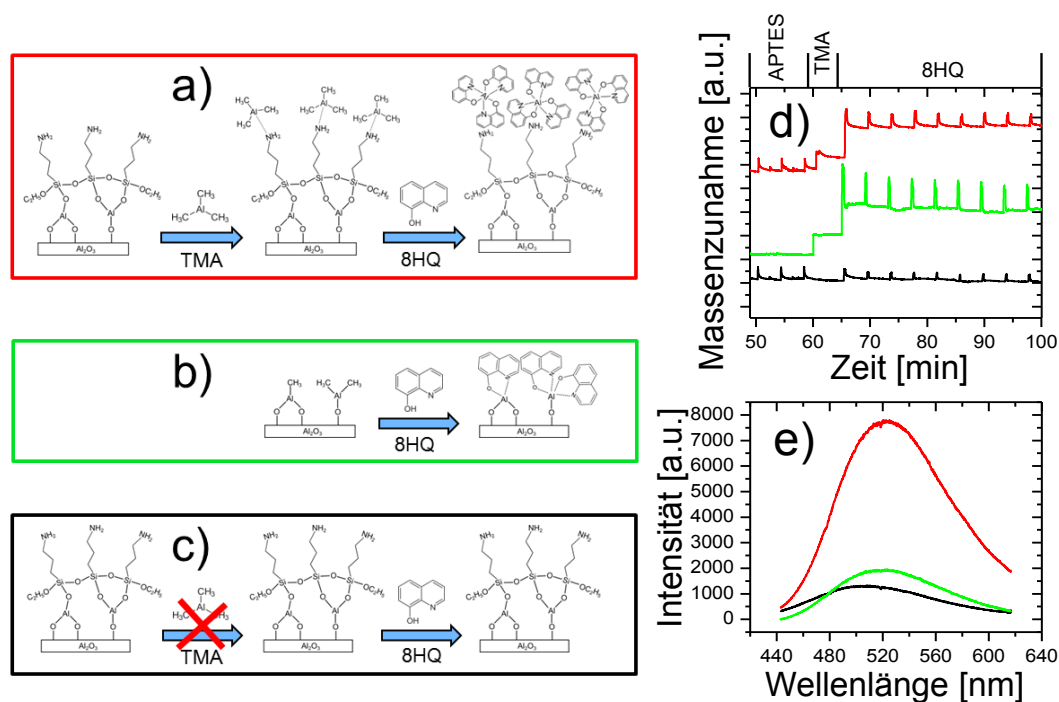


Abb. 4.16: Schematische Darstellung der Prozessvariationen: a) Vollständiger Prozess zur  $\text{AlQ}_3$ -Abscheidung. b) Weglassen der Aminofunktionalisierung führt zu kovalent an die Oberfläche angebundenem 8HQ. c) Weglassen des TMA-Pulses d) Resultierende Massenzunahmen; e) Photolumineszenzspektren

Wird zunächst die Sequenz der Aminofunktionalisierung weggelassen (4.16b)), stellt der darauf folgende einzelne TMA-Puls nur einen weiteren halben Zyklus der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Abscheidung dar. Die nun Oberflächen-gebundenen TMA-Reste reagieren mit dem anschließend eingebrachten 8HQ ab. Naheliegender ist, dass sich die 8HQ-Liganden auch hier wieder an die vom TMA-Rest bereitgestellten Aluminium-Atome anlagern. Im Unterschied zum  $\text{AlQ}_3$  können hier allerdings nur ein bis zwei Liganden eine Bindung eingehen, da das Aluminium-Atom als Teil der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Fläche kovalent mit dem Untergrund verbunden ist. Dies zeigt sich auch im direkten Vergleich der Wachstumsverhältnisse von 8HQ zu TMA (Abbildung 4.16d)). Es findet im Vergleich zum regulären Prozess mehr Massenzunahme durch TMA statt, da die hier nun beteiligten Hydroxylgruppen in größerer Dichte vorliegen, als sonst die Aminogruppen. Trotzdem findet weniger Massenzunahme durch anschließende 8HQ-Exposition



#### 4.9 Beschichtung poröser großflächiger Strukturen im Hinblick auf sensorische Applikationen

---

statt. Objektiv gesehen ist die Summe der pro Fläche deponierten 8HQ-Moleküle allerdings nahezu äquivalent. Bei Betrachtung der Photolumineszenz (4.16e)) offenbart sich allerdings ein großer Unterschied in der Intensität, während die spektrale Lage des Maximums leicht blau-verschoben ist. Ursache ist die kovalente Anbindung des Aluminiums zum Substrat. Die Abnahme der PL-Intensität sowie die beobachtete Blau-Verschiebung sind in Einklang mit Berichten über  $\text{Alq}_3$ , welches einem Hydrolyseprozess unterworfen wurde.[93]

Durch Weglassen des ansonsten dativ anbindenden TMA kann in Folge auch kein eingebrachtes 8HQ abreagieren (Abbildung 4.16c)). Das 8HQ bleibt ungebunden und volatil, so dass es mit dem Spülgas einfach wieder aus der Prozesskammer herausgespült wird. Die ausbleibende Massenzunahme während des Einpulsens von 8HQ bestätigt diese Vermutung. Unklar ist, warum trotz Ausbleibens einer Massenzunahme eine PL beobachtet wird (Abbildung 4.16e)). Die (sehr schwache) PL zeigt eine deutliche Blau-Verschiebung und könnte durch Van-der-Waals-gebundenes 8HQ hervorgerufen sein.

#### **4.9 Beschichtung poröser großflächiger Strukturen im Hinblick auf sensorische Applikationen**

Ziel dieser Arbeit ist es, Strategien zur Bereitstellung hochsensitiver Chemosensoren aufzuzeigen und zu demonstrieren. Die MLD ermöglicht zu diesem Zweck die konforme Monolagen-Abscheidung auf rauen und auch porösen Strukturen. Bisher wurden, der besseren Untersuchbarkeit halber, ausschließlich „glatte“ Substrate (Glas / Silizium) verwendet, welche auch mit anderen, konventionellen Depositionsverfahren (z.B. thermisches Verdampfen) hätten realisiert werden können. In diesem Abschnitt finden nun Abscheidungen auf komplexeren Oberflächen statt. Die Abbildung 4.17 zeigt eine konvexe, durch Perlstrahlen aufgeraute Glaslinse, die anschließend in einem MLD-Prozess mit  $\text{Alq}_3$  beschichtet und hier in der Abbildung nun durch eine gewölbte Glasschale hindurch von unten mit UV-Licht angeregt wurde. Die vom

Alq<sub>3</sub> hervorgerufene Lumineszenz kann dem visuellen Eindruck nach als durchaus homogen bezeichnet werden.

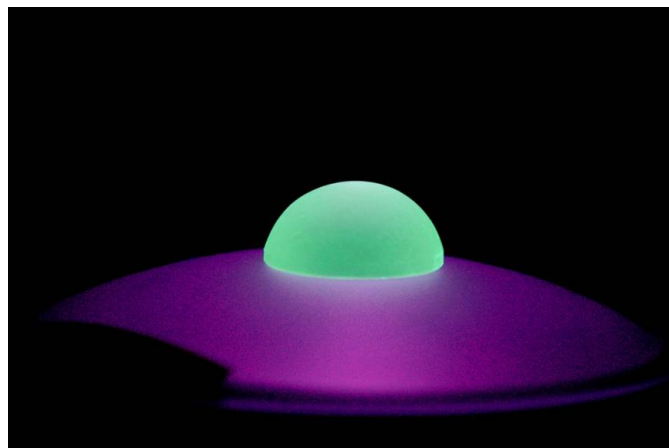


Abb. 4.17: Langzeit-Aufnahme einer UV-beleuchteten, Alq<sub>3</sub>-beschichteten Glaslinse. Die konvexe Linse wurde vor der Aufnahme zunächst Perl-gestrahlt und anschließend mittels MLD mit Alq<sub>3</sub> beschichtet. Die Anregung findet von unten durch eine zweite diffuse Linse statt, um eine gleichmäßige Anregung sicherzustellen.

Die MLD eröffnet über das Beschichten von gewölbten und rauen Oberflächen hinaus auch die Möglichkeit, poröse Strukturen zu beschichten. Als Substrate bieten sich vor allem Schwamm-artige Strukturen an. Die während des Prozesses genutzten Gase sind bei ausreichender Expositionsdauer in der Lage, in die Poren der Substrate hinein zu diffundieren und dort abzureagieren. So wurde Zellulose-Papier durch eine wenige Nanometer dicke, mittels ALD aufgebraute ZnO-Schicht leitfähig.[94] Die große Volumenoberfläche dieses Papiers spielte hierbei eine wesentliche Rolle.

Im Hinblick auf Photolumineszenz-basierte Sensoren ergibt sich die zusätzliche Anforderung, dass die Substrate für die anregende Wellenlänge (meist UV-Licht) möglichst transparent sein müssen und nach Möglichkeit keine Eigenlumineszenz zeigen. Eine hierzu besonders geeignete Materialklasse sind die so genannten Aerogele, die aufgrund ihrer Herstellung ausschließlich aus einem nano-porösen Skelett bestehen. Die im weiteren Verlauf dieser Arbeit verwendeten, kommerziell verfügbaren,

#### 4.9 Beschichtung poröser großflächiger Strukturen im Hinblick auf sensorische Applikationen

„Silica-Aerogele“ bestehen ausschließlich aus Siliziumoxid und haben eine spezifische Oberfläche von typischerweise  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ihre geringe Dichte sowie der daraus resultierende geringe effektive Brechungsindex bestimmen ihr visuelles Erscheinungsbild (Abbildung 4.18a)).

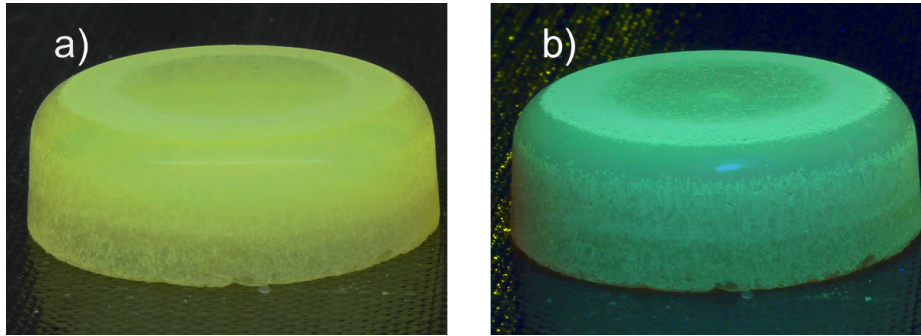


Abb. 4.18: Abbildung eines Aerogels, mittels MLD  $\text{Alq}_3$ -beschichtet: a) Aufnahme bei normalem Raumlicht. Deutlich zu erkennen ist die für  $\text{Alq}_3$  typische gelbe Färbung. b) Aufnahme bei Anregung durch UV-Licht ( $\lambda_{max} = 375 \text{ nm}$ ). Zu erkennen ist die ausgeprägte grüne Lumineszenz.

Eine via MLD mit  $\text{Alq}_3$  beschichtete Aerogel-„Disk“ zeigt bei normalem Raumlicht, aufgrund der Absorptionscharakteristik von  $\text{Alq}_3$ , eine grün-gelbliche Färbung (Abbildung 4.18a)). Durch die große Volumenoberfläche wird trotz Deposition einer einzelnen Monolage in Summe entsprechend viel Material aufgebracht. Die Färbung der Aerogel-Disk fällt entsprechend deutlich aus. Unter UV-Beleuchtung zeigt sich in Folge die für  $\text{Alq}_3$  typische, hier sehr stark ausgeprägte Lumineszenz (Abbildung 4.18b)). Zur Bestimmung der effektiven Schichtdicke bot sich hier erneut eine Absorptionsmessung an. Zur Abschätzung wurde als Referenz eine  $200 \text{ nm}$ -dicke  $\text{Alq}_3$ -Schicht, mittels thermischer Evaporation aufgebracht, verwendet. Angeregt wurde hierzu mit einer Laserdiode ( $50 \text{ mW} / \lambda = 405 \text{ nm}$ ) nahe des spektralen Absorptionsmaximums von  $\text{Alq}_3$ . Im Vergleich zur Referenz ergab sich für die MLD-beschichtete Disk eine effektive  $\text{Alq}_3$ -Schichtdicke von etwa  $600 \text{ nm}$ , was grob auch etwa  $600$  Monomoleküllagen entspricht. Legt man eine Massendichte des Aerogels von  $0,095 \text{ g}/\text{cm}^3$  zugrunde und geht weiter von der oben genannten spezifischen Oberfläche ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ ) aus, ergibt sich eine Eindringtiefe des  $\text{Alq}_3$  von

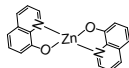
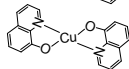
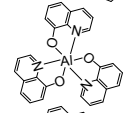
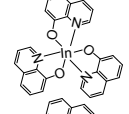
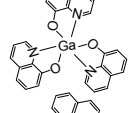
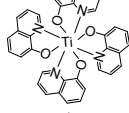
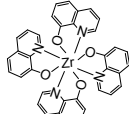
8  $\mu\text{m}$  bis 30  $\mu\text{m}$ . Mit einer angenommenen Porengröße von etwa 20 nm entspricht das einem Aspektverhältnis von 400 bis 1500. Es stellt sich die Frage, in wie fern die weiter innen liegenden Poren überhaupt einer Exposition gegenüber zugänglich sind. Außerdem wurde entsprechend dem in Abschnitt 4.3 beschriebenen Ablauf zunächst 2 nm  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und anschließend eine Monolage APTES aufgebracht. Diese „Vorprozessierung“ verjüngt die Poren zusätzlich. Eventuell werden einige Poren noch vor der eigentlichen  $\text{Alq}_3$ -Entstehung versiegelt. Die hier diskutierten Eindringtiefen stellen allerdings deutlich die Vorteile der MLD in Kombination mit porösen Strukturen heraus. Eine untere Abschätzung des Aspektverhältnisses, das grade noch konform zu beschichtet werden konnte (Abschnitt 4.4), wurde hier weiter nach oben korrigiert.

#### **4.10 Alternative Metallchinoline durch Austausch des Zentralatoms**

Die bisherigen Ausführungen in diesem Kapitel handelten ausnahmslos von der Abscheidung und der Untersuchung von  $\text{Alq}_3$ .  $\text{Alq}_3$  stellt allerdings nur einen, wenn auch den bekanntesten, Vertreter der Metall-Chinolin-Komplexe dar. An ihm wurde die Abscheidbarkeit exemplarisch gezeigt und ausführlich diskutiert. Unter Berücksichtigung der Reaktionsbedingungen und im Hinblick auf bereits bekannte Präkursoren ergibt sich eine Vielzahl an Metallchinolinen, welche prinzipiell mittels MLD abscheidbar sind. So kann zum Beispiel ein 8HQ-Derivat zum Einsatz kommen. Hierdurch ergibt sich insbesondere die Möglichkeit der Einflussnahme auf die elektronischen Eigenschaften über die energetische Lage von HOMO und LUMO. Diese Thematik wird im Anhang in 7.5 kurz diskutiert. Die im Folgenden genauer betrachtete Möglichkeit der Modifikation entsteht durch Austausch des Zentralatoms. Die Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über Spezies, die bereits berichtet wurden.

#### 4.10 Alternative Metallchinoline durch Austausch des Zentralatoms

Tab. 4.1: Prinzipiell durch MLD synthetisierbare Metall-Chinolin-Komplexe. Die hier aufgeführten Komplexe stellen nur eine kleine Auswahl dar, veranschaulichen allerdings die Verallgemeinerung, welche durch Wahl geeigneter Präkursoren erzielt werden kann.

Name	Kürzel	$\lambda_{em}$	Strukturformel	Quellen
Bis(8-hydroxychinolin)zink	Znq <sub>2</sub>	542 nm		[76, 95, 96]
Bis(8-hydroxychinolin)kupfer	Cuq <sub>2</sub>	—		[97, 98]
Tris(8-hydroxychinolin)aluminium	Alq <sub>3</sub>	528 nm		[71, 90, 99, 100]
Tris(8-hydroxychinolin)indium	Inq <sub>3</sub>	535 nm		[101]
Tris(8-hydroxychinolin)gallium	Gaq <sub>3</sub>	525 nm		[102]
Tetra(8-hydroxychinolin)titanium	Tiq <sub>4</sub>	560 nm		[76]
Tetra(8-hydroxychinolin)zirkonium	Zrq <sub>4</sub>	523 nm		[103]

Diethylzink (DEZ) fand zu einem früheren Zeitpunkt in dieser Arbeit als Präkursor Verwendung. Geeignete Expositionsparameter lagen somit bereits vor. Darauf aufbauend wurde ebenfalls Znq<sub>2</sub> hier abgescheiden und der Abscheidung von Alq<sub>3</sub> vergleichend gegenüber gestellt. Abbildung 4.19 stellt die mittels Schwingquarzwachstum in-situ aufgenommene Massenzunahme beider Prozesse, um einen Offset gegeneinander verschoben, dar. Der Unterschied beider Abscheidungen bestand darin, den in 4.2.3 beschriebenen einzelnen TMA-Puls nach der Oberflächenfunktionalisierung durch einen DEZ-Puls zu ersetzen. Auch für DEZ wird hier eine dative Anbindung an die zuvor Aminogruppen-funktionalisierte Substratoberfläche erwartet.

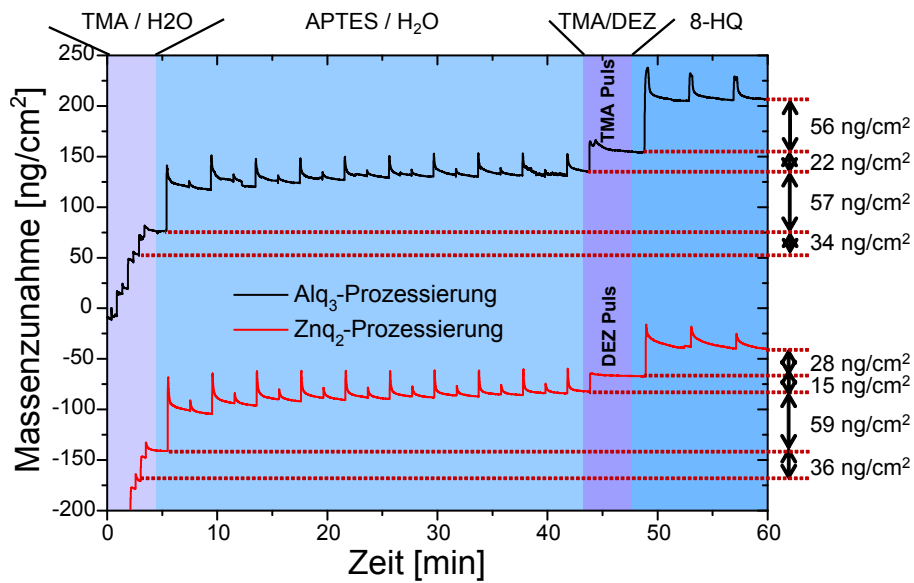


Abb. 4.19: In-situ Massezunahmen der Alq<sub>3</sub>- und der Znq<sub>2</sub>-MLD-Prozesse in Gegenüberstellung. Die Graphen wurden zur besseren Darstellbarkeit nachträglich um einen Offset gegeneinander verschoben: die bereits diskutierte Alq<sub>3</sub>-Prozessierung (oben) nutzt einen einzelnen TMA-Puls, während dieser für den Znq<sub>2</sub>-Prozess durch einen DEZ-Puls ersetzt wird (unten). Die Massezunahmen bis zum jeweiligen einzelnen Puls sind vergleichbar groß.

Da sich die Prozesse erst ab dem einzelnen TMA-/DEZ-Puls unterscheiden, verläuft hier das vorher erfolgende Wachstum beider Prozesse im Rahmen der Prozess-/Messtoleranzen nahezu gleich. Das in Folge durch den einzelnen Puls exponierte DEZ führt zu weniger Massenzuwachs als ein vergleichbarer TMA-Puls, obwohl DEZ aufgrund des enthaltenen Zinks etwa dreimal massereicher ist als ein TMA-Molekül. Der Grund für die geringere erzielte DEZ-Besetzungsdichte muss in einem geringeren Bestreben zum Ausbilden der dativen Bindung oder in einer größeren sterischen Hinderung durch das DEZ-Molekül begründet sein. Die in Folge ebenfalls geringere Massezunahme durch Exposition von 8HQ passt ins Bild, da weniger DEZ-Moleküle zur Komplexbildung zum Zeitpunkt der 8HQ-Exposition bereit standen.

Unter Berücksichtigung der Mol-Massen ( $M_{DEZ} = 123,5 \text{ g/mol}$ ,  $M_{8HQ} = 145,16 \text{ g/mol}$ ,  $M_{Ethanol} = 30,07 \text{ g/mol}$ ) und Einbeziehung der gemessenen Wachstumszunahmen lässt sich das Verhältnis  $X$  der absorbierten 8HQ-Moleküle pro DEZ-Molekül nach Formel 4.1 zu  $X = 2$  bestimmen.

$$\frac{X \cdot (M_{8HQ} - M_{Ethanol})}{M_{DEZ}} = \frac{\Delta M_{8HQ}}{\Delta M_{DEZ}} = \frac{28 \text{ ng/cm}^2}{15 \text{ ng/cm}^2} \quad (4.1)$$

Im Gegensatz zum  $Alq_3$ -Prozess werden den Erwartungen entsprechend zwei 8HQ-Moleküle pro DEZ-Molekül absorbiert. Da zunächst weniger DEZ absorbiert wurde und darüber hinaus nur zwei Liganden anbinden können, tritt keine sterische Hinderung bei der Umsetzung von DEZ zu  $Znq_2$  mehr auf.

Neben der mittels Wachstum überprüften Abscheidbarkeit wurde hier auch die PL betrachtet. Abbildung 4.20a) stellt  $Znq_2$  und  $Alq_3$  jeweils thermisch aufgedampft und bei  $80^\circ\text{C}$  via MLD-Verfahren abgeschiedenen gegenüber. Ein visueller Eindruck kann durch Abbildung 4.20b) gewonnen werden. Gezeigt sind dort zwei Aerogele, die via MLD mit  $Alq_3$  (links) und  $Znq_2$  (rechts) beschichtet und im Anschluss durch UV-Licht angeregt wurden. Zunächst fällt die spektrale Verschiebung zwischen MLD- $Alq_3$  ( $\lambda_{max} = 530 \text{ nm}$ ) und  $Znq_2$  ( $\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$ ) auf, welche sich in einem anderen Farbeindruck äußert.

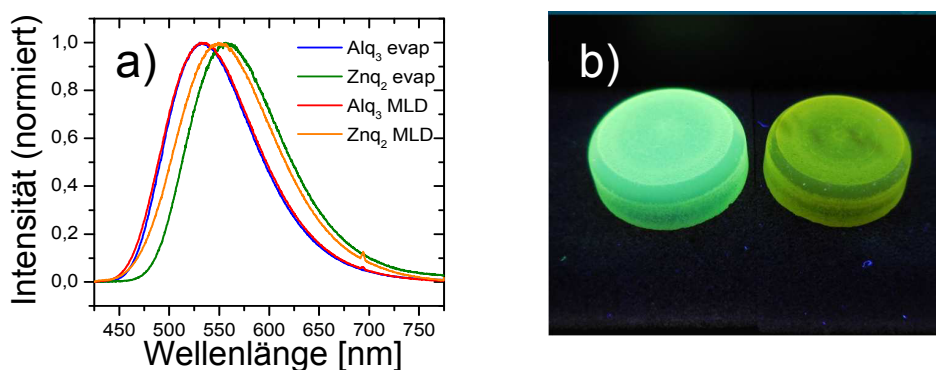


Abb. 4.20: Vergleich der Photolumineszenz von  $Alq_3$  und  $Znq_2$ : a) spektrale Gegenüberstellung beider Materialien, jeweils sowohl thermisch aufgedampft, als auch MLD-prozessiert ( $80^\circ\text{C}$ ). Die Anregung erfolgte durch einen Diodenlaser ( $50 \text{ mW} / 405 \text{ nm}$ ). b) Aufnahme zweier Aerogele, mit  $Alq_3$  (links) bzw. mit  $Znq_2$  beschichtet (rechts), unter Anregung durch UV-Licht.

