



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG

Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.

Untersuchung von Dirhodium-Koordinationspolymeren mittels Rasterkraftmikroskopie

Von der Fakultät für Chemie und Physik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von **Dipl.-Chem. Daniel Steinbach**

geboren am 19. April 1995 in Dresden

Gutachter: Prof. Dr. Florian Mertens, Freiberg
Prof. Dr. Johannes Heitmann, Freiberg

Tag der Verleihung: Freiberg, den 18. Juli 2022

Danksagungen

Im Folgenden möchte ich allen danken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Professor Mertens danke ich für die Auswahl des Themas und die Möglichkeit die Arbeit im Institut für Physikalische Chemie durchzuführen. Außerdem danke ich Professor Mertens für die vielfältigen Diskussionen während meiner Promotionszeit. Bei Professor Heitmann bedanke ich mich für die Übernahme des Zweitgutachtens und die Diskussionen und Hinweise zur Auswertung der Leitfähigkeitsmessungen sowie der unkomplizierten Durchführung von Messungen in seinem Institut.

Ein besonderer Dank gilt Dr. Andreas Lißner, der mich bereits seit meiner Studienarbeit unterstützt hat. Durch sein kritisches Nachfragen und seine wertvollen Hinweise war es möglich das AFM in Betrieb zu nehmen und erhaltene Messwerte immer noch ein zweites Mal zu überprüfen. Ebenfalls danken möchte ich Dr. Regina Hüttl für Ihre Unterstützung während des Studiums und der Promotion vor allem in Bezug auf organisatorische Fragen.

William Roberts, Sophie Gersdorf und Hagen Fiebig möchte ich für die gemeinsame und sehr angenehme Zusammenarbeit während ihrer Bachelor- beziehungsweise Studienarbeiten danken. Michael Piller möchte ich dafür danken, dass er mir bei der Umsetzung von technischen Vorhaben und der Lösung von Problemen mit Rat und Tat zur Seite stand.

Für die Hilfe während des Beginns der Promotionszeit und die vielen Tipps möchte ich mich bei Pit Völs, Gregor Walter und Sebastian Hilbert bedanken. Dabei ist vor allem die gute Zeit im gemeinsamen Büro mit Pit und Gregor zu erwähnen. Mein Dank gilt auch allen, die hier nicht extra aufgeführt sind und dem ganzen Institut für Physikalische Chemie.

Besonders bedanke ich mich bei meiner Familie und ganz speziell bei meiner Frau Franziska für ihre Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
Symbolverzeichnis	vii
1 Motivation und Zielstellung	1
2 Wissensstand	3
2.1 Koordinationspolymere	3
2.1.1 Koordinationspolymere mit <i>Paddle-Wheel</i> -Strukturen	4
2.1.2 Koordinationspolymere – Abscheidung auf Oberflächen	7
2.1.3 <i>Metal-Organic Frameworks</i>	8
2.1.4 Präparation von <i>Surface-mounted Metal-Organic Frameworks</i>	9
2.2 Leitfähigkeitsmechanismen in dünnen Schichten	12
2.2.1 Limitierung der Leitfähigkeit aufgrund des Elektrodenkontakts	12
2.2.2 Limitierung der Leitfähigkeit aufgrund der Beschaffenheit des Materials	14
2.2.3 Leitfähige Koordinationspolymere und <i>Metal-Organic Frameworks</i> . .	15
2.3 Rasterkraftmikroskopie	17
2.3.1 Topographische Messmodi, Vorteile- und Nachteile	17
2.3.2 <i>Conductive-AFM</i>	19
2.3.3 AFM und leitfähige Koordinationspolymere auf Oberflächen	20
3 Experimentelles	23
3.1 Synthese von Koordinationspolymerpulvern	23
3.2 Versuch der Einkristallsynthese von Koordinationspolymeren	24
3.3 Aufbau und Verwendung der Beschichtungsapparatur	26
3.4 Einsatz der Rasterkraftmikroskopietechniken	28
3.4.1 Topographiemessungen	28
3.4.2 Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie	29
3.5 Spektroskopische Methoden	31
3.6 Sonstige Untersuchungsmethoden	32
4 Diskussion der Ergebnisse	35
4.1 Acetathaltige Koordinationspolymere	35
4.1.1 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4\text{pyz}]_n$	35
4.1.2 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$	55
4.1.3 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$	71
4.1.4 Vergleich und Zusammenfassung	81