$\text{Alq}_3$  luminesziert, unabhängig von der Art der Prozessierung, deutlich kurzwelliger als  $\text{Znq}_2$ . Während allerdings  $\text{Alq}_3$ , thermisch verdampft sowie MLD-prozessiert, deckungsgleiche normierte Spektren aufweist, ist für  $\text{Znq}_2$  ein deutlicher Unterschied zu beobachten. Die MLD-prozessierte Probe ist mit ungefähr 550 nm gegenüber der Bedampften um etwa 10 nm blau-verschoben. Außerdem zeigt das MLD- $\text{Znq}_2$  einen breiteren spektralen Ausläufer im Kurzwelligen. Analog zu den für  $\text{Alq}_3$  durchgeführten Untersuchungen kommt auch hier wieder Temperatur-induzierte Kristallisation der MLD-Probe in Frage. Für  $\text{Alq}_3$  wurde dies bei 80 °C ausgeschlossen (Abschnitt 4.5). Eine Umstrukturierung des  $\text{Znq}_2$  könnte abweichend dazu bei niedrigeren Temperaturen einsetzen. Weiterführende Betrachtungen zur Kristallisation von  $\text{Znq}_2$  und einer damit einhergehenden spektralen Verschiebung der PL sind im Anhang unter 7.4 nachzulesen. Festzuhalten bleibt, dass die im Fall des  $\text{Znq}_2$  ebenfalls stark ausgeprägte PL sensorische Anwendungen in Aussicht stellt. Betrachtungen hierzu, insbesondere die Wechselwirkung mit Lösungsmitteln, werden in Abschnitt 4.11 durchgeführt.

### 4.11 $\text{Alq}_3$ und $\text{Znq}_2$ zur Detektion verschiedener Analyten

In diesem Abschnitt wird die Wechselwirkung mit diversen Lösungsmitteln betrachtet, andererseits aber auch eine Lumineszenzlöschung durch Anwesenheit von Nitroaromaten diskutiert.

#### 4.11.1 Detektierbarkeit von Lösungsmitteln

Unter genereller Berücksichtigung der in den Grundlagen angeführten Quechching-mechanismen (2.1.3) kann der Polarität des Lösungsmittels hier ebenfalls eine wesentliche Bedeutung zukommen. So kommt es unter Umständen in Abhängigkeit der Polarität eines Lösungsmittels zu einer spektralen PL-Verschiebung des darin gelösten Fluorophors (Solvatochromie). Dabei spielt der Umstand, dass ein angeregtes Molekül oft polar ist und unter Abgabe von Energie die Moleküle in seiner



unmittelbaren Umgebung ebenfalls polarisiert, eine entscheidende Rolle.[29] Umgekehrt lässt sich so über die spektralaufgelöste PL auf die Polarität eines Lösungsmittels schließen. Die von Reichardt et al. unter Verwendung des Betain-Farbstoffs Nummer 30 eingeführte  $E_T(30)$ -Skala ordnet jedem Lösungsmittel entsprechend seiner Polarität eine Zahl zu.[104, 105] Neben der Emission kann sich auch die Absorption spektral verschieben. Bei monochromatischer Anregung einer festen Wellenlänge kann so die Absorption und somit auch die PL-Intensität zu- oder abnehmen. Dieser Effekt wird in der Regel für eine Lösung beschrieben, kann aber prinzipiell auch in Gasphase für an einem Fluorophor anhaftende polare Moleküle erfolgen.[29] Die Detektierbarkeit von Lösungsmitteln auf Basis einer Änderung der PL wird so in Aussicht gestellt. Verwendet wurden die Lösungsmittel Ethanol, Methanol, Acetonitril, Toluol und Chloroform. Die genutzten Lösungsmittel spannen dabei einen breiten Bereich der Polarität von Toluol (unpolar) bis Methanol (stark polar) auf ( $E_T(30)_{Toluol}=33,9$ ,  $E_T(30)_{Chloroform}=39,1$ ,  $E_T(30)_{Acetonitril}=45,6$ ,  $E_T(30)_{Ethanol}=51,9$ ,  $E_T(30)_{Methanol}=55,4$ ).[104, 105]

Erste Experimente an mit Alq<sub>3</sub>-beschichteten Aerogelen unter Exposition der hier erwähnten Lösungsmittel zeigten auf, dass sich das Aerogel (unter den hier gewählten Lösungsmittelkonzentrationen) als nicht stabil erwies. Die noch unbeschichteten Aerogele trübten sich bei längerer Exposition ein und wurden spröde. Da allerdings der Einfluss auf die Alq<sub>3</sub>-Monolage selbst im Fokus stand, kamen hier als Substrat poröse keramische Scheibenmembranen vom Typ „INSIDE<sup>®</sup> DisRAM“ der Firma Tami Deutschland GmbH zum Einsatz (Titanoxid, beschichtet mit Zirkonoxid, Trenngrenze: UF ,Korngröße:  $\approx 1 \mu\text{m}$ ). Die Abbildung 4.21 zeigt die PL-Verläufe vor und nach Einsetzen der Exposition (5000 ppm) durch das jeweilige Lösungsmittel, einmal für Alq<sub>3</sub> (4.21a)) und einmal für Znq<sub>2</sub> (4.21b)).

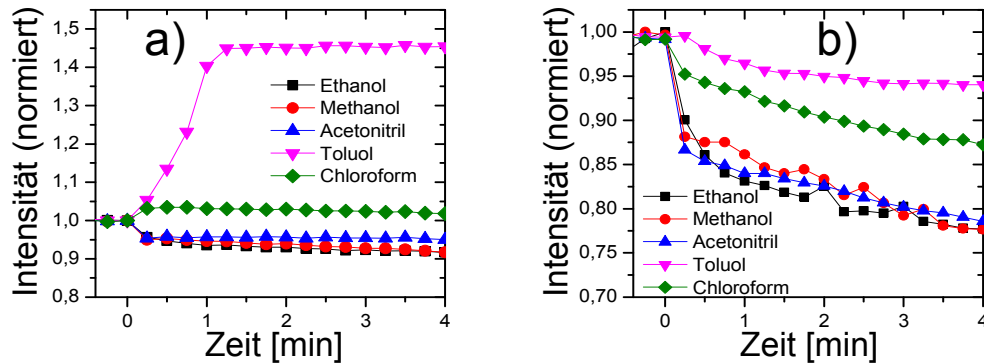


Abb. 4.21: PL-Auftragung einer beschichteten Keramikmembran a) MLD- $\text{Alq}_3$ -beschichtet b) MLD- $\text{Znq}_2$ -beschichtet. Dargestellt ist die PL-Änderung durch Anwesenheit eines Lösungsmittels (Methanol, Ethanol, Acetonitril, Toluol, Chloroform). Die Kontamination erfolgte unmittelbar nach der 2. Messung zum Zeitpunkt  $t = 0$  min mit einer Konzentration von 5000 ppm für alle Analyten. Zu erkennen ist in jedem Fall eine deutliche Änderung der PL, wobei im Fall der  $\text{Alq}_3$ -Schicht die PL durch Anwesenheit von Chloroform mäßig und bei Anwesenheit von Toluol stark erhöht. In allen anderen Fällen ist eine PL-Abnahme (reguläres Quenching) zu beobachten.

Die generelle Tendenz eines zunehmenden Quenchens mit zunehmender Polarität lässt sich über den angesprochenen Effekt der Solvatochromie begründen. Auffällig ist allerdings, dass die für  $\text{Alq}_3$  beobachtete PL insbesondere durch Anwesenheit von Toluol massiv zunimmt. Es wurde darüber hinaus festgestellt, dass dieser Effekt nicht reversibel ist. Auch nach Beendigung der Exposition blieb die PL-Intensität erhöht. Da eine Umstrukturierung (Temperatur-induziert) bereits in Abschnitt 4.5 untersucht und dort auch eine PL-Verstärkung durch Kristallisation beobachtet wurde, lag auch hier die Vermutung dieses Phänomens nah. Im Folgenden wird daher die Möglichkeit der Umstrukturierung durch Anwesenheit von Toluol genauer betrachtet. Hierzu wurde zunächst auf Silizium mit natürlichem Oxid 15 nm  $\text{Alq}_3$  thermisch aufgedampft. Die erhaltene Schicht wurde unter Vakuum Toluol mit zeitlich stufenweise erhöhter Konzentration ausgesetzt und über den ganzen Vorgang hinweg kontinuierlich PL-vermessen. Der daraus resultierende zeitlich aufgelöste Verlauf der PL-Intensität ist in Abbildung 4.22a) dargestellt.

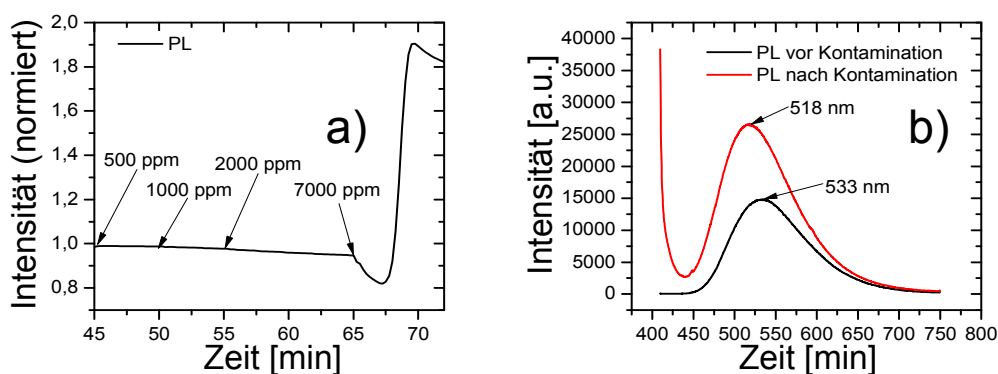


Abb. 4.22: Änderung der PL von MLD-Alq<sub>3</sub> durch Anwesenheit von Toluol: a) Zeitliche Intensitätsänderung bei stufenweiser Erhöhung der Toluolkonzentration. Für Konzentrationen ab 500 ppm ist eine Abnahme der PL erkennbar. Die Rate der Abnahme wird mit zunehmender Konzentration zunächst größer. Bei einer Konzentration von 7000 ppm steigt die PL-Intensität dann nach etwa 3 min plötzlich sprunghaft an. Nach diesem Anstieg nimmt sie erneut ab. b) PL-Spektren vor und nach der beschriebenen Exposition im Vergleich. Das Spektrum vor der Exposition zeigt ein spektrales Maximum bei 533 nm, während eine spektrale Blau-Verschiebung nach der Exposition mit Maximum bei 518 nm zu beobachten ist. Im Spektrum nach der Exposition ist außerdem der Ausläufer des Anregungslasers ( $\lambda = 405$  nm) erkennbar, was auf eine Streuung des Lasers am Substrat in Richtung der Detektionsoptik zurückgeführt werden kann.

Für Konzentrationen kleiner 500 ppm ließ sich kein Quenching nachweisen, während ab 500 ppm bis einschließlich 7000 ppm der Effekt der PL-Löschung bzw. die Rate der PL-Abnahme über der Zeit in Relation zur gewählten Konzentration monoton zunahm. Etwa 5 min nach Einstellen einer Konzentration von etwa 7000 ppm ist allerdings eine sprunghafte Zunahme der PL um beinahe 100 % zu beobachten, der erneut eine PL-Abnahme folgt. Der beobachtete Effekt der plötzlichen PL-Zunahme ist offensichtlich zeitlich und in seinem Umfang limitiert. Die Tatsachen stellen ein erstes Indiz für eine Umstrukturierung des Alq<sub>3</sub> dar. Ein Vergleich der PL-Spektren vor bzw. nach der Exposition (Abbildung 4.22b)) offenbart eine spektrale Blau-Verschiebung durch die Exposition. Das spektrale Maximum verschiebt sich dabei deutlich von etwa 533 nm hin zu 518 nm. Eine solche spektrale Verschiebung spricht für eine Kristallisation des zunächst amorph vorliegenden Alq<sub>3</sub>, wie sie Temperatur-

induziert in Abschnitt 4.5 diskutiert und mit bereits veröffentlichten Beobachtungen belegt wurde.

Um die für eine Umstrukturierung des  $\text{Alq}_3$  sprechenden Indizien zu belegen, wurde die Oberfläche des Si-Substrates vor sowie nach der Exposition orts aufgelöst mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) vermessen. Die Messung erfolgte hierbei zunächst unter einem Winkel von  $90^\circ$ , also senkrecht zur Probe, vor Exposition (4.23a)) und nach Exposition (4.23b)).

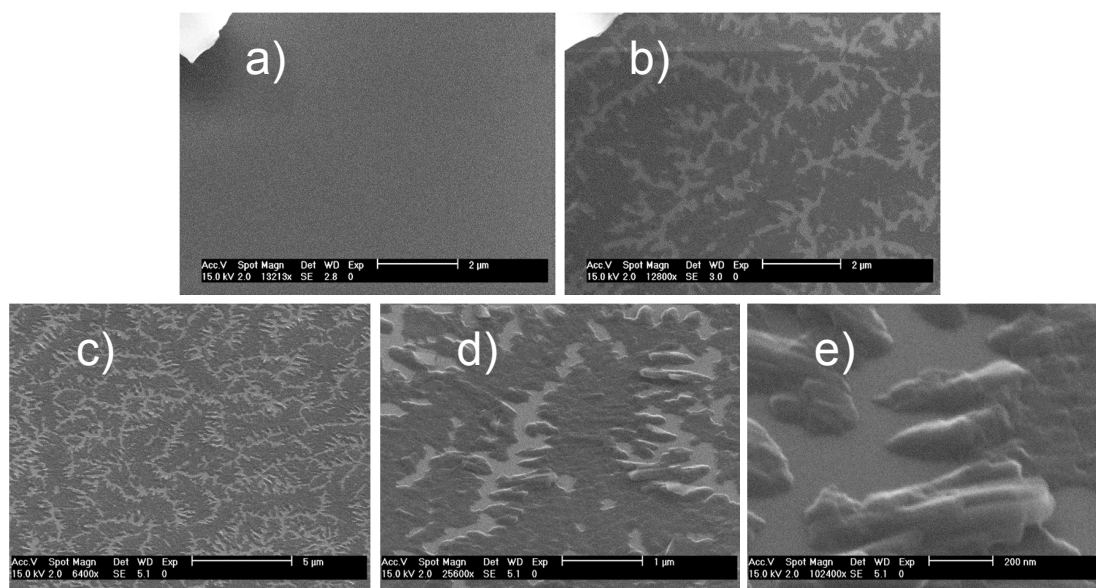


Abb. 4.23: Oberflächenmorphologie der auf Silizium thermisch aufgedampften  $\text{Alq}_3$ -Schichten (15 nm) vor und nach Exposition mit Toluol, aufgenommen mittels Rasterelektronenmikroskopie: a) Probe vor der Exposition zeigt eine glatte kontrastarme homogene Schicht. b) Probe nach der Exposition weist kontrastreiche strukturelle Muster auf. c)-e) zur Abschätzung der Topographie wurde die Probe nach Exposition bei verschiedenen Vergrößerungen unter einem Winkel von  $45^\circ$  aufgenommen. Die helleren Bereiche sind glatte ebene Flächen und zeigen die Siliziumoberfläche. Die dunkleren Bereiche sind  $\text{Alq}_3$ -Anhäufungen, welche insbesondere am Rand zu den feinen SI-Flächen kristalline Strukturen offenbaren.

Deutlich zu erkennen sind die nach Exposition auftretenden hellen Bereiche auf der Substratoberfläche. Eine Toluol-induzierte Umstrukturierung ist damit nach-

gewiesen. Zur genaueren Betrachtung der Oberflächentopographie wurden die auftretenden Strukturen unter einem Winkel von 45° mit unterschiedlichem Maßstab vergrößert (Abbildungen 4.23c) bis 4.23e)). Man erkennt insbesondere, dass die in den Abbildungen hell erscheinenden Flächen glatte vertieft liegende Ebenen sind, an denen offensichtlich die Siliziumoberfläche bzw. das native Siliziumoxid frei liegt. Die sich an den Rändern dieser Freiflächen auftürmenden Materialansammlungen können also nur dem Alq<sub>3</sub> entsprechen, das offenbar agglomeriert. Ebenfalls ist in Abbildung 4.23e) zu erkennen, dass insbesondere die größeren Materialanhäufungen teilweise schon lange grade verlaufende Kanten aufweisen. In Analogie zu der in Abschnitt 4.5 diskutierten Thematik lässt sich auch hier die Tendenz zur Kristallit-Ausbildung des Alq<sub>3</sub> beobachten, was wiederum im Einklang mit der beobachteten spektralen Verschiebung ist. Die PL-Verstärkung als gegensätzliches Phänomen zur PL-Löschung konnte damit auf eine Umstrukturierung des Alq<sub>3</sub> zurückgeführt werden.

##### 4.11.2 Bewertung der Detektierbarkeit von Lösungsmitteln

Die beiden mittels MLD erzeugten Metallchelate Alq<sub>3</sub> und Znq<sub>2</sub> erwiesen sich in Abhängigkeit des verwendeten Lösungsmittels bei gleicher Konzentration als unterschiedlich sensitiv, wobei Znq<sub>2</sub> zwei mal so sensitiv auf die Anwesenheit der polaren Analyten Ethanol, Methanol und Acetonitril ansprach. Generell war ein Trend der stärkeren PL-Abnahme mit zunehmender Polarität des verwendeten Analyten zu beobachten. Die Detektion polarer Lösungsmittel kommt auf diesem Weg auch für kleinere Konzentrationen in Frage. Im Unterschied zur Verwendung von Znq<sub>2</sub> nahm bei Alq<sub>3</sub> die PL bei Anwesenheit von Chloroform mäßig und bei Anwesenheit von Toluol massiv zu. Die in Abschnitt 4.11 beobachtete Wechselwirkung einer 15 nm-dünnen Schicht Alq<sub>3</sub> mit Toluol zeigte zunächst konzentrationsabhängig sowohl eine PL-Löschung, als auch eine PL-Verstärkung auf. Die PL-Verstärkung war auf eine Umstrukturierung des Alq<sub>3</sub> und somit eine indirekte irreversible Wechselwirkung mit dem Analyten (hier speziell Toluol) zurückzuführen. Auch dieser Effekt lässt eine (einmalige) sensorische Applikation zu. Die zur Umstrukturierung notwendigen Konzentrationen liegen mit mehr als 2000 ppm allerdings weit oberhalb zulässiger Arbeitsplatzkonzentrationen (50 ppm nach TRGS 900, Fassung vom

09.11.2015, Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin) ist. Festzuhalten bleibt, dass diese mit einer PL-Verstärkung einhergehende Umstrukturierung bedingt selektiv abläuft. Für Methanol, Ethanol und Acetonitril blieb diese aus. Für Chloroform lässt sich aufgrund der PL-Zunahme ein Umstrukturierung vermuten. Die PL-Zunahme fällt allerdings für Toluol mit Abstand am deutlichsten aus. Diese Selektivität könnte bei der schnellen Bestimmung von Lösungsmitteln Anwendung finden.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass eine Detektion schwacher Konzentrationen z.B. im ppb-Bereich der hier aufgeführten Lösungsmittel als Analyten nicht möglich war. Die Unempfindlichkeit kann allerdings bei der gezielten Detektion anderer Stoffklassen ein Vorteil sein, da eine Querempfindlichkeit für die hier betrachteten Stoffe so ausgeschlossen werden kann.

### 4.11.3 Detektierbarkeit von TNT

Die Detektierbarkeit von Nitroaromaten wie zum Beispiel Trinitrotoluol (TNT) stellt nach wie vor eine wichtige Aufgabe, aber eben auch eine große Herausforderung in vielen Bereichen dar (Abschnitt 1). Aus diesem Grund wurde Alq<sub>3</sub> via MLD als Monolage auf Silica-Aerogel abgeschieden und mit, im Vergleich zu den Lösungsmittelversuchen aus Abschnitt 4.11, kleinen Konzentrationen gequenchet. Die Konzentration von TNT wurde zu diesem Zweck über den Dampfdruck mit Hilfe der Temperatur, wie in 7.1 beschrieben, eingestellt. Die Abbildung 4.24 stellt den zeitlichen Verlauf der normierten Intensität vor sowie nach Einsetzen der Exposition ( $t = 0$  min) dar.

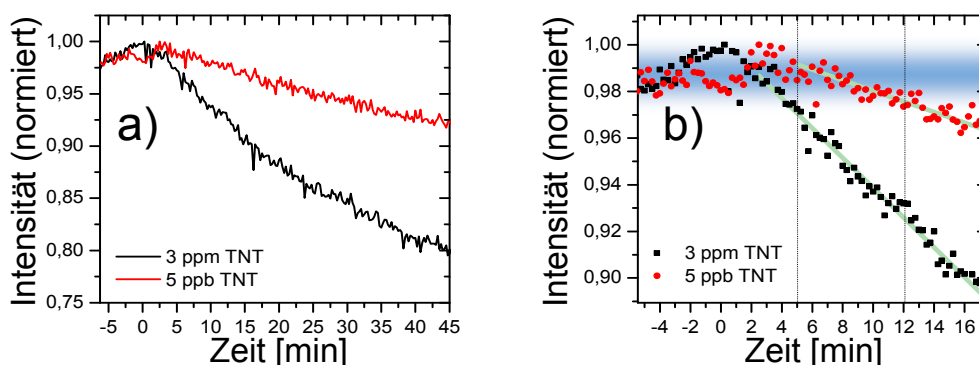


Abb. 4.24: Zeitlicher Verlauf der PL-Intensität MLD-Alq<sub>3</sub>-beschichteter Aerogele unter abrupter Exposition mit 3 ppm bzw. 5 ppb Trinitrotoluol (TNT). Die Anregung erfolgte durch einen Pumplaser (10 mW /  $\lambda = 355$  nm): a) Betrachtung der PL über einen Zeitraum von 50 min. Die Exposition fand zum Zeitpunkt  $t = 0$  min statt. Für beide Konzentrationen ist eine deutliche Änderung der PL-Intensität zu beobachten, welche aber auch nach 45 min noch nicht abgeschlossen ist. b) Ausschnitt der PL-Änderung durch Exposition für beide Konzentrationen. Unter Berücksichtigung des generellen Signalrauschens lässt sich für 3 ppm erst nach 5 min und für 5 ppb erst nach 12 min eindeutig auf eine Exposition rückschließen.

Für beide hier gewählten Konzentrationen (3 ppm und 5 ppb) lässt sich, über einen längeren Zeitraum hinweg betrachtet, eindeutig Quenching beobachten (4.24a)). Erwartungsgemäß nimmt die PL bei der höheren Konzentration schneller ab. Im Hinblick auf den großen Konzentrationsunterschied von beinahe Faktor 1000 fällt der Unterschied in der PL-Abnahme über der Zeit allerdings vergleichsweise gering aus. Dies deutet darauf hin, dass die zeitliche Änderung der PL eher über den Vorgang der Diffusion ins Aerogel hinein, als über die Konzentration limitiert ist. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass sich die Expositionen eindeutig einer PL-Abschwächung zuordnen lassen. Die eindeutige Feststellung einer Exposition anhand der PL-Abnahme dauert unter Berücksichtigung des generellen Signalrauschens hier allerdings Konzentrations-abhängig 5 min bzw. 12 min (Abbildung 4.24b)), während für viele Anwendungen eine Reaktionszeit von unter einer Minute gefordert wird.

## 4.12 MLD-basierte Abscheidung kovalent-gebundener Fluorophor-Systeme

Die bisher diskutierte, ausschließlich auf Physisorption basierte, Anbindung von Alq<sub>3</sub> an der Substratoberfläche kann sich je nach Anwendung negativ auswirken. Eine Detektion in Lösung kommt beispielsweise nicht in Frage, da das Lösungsmittel das Alq<sub>3</sub> ablösen könnte. In Abschnitt (4.11) ausgeführte Betrachtungen zur Detektion von Lösungsmitteln zeigen, dass eine Umstrukturierung durch das Vorhandensein von Lösungsmitteln in der Gasphase begünstigt wird. Es wird daher in diesem Abschnitt auf die Abscheidbarkeit von kovalent angebondenen Fluorophoren eingegangen.

### 4.12.1 Konzepte zur MLD-basierten Abscheidung kovalent gebundener Fluorophore

Grundsätzlich sind hier zwei Forderungen zu erfüllen: ein Fluorophor muss über eine funktionale Gruppe in der Lage sein, an eine entsprechend funktionalisierte Oberfläche anzudocken; außerdem muss die Lumineszenz des Fluorophors auch im angebondenen Zustand erhalten bleiben. In der Praxis wird dies oft über einen so genannten „Spacer“ realisiert. Diese typischerweise nicht konjugierte Alkankette trennt räumlich und elektronisch das Elektronensystem des Fluorophors und die Stelle der kovalenten Bindung bzw. den Substratuntergrund von einander.[106, 107] So ist sichergestellt, dass der Fluorophor durch die Anbindung nicht in seiner Fluoreszenz beeinflusst wird. Nasschemisch lassen sich derartige Moleküle gut aufbringen. Für die Verwendung in einem MLD-System stellt sich hier allerdings abermals das Problem des mit der Molekülgröße/-masse einhergehenden geringen Dampfdrucks. Ziel war es daher, ein kovalent gebundenes fluorophores System zu nutzen, welches ohne Spacer auskommt.



### **Chemische Synthese zur MLD-basierten Erzeugung kovalent gebundener Fluorophore**

Der hier verfolgte Ansatz baut auf den Arbeiten von Shanmugaraju et al. auf, in denen die Detektion von Nitroaromaten unter Verwendung „supramolekularer“ poröser Polymergitter diskutiert wird.[108] Die dabei genutzten Polymergitter entstanden durch Selbstorganisation einzelner Monomere, welche einen aromatischen Kern besitzen und als funktionale Gruppen im weiteren Sinne über 2-methyl-3-butyn-2-ol-Reste verfügen. Die ausgeprägte Lumineszenz wird auf die ungesättigten, den aromatischen Ringen benachbarten, Ethinylgruppen zurückgeführt. Aromaten, welche über Ethinylgruppen an ein Substrat angebunden wären, könnten demnach der Aufgabe einer hochgradig lumineszenten Schicht, auch nach erfolgter kovalenter Anbindung, gerecht werden. In der genannten Arbeit wurde darüber hinaus die Wechselwirkung mit Nitroaromaten untersucht und eine ausgezeichnete Sensitivität aufgezeigt. So wurde das Detektionslimit für TNT mit 2 ppb genannt, allerdings erfolgte die Exposition in Lösung.

Die Umsetzung via MLD stützt sich hingegen auf einen Bericht von Yam et al..[109] Berichtet wird dort die Abscheidung mehrerer Monolagen aus Lösung unter Verwendung der Präkursoren Tetrakis(diethylamino)zinn ( $\text{TDEASn} / \text{Sn}(\text{NEt}_2)_4$ ) und Tetrakis(dimethylamino)zinn ( $\text{TDMASn} / \text{Sn}(\text{NMe}_2)_4$ ) sowie beidseitig Acetylengruppen terminierter Alkane unterschiedlicher Länge. Die durch alternierte Exposition realisierte kontrollierte Abscheidung auf unterschiedlichen Unterlagen (Glas, Quarz und Silizium) wurde über mehrere Zyklen hinweg demonstriert. Die Reaktion zwischen dem jeweiligen Stannan-Präkursor und einem Diacetylenalkan erfolgt hierbei nach dem Säure-Basen-Konzept.[109] Des weiteren sind die beiden hier genutzten Präkursoren  $\text{TDMASn}$  und  $\text{TDEASn}$  ihrer chemischen Beschaffenheit nach geeignete ALD-Präkursoren, wobei speziell  $\text{TDMASn}$  in der Vergangenheit bereits zur Abscheidung von Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) Verwendung fand.[110, 111] Die dafür zugrunde liegende Reaktion zwischen dem jeweiligen Zinn-Präkursor und einem Hydroxylgruppen-terminierten Untergrund stellt auch in der Arbeit von Yam et al. die zunächst notwendige Anbindung an einem geeigneten Substrat sicher (Glas, Quarz und Silizium). Der Zinn-Präkursor fungiert dabei in diesem ersten Depositionsschritt gewis-

sermaßen als ein Vermittler. Bei seiner Exposition bindet dieser zunächst an das Hydroxylgruppen-terminierte Substrat unter Abgabe einiger seiner vier Aminoalkangruppen an. Diese Anbindung läuft in der Regel unvollständig ab. Der Präkursor steht, analog zu allen bisherigen ALD-Prozessen, aufgrund seiner unvollständigen Umsetzung einem im nächsten Schritt herangebrachten komplementären Präkursor als Reaktionspartner zur Verfügung. Dieser kann nun ein beidseitig mit Acetylengruppen terminiertes Alkan sein, welches in der Lage ist, mit dem Zinn-Präkursorrest abzureagieren, auf der anderen Seite aber auch erneut, vom Substrat weggerichtet, eine Acetylengruppe zur Verfügung stellt. An diese kann nun erneut der Zinnpräkursor anbinden. Von dort an kann wahlweise durch Reaktion mit einer Acetylengruppe oder mit einer Hydroxylgruppe fortgefahren werden.

Unter Einbeziehung der oben genannten Veröffentlichungen findet in der vorliegenden Arbeit zunächst die Aufbringung einer einzelnen Zinnpräkursormonolage als Vermittler statt. Anschließend wird in einem weiteren Schritt hier ein Fluorophor herangebracht, der über eine einzelne Acetylengruppe verfügt. Das zu realisierende Schichtsystem ist auf diesem Weg in seiner Reaktivität chemisch abgeschlossen. Die aufgebrachte Monolage des Fluorophors ist allerdings einem Analyten voll zugänglich. Eine detaillierte Betrachtung in Frage kommender Fluorophore findet in Abschnitt 4.12.2 statt.

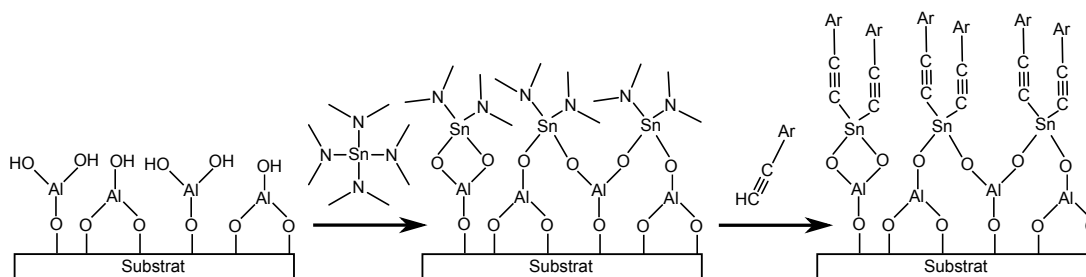


Abb. 4.25: MLD-Schema zur Abscheidung kovalent oberflächengebundener Fluorophore auf Basis der Stannan-Ethynyl-Kopplung.

### 4.12.2 In-situ Wachstumszunahme, Sterik und Selbstlimitierung der Abscheidung

Erste Experimente hatten nun zum Ziel, zunächst über eine zyklische Abscheidung die Reaktion zwischen TDMASn und Hydroxylgruppen sowie zwischen TDMASn und Acetylengruppen unter MLD-Bedingungen zu verifizieren. Als Reaktionspartner zum TDMASn wurden hierbei Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. 1,7-Octadiyne (OCDY) genutzt. Die Abbildungen 4.26 und 4.27 verdeutlichen die jeweils zugrunde liegende Vorstellung zur Oberflächenreaktion. Bei Verwendung von TDMASn und  $\text{H}_2\text{O}$  stellt dieser  $\text{SnO}_2$ -Prozess einen klassischen ALD-Prozess zur Oxid-Aufbringung dar.

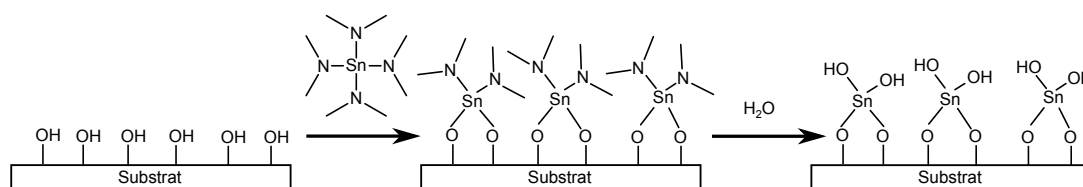


Abb. 4.26: Schema zur ALD-basierten Abscheidung von Zinnoxid auf Basis der Präkursoren Tetrakis(dimethylamino)zinn (TDMASn) und Wasser ( $\text{H}_2\text{O}$ ): eine Hydroxylgruppen-terminierte Oberfläche reagiert bei Abwesenheit von TDMASn kovalent, unter Abgabe von Dimethylaminogruppen, mit diesem Präkursor ab. Darauf folgend eingebrachtes Wasser setzt diese Dimethylaminogruppen zu Hydroxylgruppen um.

Im Unterschied zur  $\text{SnO}_2$ -Erzeugung stellt die Aufbringung einer metallorganischen Schicht unter Verwendung von TDMASn und 1,7-Octadiyne via ALD/MLD ein noch nicht untersuchtes Materialsystem dar. Die Umsetzbarkeit via MLD steht zwar nicht im Fokus dieser Arbeit, die Validierung der Reaktionen unter MLD-konformen Bedingungen hingegen schon, was eine Untersuchung der zyklischen Abscheidbarkeit unter Verwendung von TDMASn und 1,7-Octadiyne nahe legte.

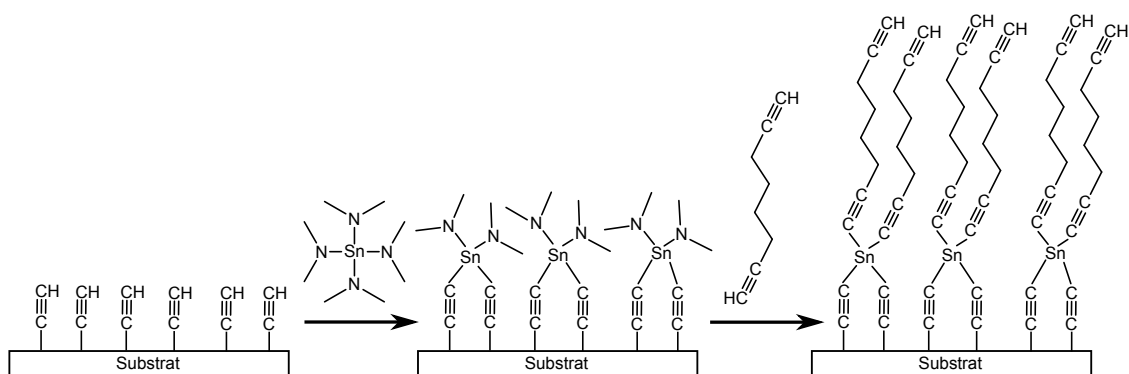


Abb. 4.27: Schema zur MLD-basierten Abscheidung von Polyalkynylzinn auf Basis der Präkursoren Tetrakis(dimethylamino)zinn (TDMASn) und 1,7-Octadiyne (OC DY): Eine bereits Ethinylgruppen-terminierte Oberfläche reagiert bei Abwesenheit von TDMASn kovalent, unter Abgabe von Dimethylaminogruppen, mit diesem Präkursor ab. Anschließend eingebrachtes OC DY kann nun, bei gleicher Reaktion wie im ersten Schritt, an die vorhandenen TDMASn-Reste durch Substitution der Dimethylaminogruppen ankoordinieren. Die so wiederum bereitgestellten Ethinylgruppen stellen chemisch die Ausgangssituation wieder her und erlauben die erneute Deposition in einem weiteren Zyklus.

Nach den hier angestellten theoretischen Betrachtungen wurden unter Wahl geeigneter Parameter entsprechende Abscheidungen von Zinnoxid sowie von Polyalkynylzinn durchgeführt. Abbildung 4.28 zeigt die resultierenden Massenzunahmen.

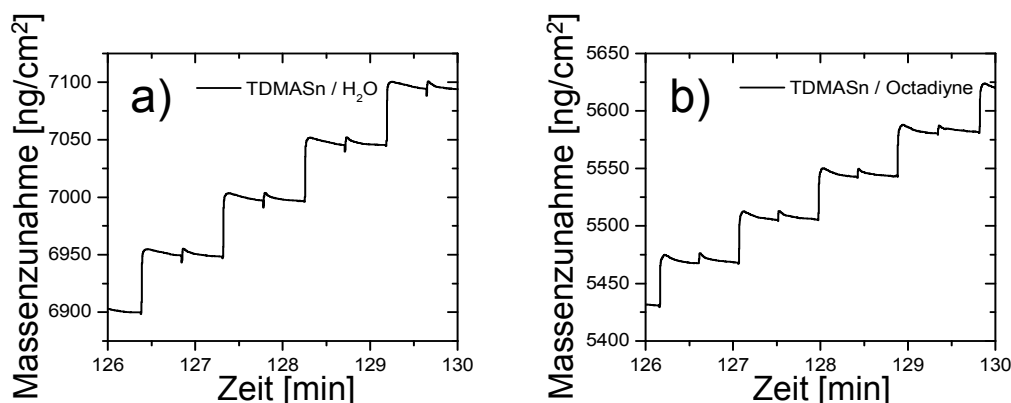


Abb. 4.28: Massenzunahmen der Abscheidungen von Zinnoxid (TDMASn/H<sub>2</sub>O) sowie von Polyalkynylzinn: a) alternierende Exposition von TDMASn und H<sub>2</sub>O führt zu zyklischem Aufwachsen von SnO<sub>2</sub>. Die Massenzunahme pro Zyklus beträgt etwa 48 ng/cm<sup>2</sup>; b) alternierende Exposition von TDMASn und 1,7-Octadiyne (OCDY) führt zu zyklischem Aufwachsen von Polyalkynylzinn bei einer Massenzunahme pro Zyklus von etwa 37 ng/cm<sup>2</sup>.

Im Fall der Zinnoxidabscheidung wurde eine Massenzunahme von etwa 48 ng/cm<sup>2</sup> beobachtet. Die ALD-bezogene Abscheidung von Zinnoxid ist sowohl theoretisch, als auch praktisch bereits untersucht worden.[40, 110, 112–115] Allerdings unterscheiden sich die hierzu genutzten Präkursoren stark. So fanden als Zinnpräkursoren neben TDMASn zum Beispiel auch N<sup>2</sup>,N<sup>3</sup>-di-tert-butyl-butan-2,3-diamido-zinn(II), SnCl<sub>4</sub> oder Tetrakis(ethylmethylamino)zinn Anwendung.[40, 114, 115] Als komplementäre Präkursoren sind insbesondere, neben H<sub>2</sub>O, Wasserstoffperoxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) und Ozon (O<sub>3</sub>) zu nennen.[110, 113] Betrachtet wurden allerdings überwiegend Schichtdickenzunahmen. Eine konkrete Massenzunahme pro Zyklus bei Nutzung der auch hier verwendeten Präkursoren unter vergleichbaren Prozessbedingungen ist zum gegenwärtigen Zeitpunkt nicht bekannt. Die für SnCl<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bei 325 °C berichtete Massenzunahme von ebenfalls etwa 50 ng/cm<sup>2</sup> gibt hier daher allenfalls eine erste Idee, ermöglicht allerdings keinen direkten Vergleich mit den hier beobachteten Massenzunahmen.[114] Festzuhalten bleibt, dass in den weiter unten diskutierten fluorophoren Schichtsystemen eine einzelne TDMASn-Exposition auf einer OH-Gruppen-terminierten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberfläche stattfindet. Das SnO<sub>2</sub>-Wachstum dient hier der Überprüfung einer ausreichenden Exposition sowie der Validierung des Koppelungsmechanismus unter den hier vorliegenden Prozessierungsparametern.

Die Überprüfung der Kopplung zwischen TDMASn einerseits und Ethinylgruppen-terminierten Alkanen (hier OCDY) andererseits erfolgte analog zur oben beschriebenen SnO<sub>2</sub>-Abscheidung zyklisch. Die periodische Prozessierung lässt so Rückschlüsse auf die Wiederholbarkeit der Kopplung zu. Hierdurch steigt gleichzeitig die Aussagekraft der Beobachtung, da diese durch Mittelung über mehrere Perioden hinweg entsteht (Abbildung 4.28b)). Bei gleicher Oberflächenbesetzungsdichte wie beim SnO<sub>2</sub>-Prozess würde man im direkten Vergleich zunächst eine erhöhte Massenzunahme pro Zyklus erwarten, da bei OCDY-Exposition eine längere Alkankette kovalent anbindet. Das tatsächliche Wachstum fällt geringer aus. Überhaupt findet pro Zyklus eine geringere Massenzunahme statt (37 ng/cm<sup>2</sup>), als bei der SnO<sub>2</sub>-Aufbringung. Als Grund kann eine, bei Exposition von OCDY, stattfindende Anbindung beider Endgruppen an der Oberfläche vermutet werden. Das bedingt flexible Alkangerüst des Moleküls könnte dies begünstigen. Auf diese Weise fänden zunächst weniger OCDY-Moleküle eine Möglichkeit zur Anbindung an der Oberfläche, gleichzeitig stünden für das jeweils nachfolgende TDMASn weniger Ethinylgruppen zur Verfügung. Analog zum Sachverhalt der SnO<sub>2</sub>-Abscheidung spielt dieser Umstand für eine spätere Betrachtung eine allenfalls untergeordnete Rolle, da die hier später untersuchten Fluorophore ausschließlich über eine Ethinylgruppe pro Molekül verfügen. Nichtsdestotrotz konnte die zunächst Berichten entnommene Aminozinn-Alkynyl-Reaktion zwischen TDMASn und OCDY auch unter den hier vorherrschenden Prozessbedingungen bestätigt werden, da durch alleiniges zyklisches Einpulsen von TDMASn kein nennenswertes Wachstum stattfindet.

### **Klassifizierung potentiell in Frage kommender Fluoreszenzmoleküle**

Grundsätzlich gilt, je kleiner die Masse eines Moleküls, desto höher sein Dampfdruck und desto besser lässt es sich bei moderaten Temperaturen in die Gasphase überführen. Ist ein Molekül klein, so ist allerdings auch das für die PL maßgeblich verantwortliche  $\pi$ -Elektronensystem (ausgehend von aromatischen Strukturen) entsprechend klein. Für kleine Elektronensysteme ergibt sich tendenziell ein größerer energetischer HOMO-zu-LUMO-Abstand, welcher wiederum einer kürzeren Anregungswellenlänge entspricht.[29] Auch der Aufwand (Kosten / technische Realis-

sierbarkeit) zur Erzeugung des Anregungsspektrums muss hierbei Berücksichtigung finden. So kommen im Hinblick auf eine spätere kostengünstige und kompakte Ausführung hauptsächlich elektrolumineszente Halbleiterbauelemente mit  $\lambda \geq 250$  nm in Betracht. Für eine praktikable Nutzung als Sensor sollte die Anregung des Fluorophors nicht zu kurzweilig erfolgen müssen. Energetische Betrachtungen zur Wechselwirkung zwischen Analyt und Quencher wurden hier noch nicht einbezogen. Festzuhalten bleibt, dass Aromaten, die sich mit einer Wellenlänge  $\lambda \geq 250$  nm anregen lassen, mindestens zwei Benzolringe beinhalten.[29, 116–118] Für Heterozyklen gilt diese Aussage nicht notwendigerweise, allerdings wurden diese hier nicht berücksichtigt. Die Verdampfbarkeit für Moleküle mit mehr als drei bis vier Benzolringen scheint unter den hier gegebenen Prozessbedingungen ( $P \approx 1$  mbar /  $T < 150$  °C) unrealistisch. Abbildung 4.29 zeigt einige kommerziell verfügbare Moleküle, welche aufgrund der genannten Kriterien grundsätzlich nutzbar erschienen.

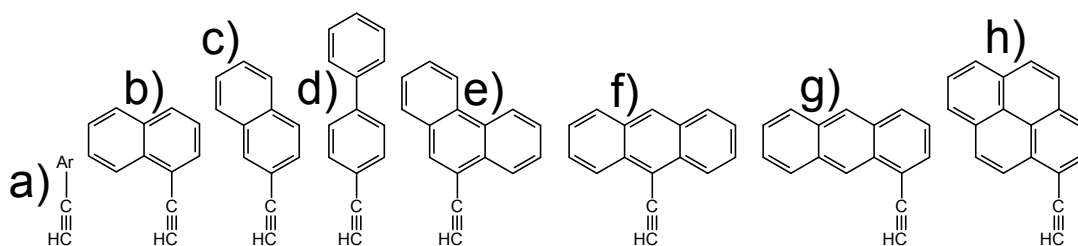


Abb. 4.29: Auflistung einiger prinzipiell in Frage kommender Fluorophore, die zwei bis vier aromatische Ringe beinhalten: a) allgemeine Darstellung eines mit einer Ethynylgruppe versehenen Aryls; b) 1-Ethynyl-naphthalin; c) 2-Ethynyl-naphthalin; d) 4-Ethynyl-biphenyl; e) 9-Ethynyl-phenanthren; f) 9-Ethynyl-anthracen; g) 1-Ethynyl-anthracen; h) 1-Ethynyl-pyren.

Erste Experimente zur Verdampfbarkeit wurden mit 1-Ethynylpyren durchgeführt, zeigten allerdings auf, dass die erreichbaren Dampfdrücke in dem hier zur Verfügung stehenden Temperaturfenster nicht zur Prozessierung ausreichten. Daraufhin wurden 4-Ethynylbiphenyl (EbiPhy) und 1-Ethynyl-naphthalin (ENaphtha) untersucht, wobei für beide eine Prozessierbarkeit festgestellt wurde. Die ab Abschnitt 4.12.3 durchgeführten Betrachtungen berücksichtigen daher ausschließlich diese beiden Fluorophore.