4.2	Acetamidathaltige Koordinationspolymere	83
4.2.1	$[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ -Präparation	83
4.2.2	$[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$	87
4.2.3	$[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$	103
4.2.4	Vergleich und Zusammenfassung	108
4.3	$[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	109
5	Zusammenfassung und Ausblick	113
	Literatur	115
A	Anhang	121
A.1	Chemikalien, Geräte, Software	121
A.2	Zusätzliche Abbildungen zur Diskussion der Ergebnisse	122
A.2.1	$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	122
A.2.2	$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$	124
A.2.3	$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$	125
A.2.4	$[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$	126
A.2.5	$[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$	129
A.2.6	$[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	130
	Abbildungsverzeichnis	134
	Tabellenverzeichnis	135

Abkürzungsverzeichnis

4-Mpy	4-Mercaptopyridin
a.u.	<i>arbitrary unit</i> – willkürliche Einheit
ac	Acetat
acam	Acetamidat
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> - Rasterkraftmikroskopie
BDC	1,4-Benzendicarboxylat, Terephthalat
BTC	Benzen-1,3,5-tricarboxylat
C-AFM	<i>Conductive Atomic Force Microscopy</i> - Leitfähigkeits-rasterkraftmikroskopie
DC	Dünnschichtchromatographie
DFT	Dichtefunktionaltheorie
EKSA	Einkristallstrukturanalyse
HIB	Hexaiminobenzen
HKUST-1	<i>Hong Kong University of Science and Technology - 1</i> (Trivialname für $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_3(\text{H}_2\text{O})]_n$)
I-U-Kurve	Strom-Spannungskennlinie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> - Internationale Union für reine und angewandte Chemie
LbL Synthese	<i>Layer-by-Layer Synthese</i> - schichtweise Synthese
MOF	<i>Metal-Organic Framework</i> - metallorganische Gerüst- verbindung
MOF-5	<i>Metal-Organic Framework - 5</i> (Trivialname für $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3]_n$)
NCM	<i>Non-Contact Mode</i> - Intermittierender Modus (ohne Kontakt zur Probenoberfläche)
phen	1,10-Phenantrolin
PL-Spektroskopie	Photolumineszenzspektroskopie
PTFE	Polytetrafluoroethylen
pyz	Pyrazin
REM	Rasterelektronenmikroskopie (Englisch auch SEM – <i>Scanning Electron Microscopy</i>)
RMS Rauigkeit	<i>Root Mean Square (roughness)</i> – quadratische Rauig- keit
SAM	<i>Self-assembled Monolayer</i>

SBU	<i>Secondary Building Unit</i> - Sekundäre Baueinheit
SCLC	<i>Space Charge Limited Current</i>
STM	<i>Scanning Tunneling Microscopy</i> – Rastertunnelmikroskopie
SurMOF	<i>Surface mounted Metal-Organic Framework</i> - oberflächenbefestigte metallorganische Gerüstverbindung
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan
TG-DSC	Thermogravimetrie – <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
TLC-MS	<i>Thin Layer Chromatographie – Mass Spectroscopy</i>
tpt	2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin
UV-VIS-Spektroskopie	Ultra violettes Licht, sichtbares Licht Spektroskopie
VRH	<i>Variable Range Hopping</i>
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> – Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Symbolverzeichnis