### 4.12.3 Wachstum und PL-Charakterisierung der angestrebten Schichtsysteme

Nach erfolgreicher Überprüfung aller einzelnen hier am Prozess beteiligten Reaktions-/Kopplungsmechanismen sowie nach Bestimmung geeigneter Fluorophore (EbiPhy und ENaphtha) wurden die Gesamtschichtsysteme (zunächst auf Glas) realisiert. Abbildung 4.30 zeigt die Massenzunahme im Falle beider Spezies.

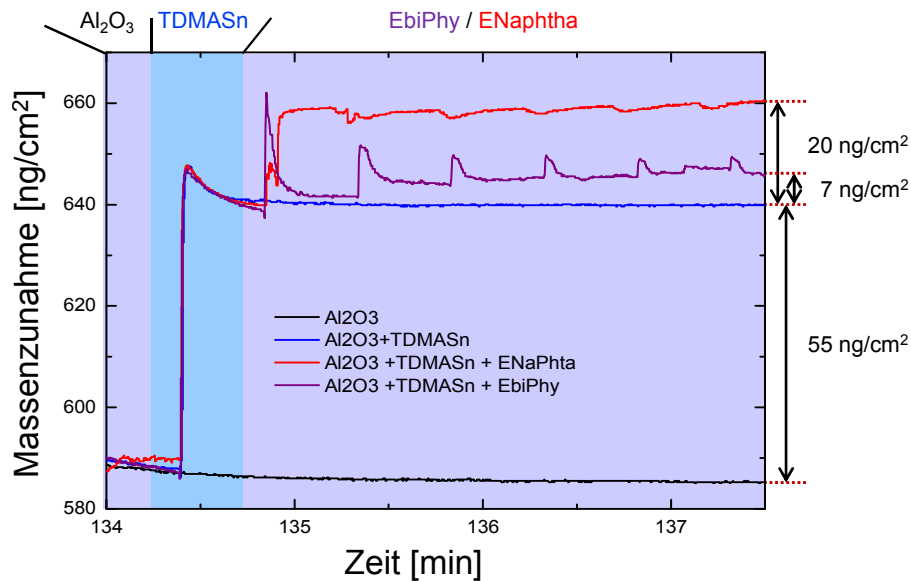


Abb. 4.30: Massenzunahme durch MLD-Prozessierung (80 °C) der in Abschnitt 4.12.1 beschriebenen Schichtsysteme zur Bereitstellung kovalent Oberflächen-gebundener Fluorophore: Im Fall aller hier dargestellten Prozesse fand analog zu bisherigen Prozessierungen über 20 Zyklen hinweg eine Abscheidung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  statt. Die Messung einer ausschließlichen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Prozessierung ist entsprechend als Referenz mit aufgetragen (schwarz). Im Unterschied dazu führt die einmalige Exposition von TDMASn zu einer Massenzunahme von etwa  $55 \text{ ng/cm}^2$  (blau). Eine zusätzliche mehrfache (6x) Exposition des jeweiligen Fluorophors sorgt im Fall von 4-Ethynylbiphenyl (EbiPhy) für einen weiteren Massenzuwachs von etwa  $7 \text{ ng/cm}^2$  (violett) bzw. bei Verwendung von 1-Ethynyl-naphthalin (ENaphtha) für einen Zuwachs von etwa  $20 \text{ ng/cm}^2$  (rot).

Zunächst wurde auch für dieses Schichtsystem zur Schaffung einer wohldefinierten Substratoberfläche über 20 Zyklen hinweg durch TMA und Wasser  $\text{Al}_2\text{O}_3$  abgeschieden. Der darauf folgende einzelne TDMASn-Puls führte zu einer Massenzunahme



von etwa  $55 \text{ ng/cm}^2$ , was in Näherung den Massenzunahmen entspricht, die im Fall der  $\text{SnO}_2$ -Entstehung (Abschnitt (4.12.2)) beobachtet wurden. Entsprechend ergibt sich die korrespondierende Oberflächendichte an TDMASn-Resten zu  $1,6 \text{ nm}^{-2}$ . Die darauf folgenden Massenzunahmen durch mehrfache Exposition der Fluorophore fallen mit  $20 \text{ ng/cm}^2$  für ENaphtha und  $7 \text{ ng/cm}^2$  für EbiPhy kleiner aus. Aus den molaren Massen der Präkursoren ( $M_{\text{EbiPhy}} = 178 \text{ g/mol}$ ,  $M_{\text{ENaphtha}} = 152 \text{ g/mol}$ ) ergibt sich unter Berücksichtigung der abgehenden Produkte nach eine Oberflächenbesetzungsdichte von  $1,1 \text{ nm}^{-2}$  bzw.  $0,3 \text{ nm}^{-2}$ . Im Mittel werden so 70 % aller TDMASn-Reste durch je ein ENaphtha- und 30 % durch je ein EbiPhy-Molekül okkupiert. Zu berücksichtigen ist auch der Umstand, dass nach der idealisierten Betrachtung jeder TDMASn-Rest die Anbindung zweier Fluorophore in Aussicht stellt. Ein Grund für die Abweichung könnte auch hier wieder, wie im Fall des  $\text{Alq}_3$ , die sterische Hinderung sein, welche durch die ausgedehnte Naphthalen- bzw. Biphenylstruktur entsteht. Die ersten anbindenden Fluorophore versperren demnach weiteren Fluorophoren den Weg zu den übrigen TDMASn-Resten, die nach wie vor potenziell zur Verfügung stehen.

Die Abbildung 4.31 stellt für beide Fluorophore die PL jeweils wie oben beschrieben auf Glas prozessiert und einmal in Pulverform (EbiPhy) bzw. als flüssiger Film auf Glas aufgebracht (ENaphtha) gegenüber.

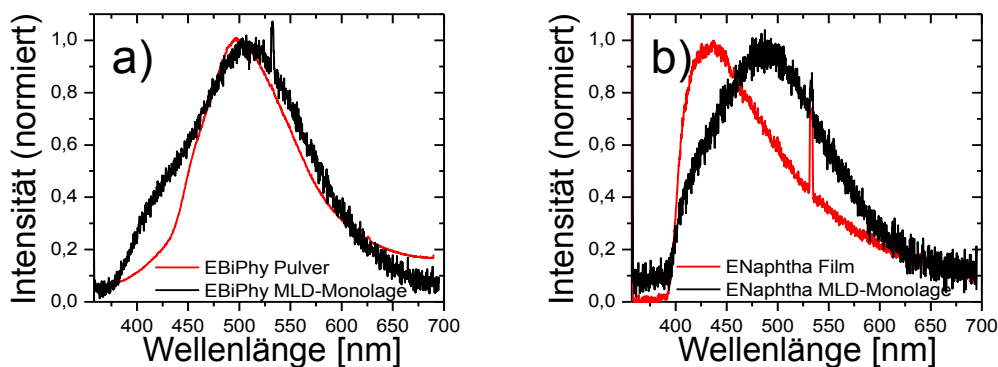


Abb. 4.31: Gegenüberstellung der PL-Spektren beider Fluorophor-Präkursoren und der damit aufgebrauchten MLD-Schichtsysteme. Als Unterlage diente in allen vier Fällen Borofloat-Glas (0,7 mm): a) Vergleich von EbiPhy (vorliegend als Pulver) und der resultierenden MLD-Monolage.

Für die EbiPhy-basierte Schicht ist eine gute spektrale Übereinstimmung zwischen dem ursprünglich als Pulver vorliegenden Molekül und der durch MLD-Verfahren aufgetragenen Monolage zu erkennen (Abbildung 4.31a)). Die spektralen Maxima weichen um weniger als 10 nm voneinander ab. Ein Unterschied bleibt allerdings bei kürzeren Wellenlängen im Bereich von etwa 400 nm bis 450 nm festzuhalten. Die dort ausgeprägtere PL der MLD-Monolage auf Glas wird eben durch dieses Glassubstrat (Borofloat, 0,7 mm) hervorgerufen, welches sich bei der hier verwendeten Anregungswellenlänge von 355 nm schon deutlich anregen lässt. Die ebenfalls gegenübergestellten Charakteristika von ENaphtha unterscheiden sich hingegen massiv. Die PL der Referenz zeigt sich dabei gegenüber der MLD-prozessierten Schicht spektral stark blauverschoben. Ein Grund für die Abweichung kann die Tatsache sein, dass ENaphtha bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegt und in diesem Zustand die Moleküle untereinander stark wechselwirken. Die spektrale Verteilung sowie die Lage des Maximums lassen im Vergleich keinen Schluss auf Erfolg der MLD-Abscheidung bzw. die Intaktheit des aufgetragenen Fluorophors zu. Allerdings weist die MLD-prozessierte ENaphtha-Schicht eine deutlich vom Untergrund verschiedene PL auf.

Die Tatsache, dass beide via MLD aufgetragenen Schichten lumineszent sind, ermöglicht die Überprüfung der kovalenten Bindung. Hierzu wurden beide Spezies zunächst PL-vermessen. Anschließend wurden die Proben mit verschiedenen Lösungsmitteln (H<sub>2</sub>O, Ethanol, Aceton und Toluol) abgespült und schließlich erneut die PL betrachtet. Abbildung 4.32 zeigt für beide Spezies die PL vor sowie nach dem Abwaschvorgang. Für beide Spezies ist hier unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel keine signifikante Abnahme der PL durch den Abwaschvorgang zu beobachten. Dies bestätigt die kovalente Anbindung der Chromophore an das Substrat.

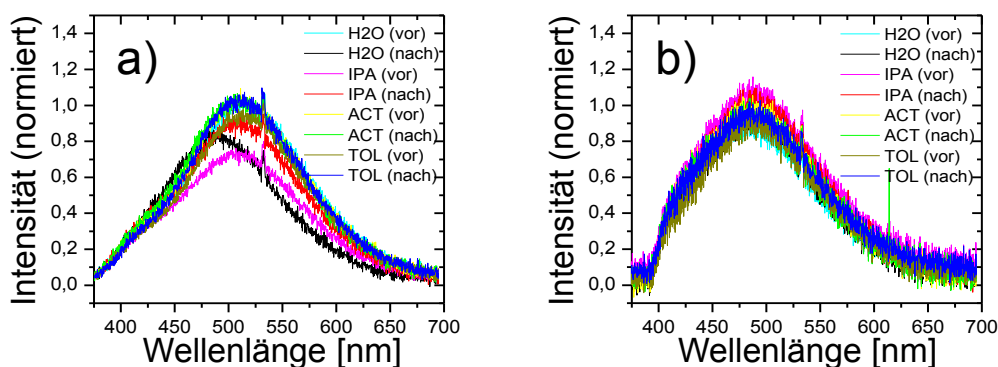


Abb. 4.32: Vergleich der PL-Intensitäten von MLD-prozessiertem EbiPhy (a) und ENaphtha (b): Die Proben wurden vor und nach Behandlung mit den Lösungsmitteln Wasser (H<sub>2</sub>O), Isopropanol (IPA), Aceton (ACT) und Toluol (TOL) PL-vermessen.

### 4.13 Zusammenfassung

Eines der Ziele der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines MLD-basierten fluoreszenten Materialsystems. Aufbauend auf dem zu diesem Zweck im vorherigen Kapitel diskutierten Reaktor, konnte hier die Abscheidung von Alq<sub>3</sub>, einem nach wie vor wichtigen gut untersuchten Material der organischen Elektronik, gezeigt werden. Anhand der realisierten Alq<sub>3</sub>-Schichten wurden geeignete Abscheidetemperaturen, ebenso wie insbesondere der Einfluss der Abscheidetemperatur auf die Schichtmorphologie untersucht. Schließlich konnte die Aufbringung einer einzelnen, konformen Monolage, auch unter großen Aspektverhältnissen ( $\geq 150$ ) demonstriert werden. Aufbauend fand eine Abscheidung auf porösen Substraten (Aerogelen) statt, welche eine spezifische Oberfläche von 200 m<sup>2</sup>/g bis 800 m<sup>2</sup>/g aufweisen. Die so erzielten Kompositmaterialien zeigten eine vielfach höhere PL, als im Fall einer einzelnen Monolage auf einer glatten Fläche. Die so in Aussicht gestellte sensorische Anwendung wurde im Bezug auf die Wechselwirkung mit Lösungsmitteln als auch mit TNT als Vertreter der Nitroaromaten untersucht. Für TNT konnte eine Nachweisgrenze von weniger als 5 ppb erreicht werden, was dem Sättigungsdampfdruck von TNT bei Raumtemperatur entspricht und so die Nutzbarkeit als Sprengstoffsensoren demonstriert. Die Reaktionszeit betrug allerdings bei dieser Konzentration 12 min. Als Grund wird eine geringe Porengröße des Aerogels und damit einhergehend eine

langsam ablaufende Diffusion des Analyten ins Sensorvolumen hinein vermutet. Die verwendeten Aerogele waren zugekauft, weshalb keine Optimierung der Materialparameter wie der Porengröße durchgeführt wurde. Unabhängig davon konnte der Vorteil einer MLD-basierten Abscheidung auf porösen Strukturen im Hinblick auf sensorische Applikationen deutlich aufgezeigt werden.

Die bezüglich Alq<sub>3</sub> diskutierten Ergebnisse lassen allerdings auch Vorteile erkennen, die sich mit einer kovalent gebundenen fluorophoren Monolage ergeben würden. Aus diesem Grund wurde, neben der Prozessierung von Alq<sub>3</sub> und Znq<sub>2</sub>, eine solche exemplarisch auf Basis einer Stannan-Ethynyl-Kopplung diskutiert. Für die zwei Fluorophor-Präkursoren 4-Ethynylbiphenyl und 1-Ethynyl-naphthalin konnte hierbei die Aufbringung mittels Schwingquarzmessung sowie der Charakter der kovalenten Bindung über Untersuchung der Abwaschbarkeit belegt werden.

## **5 Mikroporöse Polymernetzwerke zur Sprengstoffdetektion**

Während im vorherigen Kapitel die Abscheidung MLD-basierter Schichtsysteme im Vordergrund stand, soll in diesem Kapitel eine naßchemische Technik zur Bereitstellung sensorisch geeigneter Schichten Anwendung finden. Wie in den Grundlagen kurz erwähnt, stößt die Technik der chemisch limitierten Schichterzeugung aus Lösung (SAMs) an ihre Grenzen, was die Aufbringung einzelner Monolagen auf porösen Strukturen angeht. Der in diesem Kapitel beschriebene Ansatz nutzt nano-poröse Polymernetzwerke, die in Kooperation am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Bergischen Universität Wuppertal, geleitet von Herrn Prof. Dr. Ullrich Scherf, durch Herrn M.Sc. Alex Palma hergestellt wurden. Die durch anodische Oxidation auf einem leitenden, glatten Substrat aufwachsenden Schichten bilden dabei ein nano-poröses Gerüst und sind ihrerseits stark lumineszent. Das entstehende Polymer-Geflecht ist also Gerüst und funktionale Schicht gleichermaßen. Durch die kontrollierte Schichtdickenzunahme an der oberen Grenzschicht zur Lösung erübrigt sich die Problematik der Diffusion weitgehend.

## 5.1 Anodische Oxidation zur Herstellung Carbazol-basierter Polymere

Grundlage der hier betrachteten anodischen Oxidation sind Carbazol-terminierte Monomere. Die anodische Oxidation von Carbazolen unter Bildung von Polymeren ist seit vielen Jahren bekannt und wurde daher bereits 1968 in einem Übersichtsartikel durch Ambrose und Nelson zusammenfassend diskutiert.[119] Im Vordergrund standen dabei die Mechanismen der Polymerbildung sowie die Bevorzugung gewisser Molekülpositionen zur Ausprägung der Bindung zwischen den Monomeren unter Berücksichtigung sterischer Hinderung. Die Realisierung großer polymerer Strukturen, im Hinblick auf optoelektronische Eigenschaften durch große delokalisierte Elektronensysteme, ist ein im Vergleich relativ junges Forschungsfeld.[120–124] Einen Überblick, welcher auch jüngere Veröffentlichungen einschließt, geben Karon und Lapkowski.[125] Die gezielte Optimierung der Polymerstrukturen im Hinblick auf ihre Fluoreszenz durch Verwendung eines Monomers mit Spirobifluoren-Kern wurde ebenfalls untersucht.[123] Für Netzwerke verschiedener Monomere wurden durch Krypton-Absorptionsexperimente nach Brunauer, Emmett und Teller (BET) spezifische Oberflächen von etwa  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  bis  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$  im Mittel gemessen.[124] Die größte effektive Oberfläche ergab sich dabei für das Polymer Poly-2,2',7,7'-tetrakis(carbazol-9-yl)-9,9-spirobifluoren (P<sub>SpCz</sub>) zu etwa  $1300 \text{ m}^2/\text{g}$ , welches drei Größenordnungen über dem Wert eines thermisch aufgedampften Films des verwendeten Monomers ( $0,88 \text{ m}^2/\text{g}$ ) liegt.[124] Außerdem absorbiert das Polymer aufgrund des vorhandenen Spirobifluoren-Kerns ausgezeichnet im UV-Bereich und lässt sich so effizient anregen.[123] Dieses Polymer stellt daher die Grundlage der hier hergestellten nano-porösen Polymer-Schichten dar. Der zur Abscheidung genutzte Aufbau ist in Abbildung 5.1 schematisch abgebildet. Für weiterführende Betrachtungen sei als Ausgangspunkt erneut insbesondere auf die zusammenfassenden Arbeiten von Ambrose, Nelson, Karon und Lapkowski verwiesen.[119, 125] Wie erwähnt findet die Abscheidung hier aus Monomer beinhaltender Lösung statt. Die Anode ist durch ein mit Indium-Zinn-Oxid (ITO) beschichtetes Glassubstrat gegeben.

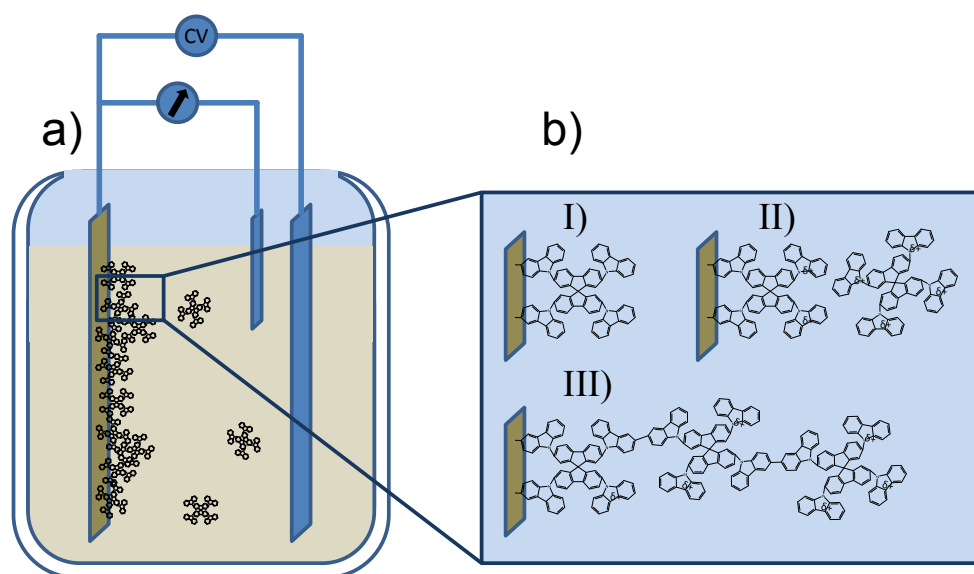


Abb. 5.1: Schematik zur Polymerabscheidung aus Lösung: a) Darstellung der Abscheideanordnung. Zwei Haupt-Elektroden und eine Referenz-Elektrode befinden sich in der Monomer-beinhaltenden Lösung; b) wird durch eine an den Hauptelektroden anliegende Spannung das Oxidationspotential des Monomers (insbesondere der enthaltenen Carbazolgruppen) noch nicht überschritten, findet keine Abscheidung statt (I). Bei bzw. nach Überschreiten des Oxidationspotentials kommt es zur Ionisierung des Monomers (II). Die nun vorhandenen Monomerionen driften zur Kathode und Vernetzen dort unter Entstehung der Polymerstruktur (III).

Eine physikalische Größe, die bei der Polymerisation eine direkte Rolle spielt, ist das Oxidationspotential des Monomers. Bei schrittweiser Erhöhung der Spannung lässt sich bei Überschreiten des Oxidationspotentials ein sprunghafter Anstieg des resultierenden Stromes beobachten, welcher die Ionisation der Carbazolgruppen durch Entreißen eines Elektrons aus dem freien Elektronenpaar des Stickstoffs repräsentiert. Die Anzahl der entstehenden Polymerbrücken ist direkt proportional zur über die Elektroden injizierten Ladung. Auf diesem Weg lässt sich bei zyklischem Durchlaufen der Spannungswerte über der Zeit (Cyclovoltametrie) eine pro Zyklus reproduzierbare Abscheidung durchführen. Man spricht daher von Abscheidezyklen, auch wenn strenggenommen im Unterschied zur MLD keine Selbstlimitierung pro Zyklus gegeben ist.

## 5.2 Charakterisierung der hier genutzten Schichten

Die hier verwendeten Polymerschichten (PSpCz) wurden über 10 Zyklen aufgebracht und wiesen eine mittlere Schichtdicke von etwa 50 nm auf. Zur Bewertung der sensorischen Eigenschaften und zur erneuten Herausstellung der Überlegenheit solcher poröser Strukturen wurde neben den Polymeren auch das Monomer (SpCz) mit 50 nm Dicke auf sonst gleiche Substrate (Glas+ITO) thermisch aufgedampft. Abbildung 5.2 stellt zunächst sowohl die Absorption sowie auch die Emission spektral gegenüber.

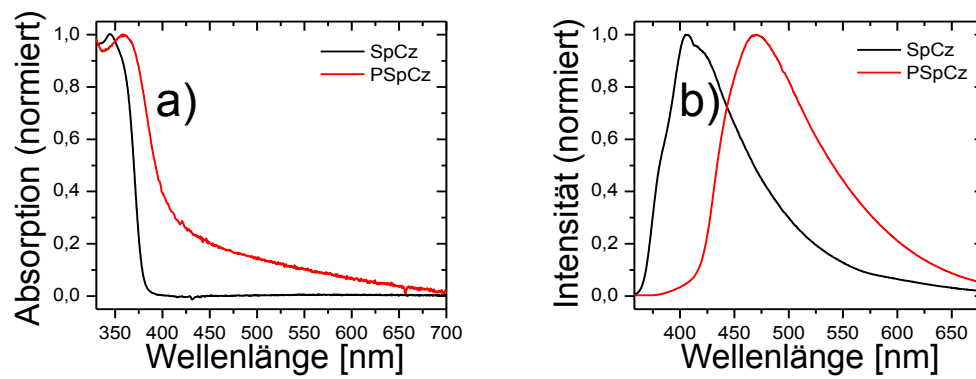


Abb. 5.2: Spektrale Gegenüberstellung des mittels anodischer Oxidation abgeschiedenen Polymers PSpCz (etwa 50 nm, auf Glas/ITO) und eines vergleichbar dicken thermisch aufgedampften Monomers SpCz (ebenfalls 50 nm, auf Glas/ITO): a) Normierte Absorptionsspektren b) Normierte Emissionsspektren

Während das Monomer eine scharfe Absorptionskante bei 378 nm aufweist, ist für das Polymer die Absorptionskante mit 420 nm deutlich rot-verschoben und fällt außerdem zum roten hin spektral viel flacher (bis etwa 550 nm) ab. Dies deutet auf eine gewisse Unordnung der Vernetzung einzelner Monomere untereinander in dem Polymerfilm hin. Auch die Emission des PSpCz ist deutlich rot-verschoben (472 nm statt 407 nm). Eine vergleichbare rot-Verschiebung wurde bereits für andere poröse Polymernetzwerke im Bezug auf Filme des zugrundeliegenden jeweiligen Monomers beobachtet.[126, 127]



Aus den Absorptionskanten lässt sich die jeweils korrespondierende Bandlückenenergie zu 3,28 eV bzw. 2,95 eV abschätzen. Es konnte allerdings gezeigt werden, dass auf diese Art bestimmte Energien unter Umständen von den Werten der sogenannten „optischen Bandlücke“ ( $E_{opt}$ ), welche für die Absorption und Emission von Photonen relevant ist, abweichen.[128, 129]  $E_{opt}$  lässt sich hingegen besser über die kurzweilige Flanke der PL bestimmen, welche sich für Monomer und Polymer hier zu 3,4 eV und 3,0 eV ergibt.

Ergänzend wurde die energetische Lage des HOMO-Levels der beiden Fluorophore SpCz und PSpCz mittels Photoelektronenspektroskopie (PES) an Atmosphäre zu  $-5,83$  eV und  $-5,58$  eV bestimmt. Für ähnliche Carbazol-Verbindungen wurden Werte zwischen  $-6,2$  eV und  $-5,63$  eV (für 4,4'-Bis(N-carbazolyl)-1,1-biphenyl (CBP)) oder auch  $-5,82$  eV (für 4,4',4''-Tris(N-carbazolyl)triphenylamin (TCTA)) berichtet.[130–133] Unter Berücksichtigung der hier bestimmten HOMO-Level und der optischen Bandlücken beider Spezies ergeben sich die LUMO-Level entsprechend zu  $-2,43$  eV und  $-2,58$  eV und unterscheiden sich daher kaum voneinander. Die hier bestimmten Energien werden in den folgenden Abschnitten erneut aufgegriffen, um anhand dieser die Wechselwirkungsmechanismen mit verschiedenen Nitroaromaten zu diskutieren.

### 5.3 Detektion von Nitroaromaten

Der in den Grundlagen eingeführte Begriff der Selektivität spielt für die meisten Sensoren eine entscheidende Rolle. So soll generell ein „Fehlalarm“ durch Ansprechen des Sensors auf eine „falsche“ Substanz vermieden werden. Um diese Forderung zusammen mit der generellen Detektierbarkeit von Nitroaromaten zu überprüfen, wurde der im Anhang 7.1 beschriebene Aufbau verwendet. Die Proben wurden zunächst im Vakuum vor Exposition vermessen ( $I_0$ ). Anschließend wurden die Proben für 5 min einer Konzentration von 100 ppm der jeweiligen Substanz ausgesetzt. Eine zweite PL-Messung zur Bestimmung der relativen Intensitätsänderung ( $I$ ) wurde aufgenommen, wobei zur Auswertung der PL die Intensität über das gesamte gemessene

Spektrum aufintegriert wurde. Abbildung 5.3a) stellt die spektrale Intensitätsverteilung vor/nach Exposition durch NB exemplarisch dar. Die Ergebnisse aller hier untersuchten Analyten sind als „Effizienz“ des Quenchings entsprechend der von Otto Stern und Max Volmer begründeten Darstellung in Form von  $|\frac{I_0}{I} - 1|$  aufgetragen (Abbildung 5.3b)).[134]

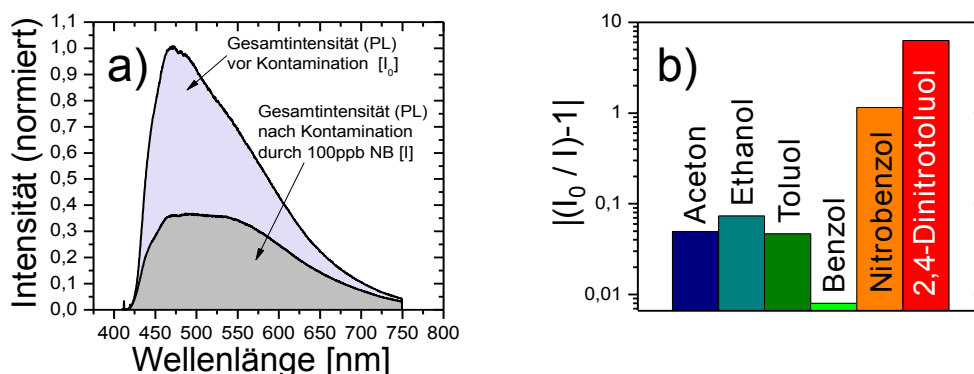


Abb. 5.3: PL-Betrachtungen zur Selektivität der hier verwendeten Polymere: a) Exemplarische Darstellung der spektralen Intensitätsverteilung vor/nach Exposition am Beispiel von 100 ppm Nitrobenzol (NB), die Flächen unter den Kurven wurden als Maß für die Gesamtintensität vor dem jeweiligen Quenchingvorgang ( $I_0$ ) und nach dem jeweiligen Quenchingvorgang ( $I$ ) herangezogen; b) Auswertung der Intensitätsabnahmen durch jeweils 100 ppm der aufgeführten Substanzen, logarithmisch dargestellt als  $|\frac{I_0}{I} - 1|$

Die geringe Intensitätsänderung im Fall der Aceton- und Ethanol-Exposition lässt ein Ansprechen auf aliphatische Alkohole und Ketone ausschließen. Benzol und Toluol hingegen stellen, in Analogie zu den hier und später betrachteten Nitrobenhaltenden Molekülen, aromatische Verbindungen dar. Da auch hier so gut wie keine Änderung der PL zu verzeichnen ist, kann auch ein Ansprechen auf die reine Anwesenheit eines Aromaten an sich ausgeschlossen werden. Durch Exposition mit Nitrobenzol (NB) nimmt die PL um 50% ab. Im Fall von 2,4-Dinitrotoluol (24DNT) ist es sogar nur noch 1/7 der Anfangsintensität. Die Messungen zeigen für die hier ausgewählten Komponenten eine hohe Selektivität bezüglich der Nitroaromaten.

Zum Verständnis der hier beobachteten Selektivität sowie zur Klärung des vorliegenden Quenching-Mechanismus, sind die energetischen Konfigurationen der Moleküle, welche jeweils als Fluorophor und Analyt agieren, zu betrachten. Auf Basis von Dichtefunktional-theoretischen Berechnungen (B3LYP/6-31G\*) wurden LUMO und HOMO für alle in dieser Arbeit zur Anwendung kommenden Analyten bereits errechnet (Tabelle 5.1).[135] Die Arbeit lässt auch eine direkte Zuordnung zwischen elektronenreichen und elektronenarmen Molekülen aufgrund der energetischen Lage des jeweiligen LUMO's zu. Alle hier verwendeten Nitroaromaten sind dabei Elektronen-arm mit einem  $LUMO < -2,9 \text{ eV}$ .

Tab. 5.1: Tabellarische Auflistung der energetischen Lage von HOMO und LUMO aller hier betrachteten potentiellen Analyten. Die Werte entstammen Berechnungen nach der Dichtefunktional-Theorie (B3LYP) unter Verwendung des Basis-Sets 6-31+G\* [135]

Name	Kürzel	HOMO (eV)	LUMO (eV)
Wasser	H <sub>2</sub> O	-8,736	+0,684
Ethanol	ETH	-7,569	+0,005
Aceton	ACT	-7,027	-0,746
Benzol	BENZ	-6,995	-0,393
Toluol	TOL	-6,675	-0,348
Nitrobenzol	NB	-7,888	-2,915
2,4-Dinitrotoluol	24DNT	-8,414	-3,409
2,4,6-Trinitrotoluol	TNT	-8,810	-3,930

Es ist ersichtlich, dass alle in dieser Arbeit betrachteten Nitroaromaten ein LUMO aufweisen, welches unterhalb des LUMO's beider fluorophoren Spezies ( $LUMO_{\text{SpCz}} = -2,43 \text{ eV}$ ,  $LUMO_{\text{PSpCz}} = -2,58 \text{ eV}$ ) liegt. Ein dynamischer Quenchingvorgang durch Elektronentransfer nach Abbildung 2.2b) ist damit wahrscheinlich. Quenching auf Basis von Dexter- oder Förstertransferprozessen ist hier auszuschließen, da der energetische HOMO-LUMO-Abstand der Nitroaromaten generell größer ist, als der beider verwendeten Fluorophore (Tabelle 5.1). Diese Betrachtungen zeigen außerdem unmittelbar den Grund für die hier nachgewiesene Selektivität auf: die LUMO-Level aller verwendeten Moleküle ohne Nitrogruppen liegen oberhalb der LUMO-Level von SpCz und PSpCz und damit energetisch ungünstiger. Ein Elektronentransfer kommt daher nicht zustande. Die diskutierte Selektivität lässt sich somit auf die elektronische Beschaffenheit der Nitrogruppen-beinhaltenen Substan-

zen in Kombination mit den elektronischen Eigenschaften des zur Detektion genutzten Fluorophors zurückführen. Weiterführend liefern diese Betrachtungen auch eine Erklärung für die Tatsache, dass bei gleicher Konzentration der Effekt des Quenchens durch NB geringer ausfällt, als durch 24DNT ( $\text{LUMO}_{\text{NB}} = -2,915 \text{ eV}$ ,  $\text{LUMO}_{24\text{DNT}} = -3,409 \text{ eV}$ ). Die Triebkraft ist aufgrund der zwar immer noch vorhandenen, aber geringeren Energiedifferenz der LUMO-Level von PSpCz bzw. SpCz zu NB geringer, womit auch die Wahrscheinlichkeit eines Elektronentransfers kleiner ist. Im statistischen Mittel finden zu einem beliebigen Zeitpunkt bei gleicher Konzentration des Analyten somit weniger Quenchingprozesse statt.

### 5.3.1 Untersuchung der PL unter variierender Konzentration von Nitrobenzol

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst die Wechselwirkung mit Nitrobenzol (NB) genauer untersucht. NB ist 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) in gewisser Weise ähnlich, weist aber unter sonst gleichen Bedingungen einen deutlich höheren Dampfdruck auf (0,35 mbar bei 23 °C).[136] Dies ermöglicht die Untersuchung der PL eines PSpCz-Films unter Variation der NB-Konzentration über mehrere Größenordnungen hinweg. Abbildung 5.4a) zeigt die spektrale Veränderung bei zunehmender Konzentration von NB. Die Expositionen fanden bei 40 °C statt.

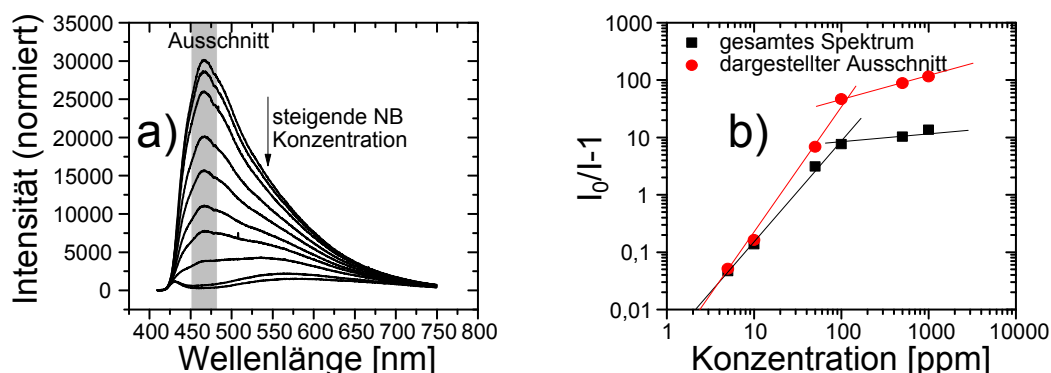


Abb. 5.4: Untersuchung der PL eines PSpCz-Films in Abhängigkeit der Nitrobenzol-Konzentration: a) Spektrale Betrachtung der PL unter schrittweiser Erhöhung der NB-Konzentration; b) Stern-Volmer-Plot in doppellogarithmischer Darstellung unter Variation der NB-Konzentration. Auswertung durch Integration über das gesamte Spektrum, bzw. nur über den in (a) markierten Ausschnitt.

Gut zu sehen ist, dass insbesondere der spektrale Ausschnitt, welcher das ursprüngliche PL-Maximum beinhaltet ( $455 \text{ nm} < \lambda < 480 \text{ nm}$ ), die stärkste Abschwächung erfährt (Abbildung 5.4a)). Offensichtlich lässt sich hier eine gesteigerte Quenching-Effizienz feststellen, wenn ausschließlich dieser Bereich Berücksichtigung findet. Dieser Umstand lässt sich dadurch erklären, dass Exzitonen, welche dem niederenergetischen spektralen Ausläufer der PL zuzuordnen sind ( $\lambda > 550 \text{ nm}$  bzw.  $E_{\text{Ph}} < 2,25 \text{ eV}$ ), über nicht mehr genug Energie verfügen, um noch durch NB aufgetrennt zu werden. Die Energie der in diesen Zuständen befindlichen angeregten Elektronen ergibt sich unmittelbar aus  $\text{HOMO}_{\text{PSpCz}} = -5,58 \text{ eV}$  und der Photonenenergie mit  $2,25 \text{ eV}$  zu etwa  $\text{LUMO}_{\text{PSpCz}}^* = -3,3 \text{ eV}$  und liegt damit unterhalb von  $\text{LUMO}_{\text{NB}} = -2,915 \text{ eV}$ . Das zu übertragende Elektron müsste für einen Wechsel zum Analyten hier noch Energie aufnehmen.

Die unter schrittweiser Vergrößerung der NB-Konzentration aufgenommene PL wurde sowohl für das gesamte Spektrum als auch für den dargestellten Ausschnitt ausgewertet. Abbildung 5.4b) zeigt die PL-Abschwächung als  $\frac{I_0}{I} - 1$ , dargestellt in Abhängigkeit der Konzentration. Die Skalierung erfolgt aufgrund der Konzentrationsvariation über mehrere Größenordnungen hinweg doppellogarithmisch. Bei

schwachen NB-Konzentrationen  $[NB]$  ergibt sich für die Quencheffizienzen  $\frac{I_0}{I} - 1$  die Relation  $\frac{I_0}{I} - 1 \propto [NB]^X$ , wobei  $X$  zwischen 1,8 und 2,3 variiert. Die in doppelloarithmischer Darstellung linear erscheinende Relation ist daher in erster Näherung quadratisch. Nach dem idealisierten Stern-Volmer-Modell wäre eine Proportionalität zwischen den beiden Größen zu erwarten ( $X = 1$ ). Diese setzt allerdings voraus, dass alle zur PL beitragenden Fluorophore dem Analyten gleich gut zugänglich sind und außerdem nur ein Quenching-Mechanismus vorliegt. Nichtlineare Zusammenhänge wurden hingegen für eine Mischung aus statischer und dynamischer Wechselwirkung zwischen Fluorophor und Analyt berichtet.[137]

Für größere NB-Konzentrationen ( $> 100$  ppm) flacht die Quencheffizienz ab und sättigt bei Werten zwischen 10 und 100. Als Ursache kann ein vollständiges Eindringen des Analyten in alle zugänglichen Poren des Netzwerks hinein vermutet werden. In diesem Fall würden alle erreichbaren Fluorophore bereits nach dem oben diskutierten Sachverhalt gequenchet. Die Frage nach der Zugänglichkeit wird vergleichend für Monomer und Polymer im Anhang unter 7.6 diskutiert.

### 5.3.2 Quenching durch 24DNT und TNT

Bezüglich der Detektion von Explosivstoffen aus der Gasphase haben sich die beiden Stoffe 2,4-Dinitrotoluol (24DNT) und 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) als Modellsubstanzen etabliert. Spuren von ihnen sind in einer Vielzahl von Explosivgemischen enthalten, was diese beiden Komponenten zu geeigneten Indikatoren auch für die Anwesenheit anderer Sprengstoffe macht.[138] Außerdem verfügen sie bereits bei Raumtemperatur über einen, im Vergleich zu vielen anderen Explosivstoffen, relativ hohen Dampfdruck (0,25 mbar und  $1,9 \times 10^{-4}$  mbar).[23, 136] Allerdings lässt sich unmittelbar am Vergleich beider Dampfdrücke bereits erkennen, dass TNT aufgrund geringerer Konzentration substanziell schwieriger in der Gasphase nachzuweisen ist.

Abbildung 5.5 zeigt eine Gegenüberstellung von SpCz und des PSpCz zunächst bezüglich Quenching durch 24DNT. Als 24DNT-Konzentration wurden hier 100 ppm (Abbildung 5.5a)), beziehungsweise 500 ppb (Abbildung 5.5b)) gewählt.

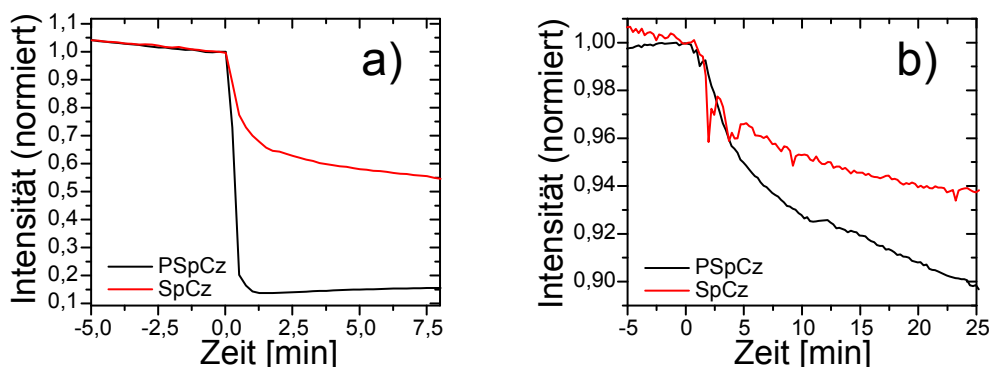


Abb. 5.5: Vergleich der zeitlichen PL-Änderung von Monomer (SpCz) und Polymer (PSpCz) bei Exposition durch 2,4-Dinitrotoluol (24DNT). Die Konzentration wurde hier jeweils zum Zeitpunkt  $t = 0$  min abrupt eingestellt und danach konstant gehalten: a) Exposition durch 100 ppm 24DNT; b) Exposition durch 500 ppb 24DNT.

Aufgrund der verminderten Volatilität (gegenüber NB) und zum Zweck einer besseren Vergleichbarkeit der zeitlichen Verläufe wurde in beiden Fällen nur mit ausschließlich einer fixen Konzentration kontaminiert. Bei einer Exposition durch 100 ppm ist für PSpCz zunächst eine PL-Abnahme auf etwa 15% des ursprünglichen Wertes zu verzeichnen. Nach Erreichen dieses Wertes findet scheinbar keine weitere Änderung der PL mehr statt. SpCz nimmt in seiner PL deutlich langsamer ab, erreicht allerdings im hier betrachteten Zeitraum keinen statischen Zustand. Die Stärke der PL-Abnahme fällt im gleichen Zeitraum geringer aus als bei PSpCz. Dies lässt darauf schließen, dass bei Exposition des SpCz-Films an 24DNT Diffusionsprozesse eine wesentliche Rolle spielen (Vergleiche 7.6). Das 24DNT ist offensichtlich in der Lage, in den aufgedampften Monomer-Film hinein zu diffundieren und so auch im Volumen anstatt nur an der Oberfläche des Films mit dem Fluorophor wechselzuwirken. Eine Variation der Expositionskonzentration hin zu 500 ppb (Abbildung 5.5b)) lässt das Quenching für beide Spezies erwartungsgemäß schwächer ausfallen. Aufgrund der geringeren Konzentration wurde hier ein größerer Zeitausschnitt, insbesondere nach Beginn der Exposition, betrachtet. Für PSpCz findet dabei innerhalb von 30 min keine Sättigung statt. Das Eindringen des Analyten in die Poren des Polymers ist damit nachweislich konzentrationsabhängig.

Neben den oben angeführten Betrachtungen zu 24DNT wurde im Rahmen dieser Arbeit auch der Einfluss der gezielten Exposition von TNT auf die PL beider Spezies untersucht. Ziel war unter anderem eine Abschätzung des Detektionslimits für die verwendeten nanoporösen Netzwerke im Hinblick auf Dämpfe der Nitroaromaten. Im Folgenden fand daher TNT als Analyt für die weiteren Untersuchungen Verwendung.

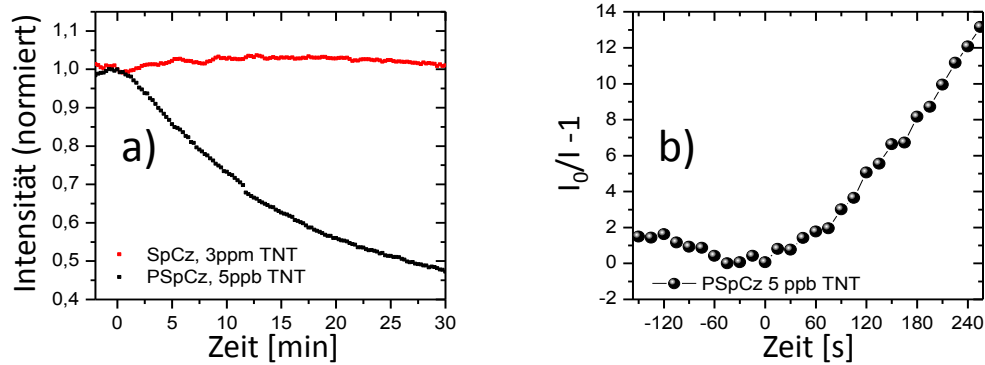


Abb. 5.6: Vergleich der zeitlichen PL-Änderung von Monomer (SpCz) und Polymer (PSpCz) bei Exposition durch Trinitrotoluol (TNT). Die Einstellung der TNT-Konzentration fand hier jeweils unmittelbar nach der Messung zum Zeitpunkt  $t = 0$  min statt und wurde für alle darauffolgenden Messungen konstant gehalten: a) direkte Gegenüberstellung von SpCz bei 3 ppm TNT sowie PSpCz bei 5 ppb TNT; b) detaillierte Betrachtung der Quencheffizienz bei PSpCz durch 5 ppb TNT.

Abbildung 5.6a) stellt die relative Änderung der PL für SpCz durch 3 ppm TNT sowie PSpCz durch 5 ppb TNT dar. Hier zeigt sich erstmals eindeutig der Vorteil von PSpCz gegenüber dem SpCz. Die TNT-Moleküle können, analog zu den bisher betrachteten NB- und 24DNT-Molekülen, in das poröse PSpCz eindringen und dort mit der gesamten effektiven Oberfläche wechselwirken. Die nochmals gegenüber dem 24DNT geringere Volatilität des TNT verhindert offenbar nun eine Diffusion der TNT-Moleküle in das Volumen der kompakten SpCz-Schicht. Aufgrund dieser Tatsache lässt sich für die noch relativ hohe Konzentration von 3 ppm TNT keine signifikante Änderung der PL des SpCz feststellen, während die poröse PSpCz-Schicht deutlich auf 5 ppb TNT reagiert. Die Auftragung der Quencheffizienz  $\frac{I_0}{I} - 1$  lässt erkennen, dass auch noch bei 5 ppb eine eindeutige Detektion möglich



ist (Abbildung 5.6b)). Gemessen wurde hierbei mit einem zeitlichen Intervall von 15 s.