a	mittlere Hopping Distanz in m
B.E.	Bindungsenergie in eV
d_{M-M}	Bindungsabstand im Dimer in Å
E	elektrisches Feld in $\frac{V}{m}$
E_A	Aktivierungsenergie in eV
h	Plancksches Wirkungsquantum ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \approx 4,136 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$)
I	elektrischer Strom in pA
J	elektrische Stromdichte in $\frac{A}{m^2}$
k	Boltzmannkonstante ($\approx 8,617 \cdot 10^{-5} \frac{eV}{K}$)
m_T^*	effektive Tunnelmasse im Dielektrikum
n	Elektronenkonzentration im Leitungsband des Dielektrikums
ν	Frequenz der thermischen Schwingung der Elektronen in der Störstelle in Hz
Φ_B	Potential der Barrierehöhe in V
π	Pi (3,142)
q	elektrische Ladung ($1 e = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)
R	Widerstand in Ω
R_f	Retentionsfaktor
ρ	spezifischer Widerstand in $\Omega \text{ cm}$
R_q	mittlere quadratische Rauigkeit in nm (Formelzeichen für RMS Rauigkeit)
σ	spezifische Leitfähigkeit in $\frac{S}{cm}$
T	Temperatur in K
2Θ	Glanzwinkel in $^\circ$
θ	Temperatur in $^\circ\text{C}$
U	elektrische Spannung in V
z	Höhe in nm

1 Motivation und Zielstellung

Koordinationspolymere und *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) sind aktuell Gegenstand intensiver Forschung. In der Datenbank SciFinder finden sich unter dem Suchbegriff „*Coordination polymer*“ rund 178 000 Einträge und unter „*Metal-organic framework*“ sind bereits rund 87 000 Einträge zu finden (Stand 24.01.2022). Aufgrund ihres flexiblen Aufbaus bestehend aus einer zentralen Metalleinheit, zum Beispiel Metallcarboxylaten, und organischen Linkern ergibt sich eine Vielzahl an bereits synthetisierten und potentiell synthetisierbaren Verbindungen.^[1] Aus dieser Menge an Koordinationspolymeren folgen entsprechend vielfältige Einsatzgebiete. Von besonderer Bedeutung ist dabei vor allem die Untersuchung von Anwendungen in der Gasspeicherung und -trennung, der Katalyse und der Sensorik.^[2-7]

Für die Gasspeicherung und -trennung sind dabei vor allem MOFs mit definierten Poren, wie zum Beispiel HKUST-1 (Porenkantenlänge 9,5 Å) oder MOF-5 (Porendurchmesser 18,5 Å), in den Fokus gerückt.^[8,9] Ein konkretes Beispiel für die erfolgreiche Verwendung in der Gasspeicherung ist die Erhöhung der Speicherkapazität von Druckgasflaschen durch eine Füllung mit MOF-5-Pellets.^[10] Die Trennung von Gasen ist zum Beispiel für das Abtrennen von Wasserdampf und die Trennung von Edelgasen und n-Alkanen beschrieben.^[2,10,11]

An Einsätzen von MOFs in der heterogenen Katalyse wird geforscht, da sie wie auch Koordinationspolymere zumeist katalytisch aktive Metallzentren enthalten. MOFs besitzen wegen ihrer Porosität Parallelen zu den ebenfalls in der Katalyse verwendeten Zeolithen. Aufgrund der geringen thermischen Stabilität und des Problems des Stofftransports zu den katalytisch aktiven Zentren ist ein breiter industrieller Einsatz jedoch noch nicht möglich. Stattdessen kann eine Möglichkeit darin bestehen, heterogene oder homogene Katalysatoren in MOFs zu immobilisieren und damit deren Anwendung zu verbessern.^[2,4] Es wird auch an der katalytischen Aktivität von Koordinationspolymeren selbst geforscht, zum Beispiel an Rhodium-Koordinationspolymeren als Katalysatoren für Carbonylierungsreaktionen.^[12]