Eine weitere wichtige Kenngröße ist die Ansprechzeit, welche von mehreren weiteren Faktoren abhängt. Zu berücksichtigen sind hierbei insbesondere die Zeitkonstante des Detektionsmechanismus, der Diffusionsprozesse des Analyten in das Volumen des porösen Materials hinein sowie der Zugang des Analyten zum Detektor. Zeitkonstanten für das Quenching angeregter Fluorophore liegen je nach zugrundeliegendem Mechanismus im Bereich von einigen Nanosekunden bis allenfalls einigen Mikrosekunden. Es ist offensichtlich, dass Diffusionsprozesse und der Transport des Analyten zum Sensor hin dominieren und so maßgeblich die Ansprechzeit vorgeben. Über weitere Experimente ließ sich die Zeit für den Transport des Analyten hin zur Probe auf unter 15 s eingrenzen. Deutlich längere Ansprechzeiten sind somit auf Diffusionsprozesse zurückzuführen. Für eine Beurteilung wird erneut die in Abbildung 5.6b) aufgetragene Quenchingeffizienz bei Verwendung einer Konzentration von (5 ppb) herangezogen, wodurch sich eine Ansprechzeit von etwa einer Minute abschätzen lässt. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass an den verwendeten Polymerfilmen noch keine Optimierung bezüglich der Porengröße durchgeführt wurde.

## 5.4 Zusammenfassung

Monomere und polymere Strukturen auf Basis eines Spirobifluorencarbazols wurden auf ihre optoelektronische Wechselwirkung mit verschiedenen Substanzen hin untersucht. Die hier betrachteten, durch anodische Oxidation hergestellten Polymerschichten sind auf Grund ihrer hohen Sensitivität sehr gut zur Detektion von Nitroaromaten geeignet. Die beobachtete Selektivität bezüglich der Nitroaromaten hängt unmittelbar mit dem ausgeprägten Elektronendefizit der Nitroaromaten und mit einem einhergehend niedrigen LUMO-Level zusammen, welches diese Materialklasse quasi auszeichnet. Als dominanter Mechanismus der Wechselwirkung mit den elektronenarmen Nitroaromaten wurde dynamisches Quenching durch Elektro-

nentransfer identifiziert. Eine Bewertung unter Verwendung von TNT zeigt darüber hinaus den Vorteil der Porosität des Polymers PSpCz deutlich auf. Es konnte speziell im Fall der Wechselwirkung mit TNT eine Detektierbarkeit von 5 ppb mit einer Latenz von unter 60 s aufgezeigt werden, was eine Anwendung zum Beispiel im Bereich der Grenzkontrollen unmittelbar in Aussicht stellt.

## 6 Zusammenfassung

Sprengstoffsensoren nach dem Prinzip der Lumineszenzlöschung stellen eine interessante Alternative zu den bisher genutzten Konzepten, wie beispielsweise Hunden oder auch der Massenspektrometrie dar. Sie verfügen über das Potenzial kostengünstig, wartungsarm, unkompliziert in der Handhabung und sogar wiederverwendbar zu sein. Eine große Herausforderung stellt dabei die Detektierbarkeit kleinster Spuren in Gas bzw. Atmosphäre dar. Bisher fanden daher viele Bemühungen statt, die Sensitivität der lumineszenten Materialien zu erhöhen. Im Gegensatz dazu war das Ziel dieser Arbeit, Strategien zur Optimierung der Struktur des lumineszenten Materials zu entwickeln. Überlegungen zur Wechselwirkung zwischen Fluorophor und Analyt legten die Verwendung einzelner Monolagen des Fluorophors nahe, da diese vollständig dem Analyten zugänglich sind. Hierbei ergibt sich bei Verwendung eines glatten Substrats das Problem einer insgesamt schwachen Lumineszenz. Die Verwendung eines porösen Gerüsts, beschichtet mit einer einzelnen Monolage des Fluorophors, löst das Problem der schwachen Lumineszenz aufgrund der großen effektiven Oberfläche dieses Substrats. Die Aufbringung einzelner Monolagen auf porösen Strukturen stellt allerdings ihrerseits eine große Herausforderung dar und ist mit bisher existierenden Verfahren nicht oder nur stark eingeschränkt möglich. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zu diesem Zweck das Verfahren der Moleküllagenabscheidung (MLD) aufgegriffen. Das sequenzielle selbstlimitierte Abreagieren eines Reaktanten/Präkursors aus der Gasphase mit dem porösen Substrat löst dabei Probleme, wie eine eventuelle Abschattung, und ermöglicht so ein konformes Wachstum und letzten Endes sogar die Entstehung einer einzelnen molekularen Monolage. Obwohl das Verfahren der MLD seit längerem bekannt ist, fand mittels MLD bisher fast ausschließlich eine Abscheidung passiver, nicht funktionaler Schichten statt. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher zunächst eine geeignete Abscheideapparatur (MLD-Reaktor) konzipiert und umgesetzt. Der realisierte Aufbau konnte anhand

von ersten einfachen, bereits gut untersuchten ALD-Abscheidungen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{ZnO}$  auf seine Tauglichkeit hin validiert werden. Die erfolgreiche Oberflächenfunktionalisierung durch Aminogruppen bestätigte abermals die Tauglichkeit und legte gleichzeitig den Grundstein für die kontrollierte, an der Oberfläche stattfindende Synthese verschiedener Metallchellate. In Folge wurde die Abscheidung von  $\text{Alq}_3$  und  $\text{Znq}_2$  demonstriert. Die Fluorophore  $\text{Alq}_3$  und  $\text{Znq}_2$  wurden anschließend auf Wechselwirkung mit Lösungsmitteln hin untersucht, wobei sich insbesondere für  $\text{Alq}_3$  bei Anwesenheit von Toluol eine Umstrukturierung der ursprünglichen Monolage hin zu kristallinen Strukturen nachweisen ließ.  $\text{Alq}_3$ -prozessiertes Aerogel wurde darüber hinaus bezüglich seiner opto-elektronischen Wechselwirkung mit TNT untersucht. Eine geringe Detektionsschwelle von unter 5 ppb (TNT-Sättigungskonzentration bei Raumtemperatur) konnte aufgezeigt werden, was einen Nachweis von TNT-Spuren in Luft in Aussicht stellt.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde ein Materialsystem untersucht, bei dem über den Vorgang der anodischen Oxidation nasschemisch ein Carbazol-beinhaltenes Monomer zu einer nano-porösen Polymerstruktur quervernetzt. Die in Kooperation entstandenen Polymere zeigten eine ausgeprägte Lumineszenz sowie eine hohe Empfindlichkeit gegenüber diversen Nitroaromaten, während eine Querempfindlichkeit gegenüber diversen Lösungsmitteln untersucht und ausgeschlossen werden konnte. Die Detektierbarkeit verschiedener Nitroaromaten (Nitrobenzol, Dinitrotoluol, Trinitrotoluol) wurde explizit nachgewiesen. Insbesondere im Fall von Trinitrotoluol ließ sich der Vorteil der porösen Polymer-Struktur gegenüber einer aufgedampften Monomer-Schicht deutlich heraus stellen. Die Detektionsgrenze des Monomer-Films lag hierbei oberhalb von 3 ppm, während sich die des Polymers unterhalb von 5 ppb befindet. Für letztere wurde eine Reaktionszeit des Sensors von unter 60 s gezeigt, was eine praktische Anwendung in verschiedenen Bereichen unmittelbar ermöglicht.

Zusammenfassend trägt die vorliegende Arbeit dazu bei, die MLD als Abscheidungsverfahren um verschiedene Materialsysteme zu erweitern. Während zuvor kaum die Abscheidung opto-elektronisch funktionaler Schichten berichtet wurde, gelang dies im Rahmen dieser Arbeit zum einen durch Erschließung der Klasse der Metallchellate und zum anderen durch direkte Aufbringung kovalent gebundener Fluorophore. Das

---

Potential MLD-prozessierter Fluorophore, insbesondere deponiert auf Materialien mit großer effektiver Oberfläche, wurde aufgezeigt. Ein in Kooperation hergestelltes nano-poröses Polymer wurde schließlich vergleichend auf seine sensorische Tauglichkeit hin untersucht, wobei insbesondere hier der Vorteil einer porösen Struktur im Vergleich zu einer dichten Struktur demonstriert werden konnte. Diese Arbeit leistet somit einen wichtigen Beitrag zur Forschung und Entwicklung von Sprengstoffdetektoren auf Basis der Lumineszenzlöschung.



## 7 Anhang

### 7.1 Aufbau zur PL Messung unter kontrollierter Exposition

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur Photolumineszenz erfolgten mittels einer eigens zu diesem Zweck aufgebauten Apparatur. Wie in Abbildung 7.1 dargestellt ist, besteht die Apparatur aus einem Zwei-Kammer-System, wobei die Reservoirkammer den zur Exposition zu nutzenden Analyten und die Messkammer das Fluorophor-beschichtete Substrat beinhaltet. Beide Kammern lassen sich getrennt voneinander evakuieren, belüften und auch beheizen. Die Messkammer ist darüber hinaus mit einem Glasdeckel versehen, über den das Substrat optisch angeregt und parallel die so hervorgerufene PL vermessen werden kann. Der Ablauf einer Quenching-Untersuchung gestaltet sich, falls nicht explizit anders beschrieben, für alle hier durchgeführten Versuche wie folgt: Die Messkammer wurde mit dem Substrat beladen und anschließend evakuiert. Die Reservoirkammer wurde mit dem Analyten, befindlich in einem Gläschen, beladen und ebenfalls 1 min bis 10 min evakuiert, um eventuelle nicht zum Analyten gehörende Bestandteile zu entfernen. Nach dieser Zeit wurde die Reservoirkammer von dem Pumpensystem getrennt, wobei sich, je nach Analyt, nach wenigen Sekunden bis Minuten der Dampfdruck des Analyten bei der jeweils gewählten Temperatur einstellte. Schließlich fanden zunächst ohne weitere Änderung PL-Messungen statt, die den unkontaminierten Zustand des Fluorophorsystems repräsentierten. Nach einer Abtrennung der Messkammer vom Pumpensystem wurde, abrupt oder stufenweise, über das Dosierventil zwischen beiden Kammern in der Messkammer die angestrebte Konzentration des Analyten über den Druck eingestellt. Die zur Exposition korrespondierende PL wurde ebenfalls aufgenommen.

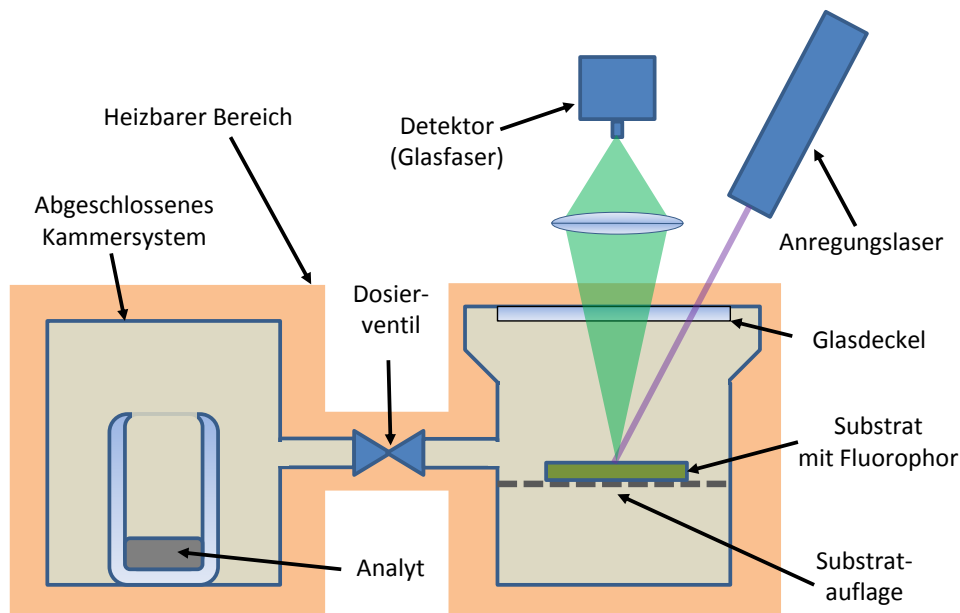


Abb. 7.1: Apparatur zur PL-Messung unter kontrollierter Exposition: der dargestellte Aufbau besteht aus zwei Kammern, welche sich getrennt voneinander jeweils evakuieren und belüften (Atmosphäre /  $N_2$ ) lassen. Die linke Kammer (Reservoirkammer) beherbergt das Expositionsgut (Analyt) in einem Gläschen, während die rechte Kammer das Substrat beinhaltet (Messkammer). Das Substrat kann hierbei kontinuierlich über einen Laser mit wahlweise  $1,1 \text{ mW/mm}^2$  bei  $\lambda = 355 \text{ nm}$  oder auch  $3,5 \text{ mW/mm}^2$  bei  $\lambda = 405 \text{ nm}$  angeregt und das resultierende Fluoreszenzspektrum gemessen werden. Beide Kammern sind über ein Dosierventil miteinander verbunden, so dass sich der Analyt dosiert in die Messkammer leiten lässt. Außerdem verfügen beide Kammern zum Zweck der genauen Dosierung über Druckmessröhren. Hierdurch lässt sich so unter Einbeziehung des Evakuierens über den Dampfdruck und den in der rechten Kammer durch Dosieren eingestellten Ambientedruck die Expositionskonzentration, angefangen im ppb-Bereich bis in den %-Bereich, frei vorgeben. Um auch Analyten mit generell geringen Dampfdrücken dosieren bzw. überhaupt nutzen zu können, lassen sich beide Kammern unabhängig von einander beheizen.



## 7.2 Nachweis der Amin-Funktionalisierung durch Fluoreszenz-Marker

Der Fluoreszenzmarker 7-Diethylaminocumarin-3-carbonsäure-n-succinimidylester zeigt aufgrund des enthaltenen Cumarins eine ausgeprägte PL. Das zugehörige Emissionsspektrum ist in Abbildung 7.2a) dargestellt. Über den Succinimidylester koppelt er irreversibel an Aminogruppen an (Abbildung 7.2b)). Auf Basis der PL-Intensität einer mit Fluoreszenzmarker behandelten Probe kann so auf die Oberflächendichte von zuvor vorhandenen intakten Amino-Gruppen geschlossen werden.

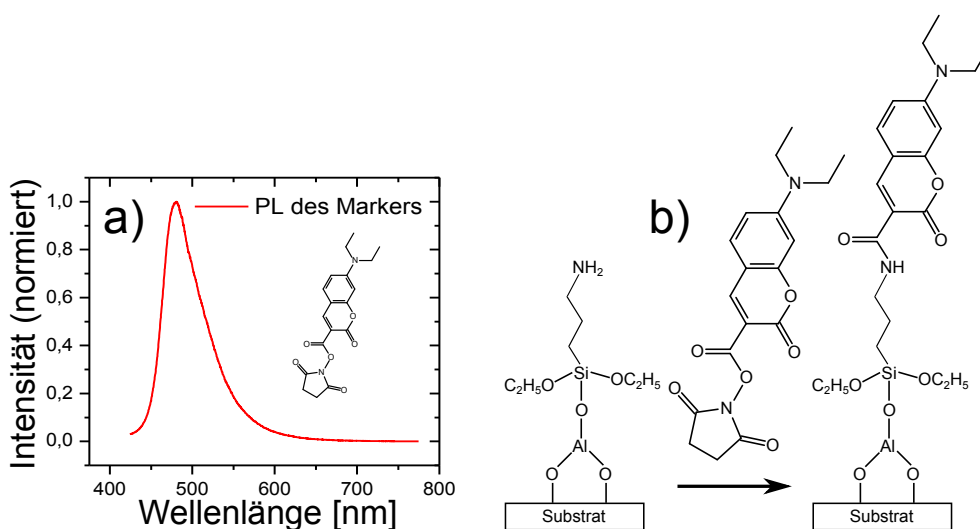


Abb. 7.2: Betrachtung des Fluoreszenz-Markers 7-Diethylaminocumarin-3-carbonsäure-n-succinimidylester: a) Spektrale Darstellung der PL des Biomarker-Moleküls, gelöst in Acetonitril, angeregt bei 405 nm. b) Schematische Darstellung der Anbindung an eine APTES-funktionalisierte Oberfläche.

Um die Abscheidehomogenität innerhalb der Kammer zu überprüfen wurde ein Si-Waferstück mit den Maßen 50 mm x 35 mm, wie in Abbildung 7.3 dargestellt, im Reaktor platziert, zunächst über 20 Zyklen mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> beschichtet und anschließend durch APTES und Wasser via 10 Zyklen Amino-funktionalisiert. Nach der Abscheidung wurde die Probe für 5 min in eine Lösung aus 5 mg Marker, gelöst in 25 ml

Acetonitril gegeben und im Anschluss durch Acetonitril von nicht angebondenen Marker-Resten befreit. Das so präparierte Waferstück wurde unter Stickstoffspülung an 15 Stellen angeregt (Abbildung 7.3a)) und die spektral aufgelöste PL vermessen (Abbildung 7.3b)).

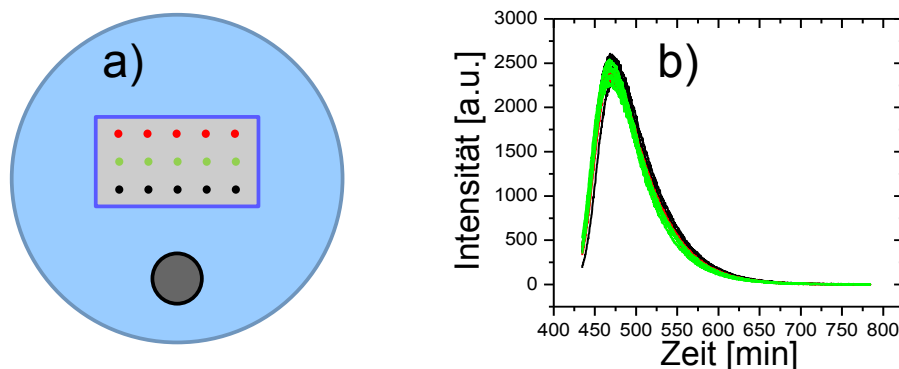


Abb. 7.3: Untersuchung der PL eines zunächst via MLD Amino-funktionalisierten Silizium-Substrates, welches anschließend mit dem Biomarker versehen wurde: a) Schema zur Form und Lage des Silizium-Stücks in der MLD-Reaktorkammer. Zu sehen sind in Draufsicht die Umrisse der Kammer (hellblau), sowie der Schwingquarz (grau). Das Substrat hat dabei die Maße 50 mm x 35 mm. Die rot, grün und schwarz markierten Positionen auf dem Substrat korrespondieren farblich mit den dargestellten Spektren. b) PL-Spektren, aufgenommen an den links markierten Substratpositionen.

### 7.3 Konforme Amino-Funktionalisierung unter großem Aspektverhältnis

Die konforme Oberflächenfunktionalisierung durch Amino-Gruppen wurde ebenso überprüft, wie die später darauf aufbauende Monolagenabscheidung von  $\text{Alq}_3$ . Mit einer Substratabordnung, wie sie in Abschnitt 4.4 beschrieben ist, wurde so zunächst ein Aspektverhältnis von mindestens 150 hergestellt. Unter dieser Anordnung fand eine Amino-Funktionalisierung (20 Zyklen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10 Zyklen APTES/ $\text{H}_2\text{O}$ ) bei  $150^\circ\text{C}$  statt. Nach erfolgter Abscheidung waren nun insbesondere die innenliegenden Waferflächen, für die das hohe Aspektverhältnis gilt von Interesse. Daher wurden in

## 7.4 PL von $\text{Znq}_2$ in Abhängigkeit der vorliegenden Form

---

Folge die Waferstücke nach der in 7.2 erläuterten Methode mit Biomarker versehen und für einen visuellen Eindruck der Abscheidehomogenität nach der Markierung großflächig gleichmäßig mit UV-Licht angeregt. Abbildung 7.4 zeigt die Innenseite des unteren Waferstück exemplarisch.

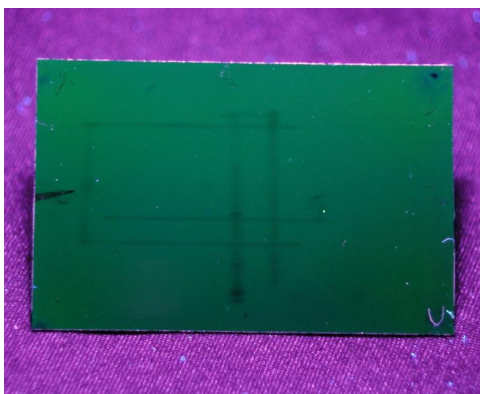


Abb. 7.4: Langzeitbelichtete Aufnahme einer homogen durch UV-Licht angeregten Si-Probe mit den Maßen 50 mm x 35 mm. Die Probe wurde zunächst durch APTES Aminofunktionalisiert und anschließend gemarkert. Zur Funktionalisierung wurde die in 4.4 beschriebene Anordnung genutzt. Die Anregung fand homogen durch UV-Licht ( $\lambda = 375 \text{ nm}$ ) statt.

Zu erkennen ist eine über die gesamte Fläche visuell gleich stark ausgeprägte PL. Die horizontalen und vertikalen dunklen Linien auf der Probe sind auf vorherige Anregung und damit lokale Photodegradation durch einen UV-Laser zurückzuführen. Generell zeigt sich durch die homogene PL die Konformität der Beschichtung.

## 7.4 PL von $\text{Znq}_2$ in Abhängigkeit der vorliegenden Form

Die in Abschnitt 4.10 beobachtete Abweichung der spektralen PL zwischen aufgedampftem und bei  $80^\circ\text{C}$  MLD-prozessiertem  $\text{Znq}_2$  legt eine temperaturinduzierte Kristallisation des MLD- $\text{Znq}_2$  nahe, wie sich schon bei der Abscheidung von  $\text{Alq}_3$

bei 150 °C auftrat. Zur Aufklärung dieses Phänomens wurde das hier verwendete  $\text{Znq}_2$ -Pulver in seiner ursprünglichen Form unter Anregung mit UV-Licht betrachtet (Abbildung 7.5b)(links)), anschließend in Acetonitril gelöst und nach Eintrocknen erneut angeregt (Abbildung 7.5b)(rechts)). Ein langsames Eintrocknen begünstigt zusätzlich Kristallisation. In Übereinstimmung mit dieser Behauptung luminesziert das Pulver nach dem Eintrocknen deutlich kurzwelliger. Die starke spektrale Blauverschiebung durch die Behandlung mit Acetonitril spricht für eine PL-Verschiebung aufgrund einer Morphologieänderung des Materials (amorph zu kristallin). Um eine molekulare Veränderung durch Reaktion mit Acetonitril ausschließen zu können wurde das eingetrocknete Pulver thermisch verdampft (auf Glas). Alle drei Spektren (Pulver unbehandelt, Pulver nach Eintrocknen, aufgedampfter Film) sind in Abbildung 7.5a) gegenübergestellt. Der spektrale Vergleich des Pulvers, vor und nach Behandlung bestätigt dabei den visuell gewonnenen Eindruck. Die PL des aufgedampften Films entspricht in guter Näherung der langwelligen PL des unbehandelten Pulvers. Die Tatsache, dass nach dem Aufdampfen das Spektrum wieder dem des unbehandelten Pulvers entspricht, stellt klar die Reversibilität des Vorgangs heraus und somit eine PL-Änderung ausschließlich aufgrund einer Morphologieänderung. Eine chemische Veränderung durch das Acetonitril kann daher ausgeschlossen werden.

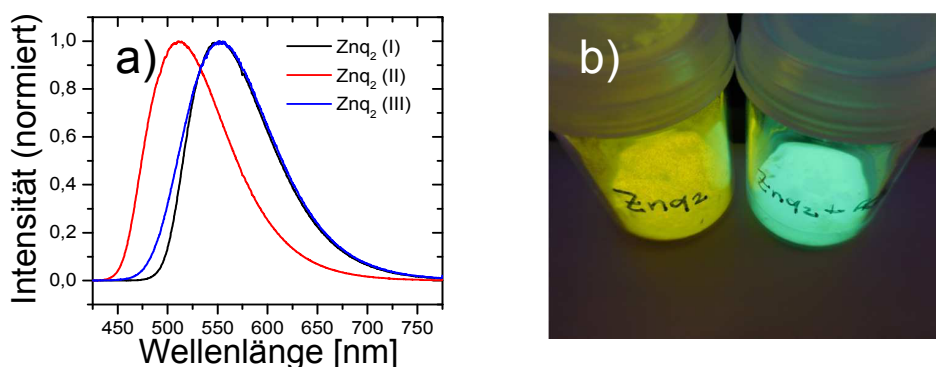


Abb. 7.5: Spektrale Betrachtung zur PL von  $\text{Znq}_2$ . Die Anregung erfolgte durch einen Diodenlaser (405 nm, 50 mW) bzw. durch UV-Licht ( $\lambda_{max} = 375$  nm): a) PL-Messungen fanden jeweils am ursprünglichen  $\text{Znq}_2$ -Pulver statt (I). Anschließend wurde das Pulver in Acetonitril gelöst und eingetrocknet (II). Man erkennt hier im Vergleich eine blau-Verschiebung von fast 50 nm. Das so behandelte Pulver wurde mittels thermischem Verdampfen auf Glas aufgebracht und auf diesem Substrat erneut vermessen (III). Die final aufgenommene PL entspricht der Ursprünglichen, mit der Ausnahme, dass das Spektrum im blauen etwas geweitet erscheint. b) visueller Eindruck der ursprünglichen PL im Vergleich zu der, welche nach Acetonitril-Behandlung am Pulver beobachtet werden konnte.

## 7.5 Alternative Metall-Chelate durch Modifikation der Liganden

Neben der Möglichkeit das Zentralatom auszutauschen, kann auch der Ligand selbst modifiziert werden. Insbesondere ergibt sich dadurch die Möglichkeit die opto-elektronischen Eigenschaften anzupassen, denn diese werden maßgeblich durch die Liganden, hier konkret die Chinoline, vorgegeben. Wie in Abbildung 4.1 dargestellt, besteht das 8HQ aus zwei gekoppelten aromatischen Ringen. Der Stickstoff-beinhalten- Ring wird als Pyridin-Ring und der Hydroxygruppen-substituierte als Phenoxy-Ring bezeichnet. Einfluss auf die elektronischen Eigenschaften kann nun insbesondere über Substitution der Wasserstoffatome außen an den Ringen, entweder durch Elektronen-freisetzende Gruppen oder durch Elektronen-absammelnde Gruppen, genommen werden. Hierbei ist das LUMO-Level tendenziell eher auf dem Pyridin-Ring lokalisiert, während das HOMO-Level Phenoxy-seitig ausgeprägt ist.[83, 139]

Hieraus folgt unmittelbar die Möglichkeit der LUMO-Level-Anpassung durch Pyridin-seitig angebrachte Substituenten und entsprechend die HOMO-Level-Anpassung durch Phenoxy-seitige Substitution.[140] Es wurde außerdem gezeigt, dass eine Elektronen-freisetzende Gruppe durch Erhöhung der Elektronendichte auf dem jeweiligen Ring das entsprechend korrespondierende Level (HOMO/LUMO) energetisch anhebt, während eine Elektronen-abziehende Gruppe durch Verringerung der Elektronendichte das korrespondierende Level absenkt.[139, 141] Hierdurch ist ein Weg aufgezeigt die Eigenschaften, wie zum Beispiel den HOMO-LUMO-Abstand und somit die Absorptions- und Emissionsspektren, anzupassen. Im Fall von  $\text{Alq}_3$  wurde ein solches „Color tuning“ der Emissionswellenlänge bereits vielfach untersucht.[102, 139, 141, 142] Insbesondere im Hinblick auf sensorische Anwendungen, bei denen Energie- und Ladungstransfermechanismen eine große Rolle spielen, kann die Anpassung der HOMO-/LUMO-Level ein wichtiges Werkzeug darstellen. Die selektive Detektierbarkeit bestimmter Stoffe wird unter Umständen so erst ermöglicht. Im Hinblick auf die MLD-Prozessierbarkeit bleibt zu vermuten, dass viele der modifizierten 8HQ-Moleküle sich ähnlich gut in die Gasphase überführen lassen, wie das 8HQ selbst. Hierfür spricht ihre Ähnlichkeit in Gewicht und Struktur gegenüber 8HQ.

Eine zur Synthese der angestrebten Moleküle notwendige Bedingung ist, dass die modifizierten Liganden genügend Platz haben, um anzukordinieren. Während bei dem jeweiligen zur Komplexbildung verwendeten Metallatom durch dessen Elektronenkonfiguration die Anzahl möglicher Chinolin-Liganden grundsätzlich begrenzt ist, ergibt sich eventuell eine zusätzliche Limitierung aufgrund von sterischer Hinderung der Liganden untereinander. Eine solche Hinderung wurde für  $\text{Alq}_3$ -ähnliche Komplexe bereits beobachtet.[143] Allerdings hängt diese nicht nur von der Größe des Substituenten, sondern insbesondere von der Position der Substitution ab.

## 7.6 Vergleich des Quenchings für PSpCz und SpCz durch NB

Um das Eindringen des Analyten in die Poren des PSpCz bewerten zu können, wurde im Folgenden der zeitliche Verlauf des Quenchings betrachtet. Hierbei sind PSpCz und SpCz gegenübergestellt. Die Konzentration von NB wurde für beide Spezies schrittweise erhöht (Abbildung 7.6).

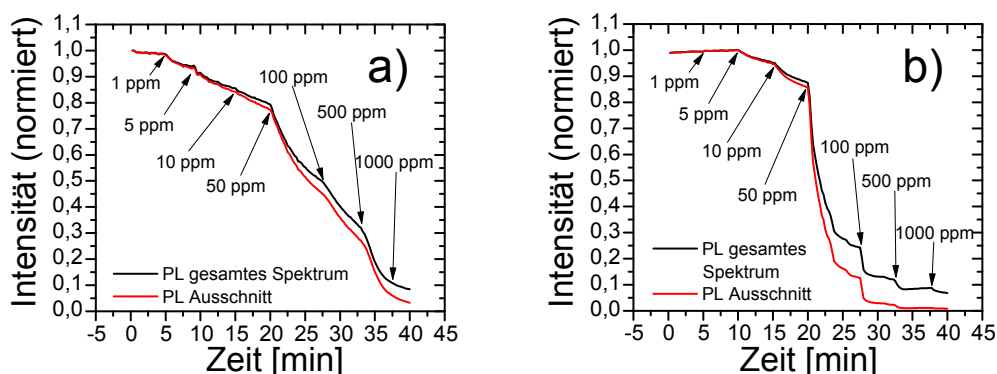


Abb. 7.6: Vergleich der zeitlichen PL-Änderung von Monomer (SpCz) und Polymer (PSpCz) bei stufenweiser Erhöhung der NB-Konzentration. Die Konzentration wurde dabei sprunghaft zum mit dem Pfeil gekennzeichneten Zeitpunkt eingestellt und bis zur nächsten Einstellung konstant gehalten: a) PL-Verlauf des Monomers (SpCz); b) PL-Verlauf des Polymers (PSpCz).

Zunächst fällt auf, dass die SpCz-Probe entgegen der Erwartung schon bei Konzentrationen von  $1 \times 10^{-3}$  mbar deutlich anspricht, während die PSpCz-Probe erst bei  $5 \times 10^{-3}$  mbar durch eine deutliche PL-Schwächung reagiert. Bei größeren Konzentrationen (ab 5 mbar) wird das PSpCz, im Vergleich zum SpCz, stärker gequenchet. Außerdem lässt sich erkennen, dass sich die SpCz-Schicht zum Zeitpunkt einer Konzentrationsänderung noch nicht in einem statischen Zustand befindet. Die PL nimmt auch ohne erneute Änderung der Konzentration noch ab. Im Gegensatz dazu kann für PSpCz zumindest in erster Näherung von einem statischen Zustand und somit von einer ausreichend langen Einwirkdauer zwischen den Konzentrationsänderungen ausgegangen werden. Dieser Umstand, sowie die generell im Vergleich zum porösen Polymer hohe Sensitivität des Monomer-Films widersprechen der ersten Modellvorstellung, dass ein Substrat mit aufgedampftem Monomer nur an seiner

Oberfläche auf den Analyten reagieren kann. Als Ursache für die abweichenden Beobachtungen wird hier vermutet, dass am Substrat ankommendes Nitrobenzol als eine Art Lösungsmittel fungiert und so aufgrund dieser Eigenschaft in das Volumen der SpCz-Schicht hinein diffundieren kann. Dies erklärt auch die generell über der Erwartung liegend hohe Sensitivität des SpCz. Der Analyt wechselwirkt entsprechend nicht mehr nur mit der Oberfläche, sondern über den Prozess der Diffusion zunehmend mit dem Volumen der aufgedampften Schicht. Aufgrund der zeitlich relative langsam ablaufenden Diffusion reichen die hier gewählten Verweilzeiten der Konzentrationen nicht aus, damit sich nahezu ein Gleichgewicht einstellen kann. Ab einer gewissen Konzentration erfolgt das Eindringen des Analyten in die Poren des Polymers schneller, als über die vermuteten Diffusionsprozesse im Fall des Monomers.

Festzuhalten bleibt, dass das Polymer im Fall der Detektion von NB seine Vorteile der porösen Struktur gegenüber einem aufgedampften Monomerfilm nicht ausspielen konnte. Das Polymer ließ sich allerdings im Falle hoher Konzentrationen bei Auswertung eines spektralen Ausschnitts nahezu vollständig quenchen. Dies setzt einerseits voraus, dass die gesamte fluorophore Struktur dem Analyten über die Poren zugänglich ist und zum anderen, dass die Wechselwirkung zwischen Analyt und Fluorophor sehr effizient abläuft.



## Eigene Publikationen

- A. Raupke, D. Theirich, and T. Riedl. Molecular Layer Deposition. *Innovation-Lab (Forum Organic Electronics)*, Heidelberg, Germany, 2011. (invited).
- A. Raupke, D. Theirich, T. Riedl, F. Albrecht, H.-H. Johannes, and W. Kowalsky. Highly fluorescent monolayers of Alq3 prepared by molecular layer deposition. *AVS 12th International Conference on Atomic Layer Deposition (ALD/BALD 2012)*, Dresden, Germany, 2012.
- A. Raupke, F. Albrecht, J. Maibach, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, J. Helzel, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, E. Mankel, T. Mayer, P. Gorrn, and T. Riedl. Conformal and Highly Luminescent Monolayers of Alq3 Prepared by Gas-Phase Molecular Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(2):1193–1199, 2014.
- A. Raupke, F. Albrecht, J. Maibach, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, J. Helzel, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, E. Mankel, T. Mayer, P. Gorrn, and T. Riedl. Highly Luminescent Monolayers Prepared by Molecular Layer Deposition. *226th Meeting of The Electrochemical Society (2014 ECS and SMEQ)*, Cancun, Mexico, 2014.
- A. Raupke, F. Albrecht, D. Theirich, H.-H. Johannes, and T. Riedl. Luminescent sensors based on monolayers of Alq3 and Znq2 prepared by molecular layer deposition. *10th International Conference on Electroluminescence and Organic Optoelectronics (ICEL-10)*, Koln, Germany, 2014.
- A. Raupke, A. Palma-Cando, E. Shkura, P. Teckhausen, A. Polywka, P. Gorrn, U. Scherf, and Thomas Riedl. Highly sensitive gas-phase explosive detection by luminescent microporous polymer networks. *Scientific reports*, 6(1):29118, 2016.

- M. Fakhri, P. Görrn, A. Räumke, T. Weimann, P. Hinze, and T. Riedl. Enhanced Stability of Oxide Thin Film Transistors Deposited at High Temperatures. *2011 MRS Fall Meeting & Exhibit*, Boston, USA, 2011.
- L. Hoffmann, D. Theirich, T. Hasselmann, D. Schlamm, A. Räumke, and T. Riedl. Gas Permeation Barriers Prepared by Spatial Plasma Enhanced ALD at Atmospheric Pressure. *2015 MRS Fall Meeting & Exhibit*, Boston, USA, 2015.
- L. Hoffmann, D. Theirich, T. Hasselmann, D. Schlamm, A. Räumke, and T. Riedl. Gas Permeation Barriers Deposited by Atmospheric Pressure Plasma Enhanced ALD. *15th Conference on Atomic Layer Deposition (ALD 2015)*, Portland, USA, 2015.
- L. Hoffmann, D. Theirich, T. Hasselmann, D. Schlamm, A. Räumke, and Thomas Riedl. Gas Permeation Barriers Prepared by Spatial Plasma Enhanced ALD at Atmospheric Pressure. *MRS Fall Meeting*, Boston, USA, 2015.
- L. Hoffmann, D. Theirich, T. Hasselmann, A. Räumke, D. Schlamm, and T. Riedl. Gas permeation barriers deposited by atmospheric pressure plasma enhanced atomic layer deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 34(1):01A114, 2016.
- L. Hoffmann, D. Theirich, S. Pack, F. Kocak, D. Schlamm, T. Hasselmann, H. Fahl, A. Räumke, H. Gargouri, and Thomas Riedl. Gas Diffusion Barriers Prepared by Spatial Atmospheric Pressure Plasma Enhanced ALD. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(4):4171–4176, 2017.

## Literaturverzeichnis

- [1] International Campaign to Ban Landmines – Cluster Munition Coalition (ICBL-CMC). Landmine Monitor 2015. Technical report, Cambridge, 2015.
- [2] L. Senesac and T. G. Thundat. Nanosensors for trace explosive detection. *Materials Today*, 11(3):28–36, 2008.
- [3] R. Furstenberg, C. A. Kendziora, J. Stepnowski, S. V. Stepnowski, M. Rake, M. R. Papantonakis, V. Nguyen, G. K. Hubler, and R. A. McGill. Stand-off detection of trace explosives via resonant infrared photothermal imaging. *Applied Physics Letters*, 93(22):2008–2010, 2008.
- [4] G. Harding, H. Fleckenstein, D. Kosciesza, S. Olesinski, H. Strecker, T. Theedt, and G. Zienert. X-ray diffraction imaging with the Multiple Inverse Fan Beam topology: principles, performance and potential for security screening. *Applied radiation and isotopes*, 70(7):1228–1237, 2012.
- [5] Z. Bielecki, J. Janucki, A. Kawalec, J. Mikolajczyk, N. Palka, M. Pasternak, T. Pustelny, T. Stacewicz, and J. Wojtas. Metrology and measurement systems. *Metrol. Meas. Syst.*, XIX(1):3–28, 2012.
- [6] J. S. Caygill, F. Davis, and S. P. Higson. Current trends in explosive detection techniques. *Talanta*, 88(1):14–29, 2012.
- [7] S. Singh. Sensors - An effective approach for the detection of explosives. *Journal of Hazardous Materials*, 144:15–28, 2007.
- [8] R. Ewing. A critical review of ion mobility spectrometry for the detection of explosives and explosive related compounds. *Talanta*, 54(3):515–529, 2001.

- 
- [9] S. A. McLuckey, D. E. Goeringer, K. G. Asano, G. Vaidyanathan, and J. L. Stephenson. High Explosives Vapor Detection by Glow Discharge - Ion Trap Mass Spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 10(3):287–298, 1996.
- [10] M. W. Todd, R. A. Provencal, T. G. Owano, B. A. Paldus, A. Kachanov, K. L. Vodopyanov, M. Hunter, S. L. Coy, J. I. Steinfeld, and J. T. Arnold. Application of mid-infrared cavity-ringdown spectroscopy to trace explosives vapor detection using a broadly tunable (6-8  $\mu\text{m}$ ) optical parametric oscillator. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 75:367–376, 2002.
- [11] W. R. Collin, G. Serrano, L. K. Wright, H. Chang, N. Nuñovero, and E. T. Zellers. Microfabricated gas chromatograph for rapid, trace-level determinations of gas-phase explosive marker compounds. *Analytical chemistry*, 86(1):655–663, 2014.
- [12] J. M. Sylvia, J. A. Janni, J. D. Klein, and K. M. Spencer. Surface-enhanced Raman detection of 2,4-dinitrotoluene impurity vapor as a marker to locate landmines. *Analytical Chemistry*, 72(23):5834–5840, 2000.
- [13] J. C. Kapoor and G. K. Kannan. Landmine detection technologies to trace explosive vapour detection techniques. *Defence Science Journal*, 57(6):797–810, 2007.
- [14] Y. Yang, Y. Chen, P. Xu, and X. Li. Quad-cantilever microsensors with a low-cost single-sided micro-machining technique for trace chemical vapor detection. *Microelectronic Engineering*, 87(11):2317–2322, 2010.
- [15] S. Clavaguera, P. Montméat, F. Parret, E. Pasquinet, J.-P. Lère-Porte, and L. Hairault. Comparison of fluorescence and QCM technologies: Example of explosives detection with a  $\pi$ -conjugated thin film. *Talanta*, 82(4):1397–1402, 2010.
- [16] A. Berliner, M.-G. Lee, Y. Zhang, S. H. Park, R. Martino, P. A. Rhodes, G.-R. Yi, and S. H. Lim. A patterned colorimetric sensor array for rapid detection of TNT at ppt level. *RSC Advances*, 4(21):10672–10675, 2014.

- [17] M. P. P. Monterola, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner. Photofragmentation of nitro-based explosives with chemiluminescence detection. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391(7):2617–2626, 2008.
- [18] H. Nie, Y. Zhao, M. Zhang, Y. Ma, M. Baumgarten, and K. Müllen. Detection of TNT explosives with a new fluorescent conjugated polycarbazole polymer. *Chem. Commun.*, 47(4):1234–1236, 2011.
- [19] H. Sohn, R. M. Calhoun, M. J. Sailor, and W. C. Trogler. Detection of TNT and Picric Acid on Surfaces and in Seawater by Using Photoluminescent Polysiloles. *Angewandte Chemie*, 113(11):2162–2163, 2001.
- [20] M. Riskin, R. Tel-Vered, O. Lioubashevski, and I. Willner. Ultrasensitive surface plasmon resonance detection of trinitrotoluene by a bis-aniline-cross-linked Au nanoparticles composite. *Journal of the American Chemical Society*, 131(21):7368–7378, 2009.
- [21] R. B. Cundall, T. Frank Palmer, and C. E. C. Wood. Vapour pressure measurements on some organic high explosives. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 74:1339–1345, 1978.
- [22] H. Lai, A. Leung, M. Magee, and J. R. Almirall. Identification of volatile chemical signatures from plastic explosives by SPME-GC/MS and detection by ion mobility spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 396(8):2997–3007, 2010.
- [23] H. Östmark, S. Wallin, and H. G. Ang. Vapor pressure of explosives: A critical review. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 37(1):12–23, 2012.
- [24] S. Shanmugaraju and P. S. Mukherjee. Self-Assembled Discrete Molecules for Sensing Nitroaromatics. *Chemistry - A European Journal*, 21(18):6656–6666, 2015.
- [25] Y. Ma, H. Li, S. Peng, and L. Wang. Highly selective and sensitive fluorescent paper sensor for nitroaromatic explosive detection. *Analytical Chemistry*, 84(19):8415–8421, 2012.

- [26] N. Venkatramaiah, S. Kumar, and S. Patil. Fluoranthene based fluorescent chemosensors for detection of explosive nitroaromatics. *Chemical Communications*, 48:5007–5009, 2012.
- [27] Y. H. Lee, H. Liu, J. Y. Lee, S. H. Kim, S. K. Kim, J. L. Sessler, Y. Kim, and J. S. Kim. Dipyrenylcalix[4]arene - A Fluorescence-Based Chemosensor for Trinitroaromatic Explosives. *Chemistry - A European Journal*, 16(20):5895–5901, 2010.
- [28] B. Roy, A. K. Bar, B. Gole, and P. S. Mukherjee. Fluorescent Tris-Imidazolium Sensors for Picric Acid Explosive. *The Journal of Organic Chemistry*, 78(3):1306–1310, 2013.
- [29] B. Valeur. *Molecular Fluorescence*. Wiley-VCH, 1 edition, 2002.
- [30] B. Valeur and M. N. Berberan-Santos. A Brief History of Fluorescence and Phosphorescence before the Emergence of Quantum Theory. *Journal of Chemical Education*, 88(6):731–738, 2011.
- [31] M. D. Groner, F. H. Fabreguette, J. W. Elam, and S. M. George. Low-Temperature Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Atomic Layer Deposition. *Chemistry of Materials*, 16(4):639–645, 2004.
- [32] J. Elam and S. George. Growth of ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy films using atomic layer deposition techniques. *Chemistry of Materials*, 15(4):1020–1028, 2003.
- [33] R. L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process. *Journal of Applied Physics*, 97(12):121301, 2005.
- [34] Z. Li, A. Rahtu, and R. G. Gordon. Atomic Layer Deposition of Ultrathin Copper Metal Films from a Liquid Copper(I) Amidinate Precursor. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(11):C787–C794, 2006.
- [35] G. X. Liu, F. K. Shan, W. J. Lee, and B. C. Shin. Growth Temperature Dependence of TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Using Plasma-Enhanced Atomic Layer Deposition Method. *Journal of the Korean Physical Society*, 50(6):1827–1832, 2007.

- [36] A. Niskanen. *Radical Enhanced Atomic Layer Deposition of Metals and Oxides*. PhD thesis, University of Helsinki, 2006.
- [37] J. Niinistö. *Atomic layer deposition of high-k dielectrics from novel cyclopentadienyl-type*. PhD thesis, Helsinki University of Technology, 2006.
- [38] B. B. Burton, D. N. Goldstein, and S. M. George. Atomic Layer Deposition of MgO Using Bis(ethylcyclopentadienyl)magnesium and H<sub>2</sub>O. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(5):1939–1946, 2009.
- [39] S. M. George. Atomic Layer Deposition: An Overview. *Chemical Reviews*, 110(1):111–131, 2010.
- [40] J. Heo, A. S. Hock, and R. G. Gordon. Low temperature atomic layer deposition of tin oxide. *Chemistry of Materials*, 22(17):4964–4973, 2010.
- [41] Q. Peng, B. Gong, and G. N. Parsons. Making inert polypropylene fibers chemically responsive by combining atomic layer deposition and vapor phase chemical grafting. *Nanotechnology*, 22(15):155601, 2011.
- [42] T. Yoshimura, S. Tatsuura, and W. Sotoyama. Polymer films formed with monolayer growth steps by molecular layer deposition. *Applied Physics Letters*, 59(4):482–484, 1991.
- [43] M. Putkonen, J. Harjuoja, T. Sajavaara, and L. Niinistö. Atomic layer deposition of polyimide thin films. *J. Mater. Chem.*, 17(7):664–669, 2007.
- [44] N. M. Adamczyk, A. A. Dameron, and S. M. George. Molecular layer deposition of poly(p-phenylene terephthalamide) films using terephthaloyl chloride and p-phenylenediamine. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*, 24(5):2081–2089, 2008.
- [45] A. A. Dameron, D. Seghete, B. B. Burton, S. D. Davidson, A. S. Cavanagh, J. A. Bertrand, and S. M. George. Molecular Layer Deposition of Alucone Polymer Films Using Trimethylaluminum and Ethylene Glycol. *Chemistry of Materials*, 20(10):3315–3326, 2008.