Die Eigenschaft der teils selektiven Absorption von Gasen in MOFs lässt sich auch in Anwendungen in der Sensorik zunutze machen. Daneben sind zum Beispiel auch ferroelektrische und ferromagnetische Eigenschaften, Protonen- und Ionen-Leitfähigkeiten und Lumineszenz relevant für einen Einsatz in Sensoren.^[13-17] Dabei kann zwischen unterschiedlichen Konzepten und Funktionen unterschieden werden. Eine der einfachsten Umsetzungen ist der Einsatz als nichtelektrische Komponente. Hier sind die Anforderungen an die Eigenschaften des Koordinationspolymers am geringsten. Ein Beispiel dafür ist die Bestimmung der durch ein Koordinationspolymer absorbierten Gasmasse mittels einer Quarzkristall-Mikro-Waage.^[5] Der Aufbau eines Sensors kann durch das Verwenden des MOFs/Koordinationspolymers als elektronische Komponente vereinfacht werden, indem zum Beispiel der Stromfluss durch das Material

beziehungsweise der Widerstand proportional zur gemessenen Eigenschaft ist. Hierfür sind die Anforderungen an die chemischen Verbindungen deutlich größer, da sie leitende oder halb-leitende Eigenschaften aufweisen müssen. Die meisten der bekannten Koordinationspolymere sind jedoch Isolatoren.^[5,7,18]

Neben den chemischen und physikalischen Anforderungen an das Koordinationspolymer ist es für die Verwendung in der Sensorik auch wichtig, die Abscheidung auf Oberflächen zu untersuchen. In der Literatur finden sich ausführliche und systematische Veröffentlichungen am Beispiel von HKUST-1, in denen sowohl auf unterschiedliche Beschichtungsmethoden, als auch auf die entstehenden Morphologien und verschiedene Charakterisierungsmethoden eingegangen wird.^[19-23]

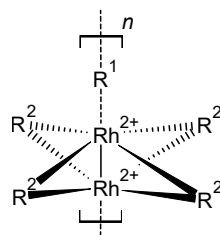


Abb. 1.1: Allgemeine Strukturformel von Rhodium-*Paddle-Wheel*-Koordinationspolymeren (R^1 – axialer Linker, R^2 – äquatorialer Ligand).

In der vorliegenden Arbeit sollen charakteristische Koordinationspolymere untersucht werden, deren Bausteine auch in MOFs Einsatz finden können, sodass sich eventuell Rückschlüsse für die Synthese leitfähiger MOFs treffen lassen. Ein besonderer Fokus liegt auf der Untersuchung von Rhodium-*Paddle-Wheel*-Koordinationspolymeren (Abbildung 1.1), welche ein katalytisch aktives Zentrum aufweisen und aufgrund der vorhandenen Rhodium-Rhodium-Bindung hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit interessant sind. Außerdem kann der Einfluss der axialen und äquatorialen Liganden auf die Leitfähigkeit bestimmt werden. Während in der Literatur vor allem die Synthese von Rhodium-Koordinationspolymerpulvern beschrieben ist, liegt der Fokus dieser Arbeit auf der Charakterisierung von Rhodium-Koordinationspolymerschichten.^[24]

Dazu ist es notwendig eine geeignete Beschichtungsapparatur aufzubauen und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu untersuchen. Die zentrale Methode zur Charakterisierung der Oberflächentopographie ist die Rasterkraftmikroskopie (*atomic force microscopy* - AFM). Mittels AFM ist es möglich die hergestellten Proben mit geringem Vorbereitungsaufwand und außerdem zerstörungsfrei zu untersuchen. Die Charakterisierung wird des Weiteren durch verschiedene spektroskopische Methoden ergänzt. Die Untersuchung auf für dünne Schichten typische Leitfähigkeitsmechanismen erfolgt mittels Leitfähigkeits-AFM (*conductive-AFM* – C-AFM). Ziel ist es die Leitfähigkeit selbst kleiner Strukturen mit der entsprechenden Topographie zu korrelieren.

2 Wissensstand

2.1 Koordinationspolymere

Koordinationspolymere bilden eine eigene Klasse von Verbindungen. Laut der *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) definiert sich ein solches Koordinationspolymer durch die Wiederholung koordinativ gebundener Einheiten, wodurch sich ein-, zwei- oder dreidimensionale Strukturen ausbilden.^[25] Da im Rahmen dieser Arbeit Koordinationspolymere bestehend aus einem metallatomhaltigen Monomer und entsprechenden organischen Linkern untersucht werden, gibt Abschnitt 2.1.1 einen Einblick über die Koordinationspolymere mit *Paddle-Wheel*-Strukturen.