- 
- [46] B. Yoon, B. H. Lee, and S. M. George. Highly Conductive and Transparent Hybrid Organic–Inorganic Zincone Thin Films Using Atomic and Molecular Layer Deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(46):24784–24791, 2012.
- [47] Q. Peng, B. Gong, R. M. VanGundy, and G. N. Parsons. “Zincone” Zinc Oxide–Organic Hybrid Polymer Thin Films Formed by Molecular Layer Deposition. *Chemistry of Materials*, 21(5):820–830, 2009.
- [48] J. F. O’Hanlon. *A User’s Guide to Vacuum Technology*. John Wiley & Sons, Inc., 3 edition, 2003.
- [49] H. C. Lin, P. D. Ye, and G. D. Wilk. Leakage current and breakdown electric-field studies on ultrathin atomic-layer-deposited Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on GaAs. *Applied Physics Letters*, 87(18):182904, 2005.
- [50] B. Lee, S.-Y. Park, H.-C. Kim, K. Cho, E. M. Vogel, M. J. Kim, R. M. Wallace, and J. Kim. Conformal Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dielectric layer deposited by atomic layer deposition for graphene-based nanoelectronics. *Applied Physics Letters*, 92(20):203102, 2008.
- [51] Y.-Q. Yang, Y. Duan, P. Chen, F.-B. Sun, Y.-H. Duan, X. Wang, and D. Yang. Realization of Thin Film Encapsulation by Atomic Layer Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at Low Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(39):20308–20312, 2013.
- [52] Y. Yong-Qiang and D. Yu. Optimization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Films Deposited by ALD at Low Temperatures for OLED Encapsulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(32):18783–18787, 2014.
- [53] M. Abbass, S. Ajeel, and H. Wadullah. Atomic Layer Deposition properties of TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films on Stainless Steel 316L and Si-Wafer. Vol.22:27–36, 2015.
- [54] E. Guziewicz, M. Godlewski, T. A. Krajewski, L. Wachnicki, G. Łuka, W. Paszkowicz, J. Z. Domagała, E. Przeździecka, E. Łusakowska, and B. S. Witkowski. ZnO by ALD - Advantages of the material grown at low temperature. *Acta Physica Polonica A*, 116(5):814–817, 2009.



- [55] M. Godlewski, E. Guziewicz, G. Łuka, T. Krajewski, M. Łukasiewicz, Ł. Wachnicki, A. Wachnicka, K. Kopalko, A. Sarem, and B. Dalati. ZnO layers grown by Atomic Layer Deposition: A new material for transparent conductive oxide. *Thin Solid Films*, 518(4):1145–1148, 2009.
- [56] J. Malm, E. Sahramo, J. Perälä, T. Sajavaara, and M. Karppinen. Low-temperature atomic layer deposition of ZnO thin films: Control of crystallinity and orientation. *Thin Solid Films*, 519(16):5319–5322, 2011.
- [57] Z. Baji, Z. Lábadi, Z. E. Horváth, G. Molnár, J. Volk, I. Bársony, and P. Barna. Nucleation and growth modes of ALD ZnO. *Crystal Growth and Design*, 12(11):5615–5620, 2012.
- [58] A. Illiberi, F. Roozeboom, and P. Poodt. Spatial atomic layer deposition of zinc oxide thin films. *ACS applied materials & interfaces*, 4:268–272, 2012.
- [59] J. Antonucci, S. Dickens, B. Fowler, and H. Xu. Chemistry of silanes: Interfaces in dental polymers and composites. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 110(5):541–558, 2005.
- [60] S. Sterman and J. G. Marsden. Silane Coupling Agents. *Industrial & Engineering Chemistry*, 58(3):33–37, 1966.
- [61] S. Shokoohi, A. Arefazar, and R. Khosrokhavar. Silane Coupling Agents in Polymer-based Reinforced Composites: A Review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*, 27(5):473–485, 2008.
- [62] K. L. Mittal. *Silanes and Other Coupling Agents*. CRC Press, 5 edition, 2009.
- [63] D. Kurth and T. Bein. Thin films of (3-aminopropyl) triethoxysilane on aluminum oxide and gold substrates. *Langmuir*, 11(9):3061–3067, 1995.
- [64] R. G. Acres, A. V. Ellis, J. Alvino, C. E. Lenahan, D. A. Khodakov, G. F. Mehta, and G. G. Andersson. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicon surfaces. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(10):6289–6297, 2012.

- [65] H. H. Kyaw, S. H. Al-Harhi, A. Sellai, and J. Dutta. Self-organization of gold nanoparticles on silanated surfaces. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 6:2345–2353, 2015.
- [66] Q. Peng. *Nanoscale Engineering Materials by Supercritical Fluid and Atomic Layer Deposition*. Phd thesis, North Carolina State University, 2009.
- [67] P. A. Heiney, K. Grüneberg, J. Fang, C. Dulcey, and R. Shashidhar. Structure and Growth of Chromophore-Functionalized (3-Aminopropyl)triethoxysilane Self-Assembled on Silicon. *Langmuir*, 16(6):2651–2657, 2000.
- [68] D. G. Kurth and T. Bein. Surface reactions on thin layers of silane coupling agents. *Langmuir*, 9(11):2965–2973, 1993.
- [69] A. Krasnoslobodtsev and S. Smirnov. Surface Assisted Intermolecular Interactions in Self-Assembled Coumarin Submonolayers. *Langmuir*, 17(24):7593–7599, 2001.
- [70] B. Maity, A. Chatterjee, and D. Seth. The photophysics of 7-(diethylamino)coumarin-3-carboxylic acid N-succinimidyl ester in reverse micelle: excitation wavelength dependent dynamics. *RSC Advances*, 4(7):3461–3471, 2014.
- [71] C. W. Tang and S. A. Van Slyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 51(12):913–915, 1987.
- [72] H. Bi, H. Zhang, Y. Zhang, H. Gao, Z. Su, and Y. Wang. Fac-Alq3 and Mer-Alq3 Nano/Microcrystals with Different Emission and Charge-Transporting Properties. *Advanced Materials*, 22(14):1631–1634, 2010.
- [73] S. A. Elroby, R. M. El-Shishtawy, and M. S. Makki. Influence of the protonation, deprotonation and transition metal ions on the fluorescence of 8-hydroxyquinoline: a computational study. *Molecular Simulation*, 37(11):940–952, 2011.
- [74] R. Katakura and Y. Koide. Configuration-specific synthesis of the facial and meridional isomers of tris(8-hydroxyquinolate)aluminum (Alq3). *Inorganic Chemistry*, 45(15):5730–5732, 2006.

- [75] S.-M. Pan and C.-P. Chang. Tris- ( 8-hydroxyquinoline ) Aluminum for Detecting Nitro-Group Containing Explosives by Photoluminescence. *Journal of C.C.I.T.*, 39(2):23–32, 2010.
- [76] O. Nilsen, K. R. Haug, T. Finstad, and H. Fjellvåg. Molecular Hybrid Structures by Atomic Layer Deposition - Deposition of Alq3 , Znq2 and Tiq4 (q = 8-hydroxyquinoline). *Chemical Vapor Deposition*, 19(4-6):174–179, 2013.
- [77] Y. Xu and C. B. Musgrave. A DFT Study of the Al2O3 Atomic Layer Deposition on SAMs: Effect of SAM Termination. *Chemistry of Materials*, 16(4):646–653, 2004.
- [78] N. Pinna and M. Knez. *Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials*. Wiley-VCH, 1 edition, 2011.
- [79] M. Rajeswaran, T. N. Blanton, C. W. Tang, W. C. Lenhart, S. C. Switalski, D. J. Giesen, B. J. Antalek, T. D. Pawlik, D. Y. Kondakov, N. Zumbulyadis, and R. H. Young. Structural, thermal, and spectral characterization of the different crystalline forms of Alq3, tris(quinolin-8-olato)aluminum(III), an electroluminescent material in OLED technology. *Polyhedron*, 28(4):835–843, 2009.
- [80] M. Brinkmann, G. Gadret, M. Muccini, C. Taliani, N. Masciocchi, and A. Sironi. Correlation between Molecular Packing and Optical Properties in Different Crystalline Polymorphs and Amorphous Thin Films of mer-Tris(8-hydroxyquinoline)aluminum(III). *Journal of the American Chemical Society*, 122(21):5147–5157, 2000.
- [81] M. Cölle and W. Brütting. Thermal, structural and photophysical properties of the organic semiconductor Alq3. *Physica Status Solidi (a)*, 201(6):1095–1115, 2004.
- [82] V. V. N. Ravi Kishore, K. L. Narasimhan, and N. Periasamy. On the radiative lifetime, quantum yield and fluorescence decay of Alq in thin films. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(7):1386–1391, 2003.

- 
- [83] J. P. Heiskanen, A. E. Tolkki, H. J. Lemmetyinen, and O. E. O. Hormi. Fused Alq3 derivatives: syntheses and photophysical characteristics. *Journal of Materials Chemistry*, 21(38):14766–14775, 2011.
- [84] C. S. Smith. Macroscopic Symmetry and Properties of Crystals. In *Solid State Physics*, pages 175–249. Elsevier, 6 edition, 1958.
- [85] N. Muraki. In Situ Monitoring of Thermal Crystallization of Ultrathin Tris(8-Hydroxyquinoline) Aluminum Films Using Surface-Enhanced Raman Scattering. *Applied Spectroscopy*, 68(1):39–43, 2014.
- [86] J. Mei, M. S. Bradley, and V. Bulović. Photoluminescence quenching of tris-(8-hydroxyquinoline)aluminum thin films at interfaces with metal oxide films of different conductivities. *Physical Review B*, 79(23):235205, 2009.
- [87] D. Garbuzov, V. Bulović, P. Burrows, and S. Forrest. Photoluminescence efficiency and absorption of aluminum-tris-quinolate (Alq3) thin films. *Chemical Physics Letters*, 249:433–437, 1996.
- [88] J. F. Watts and J. Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. Wiley-VCH, 1 edition, 2003.
- [89] M. Seah. The quantitative analysis of surfaces by XPS: a review. *Surface and Interface Analysis*, 2(6):222–239, 1980.
- [90] A. Räupe, F. Albrecht, J. Maibach, A. Behrendt, A. Polywka, R. Heiderhoff, J. Helzel, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, E. Mankel, T. Mayer, P. Görrn, and T. Riedl. Conformal and Highly Luminescent Monolayers of Alq3 Prepared by Gas-Phase Molecular Layer Deposition. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(2):1193–1199, 2014.
- [91] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn. Calculations of electron inelastic mean free paths. *Surface and Interface Analysis*, 37(1):1–14, 2005.
- [92] J. Yeh and I. Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *Atomic data and nuclear data tables*, 32(1):1–155, 1985.

- [93] J. E. Knox, M. D. Halls, H. P. Hratchian, and H. B. Schlegel. Chemical failure modes of Alq<sub>3</sub>-based OLEDs: Alq<sub>3</sub> hydrolysis. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(12):1371–1377, 2006.
- [94] J. S. Jur, W. J. Sweet, C. J. Oldham, and G. N. Parsons. Atomic Layer Deposition of Conductive Coatings on Cotton, Paper, and Synthetic Fibers: Conductivity Analysis and Functional Chemical Sensing Using “All-Fiber” Capacitors. *Advanced Functional Materials*, 21(11):1993–2002, 2011.
- [95] T. Tsuboi, Y. Nakai, and Y. Torii. Photoluminescence of bis(8-hydroxyquinoline) zinc (Znq<sub>2</sub>) and magnesium (Mgq<sub>2</sub>). *Central European Journal of Physics*, 10(2):524–528, 2012.
- [96] T. A. Hopkins, K. Meerholz, S. Shaheen, M. L. Anderson, A. Schmidt, B. Kippelen, A. B. Padias, H. K. Hall, N. Peyghambarian, and N. R. Armstrong. Substituted Aluminum and Zinc Quinolates with Blue-Shifted Absorbance/Luminescence Bands: Synthesis and Spectroscopic, Photoluminescence, and Electroluminescence Characterization. *Chemistry of Materials*, 8(2):344–351, 1996.
- [97] L. G. Zhang, X. G. Ren, D. P. Jiang, A. D. Lu, and J. S. Yuan. Effect of Metal Cation on Absorption and Fluorescence Spectra of Metal Complexes of 8-Hydroxyquinoline. *Spectroscopy Letters*, 29(6):995–1001, 1996.
- [98] L. M. A. Monzon, F. Burke, and J. M. D. Coey. Optical, Magnetic, Electrochemical, and Electrical Properties of 8-Hydroxyquinoline-Based Complexes with Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup>. *Journal of Physical Chemistry C*, 115(18):9182–9192, 2011.
- [99] S. A. Van Slyke, C. H. Chen, and C. W. Tang. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, 69(15):2160, 1996.
- [100] M. Muccini, M. A. Loi, K. Kenevey, R. Zamboni, N. Masciocchi, and A. Sironi. Blue Luminescence of Facial Tris(quinolin-8-olato)aluminum(III) in Solution, Crystals, and Thin Films. *Advanced Materials*, 16(11):861–864, 2004.

- 
- [101] V. K. Shukla and S. Kumar. Study of optical properties and light induced effects on Inq3 thin film used in organic light emitting devices. *Optical Materials*, 29(12):1809–1816, 2007.
- [102] G. Gahungu and J. Zhang. “CH”/N Substituted mer-Gaq3 and mer-Alq3 Derivatives: An Effective Approach for the Tuning of Emitting Color. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(37):17762–17767, 2005.
- [103] P. Kathirgamanathan, S. Surendrakumar, J. Antipan-Lara, S. Ravichandran, V. R. Reddy, S. Ganeshamurugan, M. Kumaravel, V. Arkley, A. J. Blake, and D. Bailey. Discovery of two new phases of zirconium tetrakis(8-hydroxyquinolinolate): synthesis, crystal structure and their electron transporting characteristics in organic light emitting diodes (OLEDs). *Journal of Materials Chemistry*, 21(6):1762–1771, 2011.
- [104] C. Reichardt. Solvatochromic Dyes as Solvent Polarity Indicators. *Chemical Reviews*, 94(8):2319–2358, 1994.
- [105] C. Reichardt. Polarity of ionic liquids determined empirically by means of solvatochromic pyridinium N-phenolate betaine dyes. *Green Chemistry*, 7(5):339–351, 2005.
- [106] W. K. Tae, J. H. Park, and J. I. Hong. Self-quenching Mechanism: the Influence of Quencher and Spacer on Quencher-fluorescein Probes. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 28(7):1221–1223, 2007.
- [107] R. Chhabra, J. Sharma, H. Wang, S. Zou, S. Lin, H. Yan, S. Lindsay, and Y. Liu. Distance-dependent interactions between gold nanoparticles and fluorescent molecules with DNA as tunable spacers. *Nanotechnology*, 20(48):485201, 2009.
- [108] S. Shanmugaraju, H. Jadhav, R. Karthik, and P. S. Mukherjee. Electron rich supramolecular polymers as fluorescent sensors for nitroaromatics. *RSC Advances*, 3(15):4940–4950, 2013.

- [109] C. M. Yam, A. J. Dickie, and A. K. Kakkar. Fabrication of Self-Assembled Mono- and Multilayered Thin Films via Step-by-Step Deposition of Sn(NEt<sub>2</sub>)<sub>4</sub> and Dialkyne Terminated Chromophores on Silica Based Surfaces. *Langmuir*, 18(22):8481–8487, 2002.
- [110] A. Behrendt, C. Friedenberger, T. Gahlmann, S. Trost, T. Becker, K. Zilberberg, A. Polywka, P. Görrn, and T. Riedl. Highly Robust Transparent and Conductive Gas Diffusion Barriers Based on Tin Oxide. *Advanced Materials*, 27(39):5961–5967, 2015.
- [111] M. N. Mullings, C. Hägglund, and S. F. Bent. Tin oxide atomic layer deposition from tetrakis(dimethylamino)tin and water. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 31(6):061503, 2013.
- [112] J. T. Tanskanen and S. F. Bent. Insights into the surface chemistry of tin oxide atomic layer deposition from quantum chemical calculations. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(37):19056–19062, 2013.
- [113] D.-W. Choi, W. Maeng, and J.-S. Park. The conducting tin oxide thin films deposited via atomic layer deposition using Tetrakis-dimethylamino tin and peroxide for transparent flexible electronics. *Applied Surface Science*, 313:585–590, 2014.
- [114] X. Du, Y. Du, and S. M. George. In situ examination of tin oxide atomic layer deposition using quartz crystal microbalance and Fourier transform infrared techniques. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 23(4):581–588, 2005.
- [115] W.-S. Choi. The Fabrication of Tin Oxide Films by Atomic Layer Deposition using Tetrakis(Ethylmethylamino) Tin Precursor. *Transactions on Electrical and Electronic Materials*, 10(6):200–202, 2009.
- [116] P. Norman, D. Jonsson, H. Ågren, P. Dahle, K. Ruud, T. Helgaker, and H. Koch. Efficient parallel implementation of response theory: Calculations of the second hyperpolarizability of polyacenes. *Chemical Physics Letters*, 253(1):1–7, 1996.

- 
- [117] G. Mallocci, G. Mulas, G. Cappellini, and C. Joblin. Time-dependent density functional study of the electronic spectra of oligoacenes in the charge states -1, 0, +1, and +2. *Chemical Physics*, 340(1):43–58, 2007.
- [118] G. Mallocci, G. Cappellini, G. Mulas, and A. Mattoni. Electronic and optical properties of families of polycyclic aromatic hydrocarbons: A systematic (time-dependent) density functional theory study. *Chemical Physics*, 384(1):19–27, 2011.
- [119] J. F. Ambrose and R. F. Nelson. Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles. *Journal of The Electrochemical Society*, 115(11):1159–1164, 1968.
- [120] C. Gu, Y. Chen, Z. Zhang, S. Xue, S. Sun, K. Zhang, C. Zhong, H. Zhang, Y. Pan, Y. Lv, Y. Yang, F. Li, S. Zhang, F. Huang, and Y. Ma. Electrochemical Route to Fabricate Film-Like Conjugated Microporous Polymers and Application for Organic Electronics. *Advanced Materials*, 25(25):3443–3448, 2013.
- [121] C. Gu, N. Huang, J. Gao, F. Xu, Y. Xu, and D. Jiang. Controlled synthesis of conjugated microporous polymer films: Versatile platforms for highly sensitive and label-free chemo- and biosensing. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(19):4850–4855, 2014.
- [122] C. Gu, N. Huang, Y. Wu, H. Xu, and D. Jiang. Design of Highly Photofunctional Porous Polymer Films with Controlled Thickness and Prominent Microporosity. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(39):11540–11544, 2015.
- [123] C. Gu, N. Huang, F. Xu, J. Gao, and D. Jiang. Cascade exciton-pumping engines with manipulated speed and efficiency in light-harvesting porous  $\pi$ -network films. *Scientific Reports*, 5:8867, 2015.
- [124] A. Palma-Cando and U. Scherf. Electrochemically Generated Thin Films of Microporous Polymer Networks: Synthesis, Properties, and Applications. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 217(7):827–841, 2016.
- [125] K. Karon and M. Lapkowski. Carbazole electrochemistry: a short review. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(9):2601–2610, 2015.



- [126] X. Liu, Y. Xu, and D. Jiang. Conjugated microporous polymers as molecular sensing devices: microporous architecture enables rapid response and enhances sensitivity in fluorescence-on and fluorescence-off sensing. *Journal of the American Chemical Society*, 134(21):8738–41, 2012.
- [127] H. Nie, H. Ma, M. Zhang, and Y. Zhong. A novel electropolymerized fluorescent film probe for TNT based on electro-active conjugated copolymer. *Talanta*, 144:1111–1115, 2015.
- [128] D. R. T. Zahn, G. N. Gavrilă, and M. Gorgoi. The transport gap of organic semiconductors studied using the combination of direct and inverse photoemission. *Chemical Physics*, 325(1):99–112, 2006.
- [129] W. Brütting, editor. *Physics of Organic Semiconductors*. Wiley-VCH, 1 edition, 2005.
- [130] J. Meyer, K. Zilberberg, T. Riedl, and A. Kahn. Electronic structure of Vanadium pentoxide: An efficient hole injector for organic electronic materials. *Journal of Applied Physics*, 110(3):033710, 2011.
- [131] P. Schrögel, A. Tomkevičienė, P. Strohrigel, S. T. Hoffmann, A. Köhler, and C. Lennartz. A series of CBP-derivatives as host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 21(7):2266, 2011.
- [132] J. Meyer, M. Kröger, S. Hamwi, F. Gnam, T. Riedl, W. Kowalsky, and A. Kahn. Charge generation layers comprising transition metal-oxide/organic interfaces: Electronic structure and charge generation mechanism. *Applied Physics Letters*, 96(19):1–4, 2010.
- [133] J. Meyer, S. Hamwi, M. Kröger, W. Kowalsky, T. Riedl, and A. Kahn. Transition metal oxides for organic electronics: Energetics, device physics and applications. *Advanced Materials*, 24(40):5408–5427, 2012.
- [134] O. Stern and M. Volmer. Über die Abklingungszeit der Fluoreszenz. *Physikalische Zeitschrift*, 20(1):183–188, 1919.

- [135] Z. Hu, B. J. Deibert, and J. Li. Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16):5815–5840, 2014.
- [136] E. J. Lynch and C. R. Wilke. Vapor Pressure of Nitrobenzene at Low Temperatures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 5(3):300, 1960.
- [137] A. Young Moon, D. C. Poland, and H. A. Scheraga. Thermodynamic Data from Fluorescence Spectra . I . The System Phenol-Acetatel. *Journal of Physical Chemistry*, 69:2960–2966, 1965.
- [138] S. J. Toal and W. C. Trogler. Polymer sensors for nitroaromatic explosives detection. *Journal of Materials Chemistry*, 16(28):2871, 2006.
- [139] R. Pohl and P. Anzenbacher. Emission Color Tuning in Alq3 Complexes with Extended Conjugated Chromophores. *Organic Letters*, 5(16):2769–2772, 2003.
- [140] M. Sugimoto, M. Anzai, K. Sakanoue, and S. Sakaki. Modulating fluorescence of 8-quinolinolato compounds by functional groups: A theoretical study. *Applied Physics Letters*, 79(15):2348–2350, 2001.
- [141] J. P. Heiskanen and O. E. Hormi. Absorption and photoluminescence properties of 4-substituted Alq3 derivatives and tris-(4-hydroxypyridinoanthrene)aluminum. *Tetrahedron*, 65(39):8244–8249, 2009.
- [142] Y.-W. Shi, M.-M. Shi, J.-C. Huang, H.-Z. Chen, M. Wang, X.-D. Liu, Y.-G. Ma, H. Xu, and B. Yang. Fluorinated Alq3 derivatives with tunable optical properties. *Chemical Communications*, 1(18):1941–1943, 2006.
- [143] I. Yamaguchi, T. Iijima, and T. Yamamoto. Synthesis and reactivity of Al(Et)q'2 (q'=2-methyl-8-quinolinolato) and crystal structures of [Al(Et)2q]2 and Alq'2q (q=8-quinolinolato). *Journal of Organometallic Chemistry*, 654(1):229–232, 2002.