Weil der Fokus dieser Arbeit vor allem auf der Untersuchung beschichteter Oberflächen liegt, werden auf Oberflächen abgeschiedene rhodiumhaltige Koordinationspolymere in Abschnitt 2.1.2 näher beschrieben. Aufgrund der enthaltenen Metallatome scheint eine Verwendung im breiten Feld der Sensorik möglich.

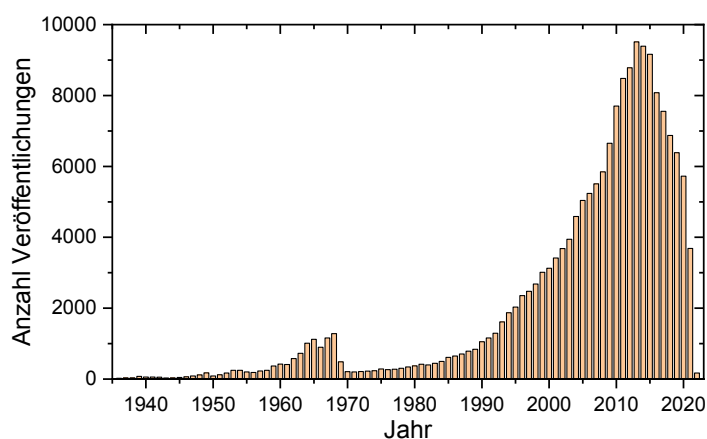


Abb. 2.1: Verlauf der Anzahl an Veröffentlichungen unter dem Suchbegriff „*Coordination polymer*“, Gesamtanzahl: 177 929 (SciFinderⁿ Volltextsuche, 24.01.2022).

Eine Untergruppe der Koordinationspolymere sind die MOFs. Sie werden nach IUPAC als Koordinationsnetzwerke mit organischen Liganden beschrieben, welche potentiell Hohlräume (Poren) enthalten.^[25] Da diese MOFs zurzeit besonders stark in der Literatur vertreten sind, wird auf sie in Abschnitt 2.1.3 gesondert eingegangen.

Die Abscheidung von MOFs auf Oberflächen ist vor allem für HKUST-1 gut beschrieben. Daraus lassen sich viele Rückschlüsse auf die Umsetzung einer eigenen Apparatur zur Beschichtung ableiten. Deshalb werden die oberflächenbeschichteten MOFs (*Surface-mounted MOFs* - SurMOFs) gesondert betrachtet (Abschnitt 2.1.4).

2.1.1 Koordinationspolymere mit *Paddle-Wheel*-Strukturen

Unter dem Thema Koordinationspolymere sind seit 1950 eine Vielzahl an Veröffentlichungen erschienen, davon die überwiegende Mehrheit seit circa 1990 (siehe Abbildung 2.1). Dabei ist auffällig, dass die Anzahl der Veröffentlichungen seit 2014 rückgängig ist. Da das Feld der Koordinationspolymere sehr weit gefasst ist, wird im Folgenden vor allem auf die für die Arbeit wichtigen *Paddle-Wheel*-Strukturen und rhodiumhaltige Koordinationspolymere eingegangen.

Charakteristisch für eine sogenannte *Paddle-Wheel*-Struktur ist dabei, dass zwei Metallatome als Zentralatome enthalten sind, die je nach ihrer elektronischen Struktur Bindungen untereinander aufweisen können. Diese Zentralatome wiederum werden in der einfachsten *Paddle-Wheel*-Variante äquatorial von μ -verbrückten Acetaten koordiniert. Dadurch ergibt sich eine Struktur, die einem Schaufelrad (*Paddle-Wheel*) ähnlich ist. In der axialen Position sind *Paddle-Wheel*-Strukturen als Monomere meist von Neutralliganden, im einfachsten Fall Wasser, koordiniert. *Paddle-Wheel*-Strukturen finden sich nicht nur in Koordinationspolymeren allgemein, sondern auch häufig in der Untergruppe der MOFs. Beispiele für Metalle, die in den Zentren vorkommen, sind Kupfer, Molybdän und Rhodium, aber auch Chrom, Ruthenium, Rhenium, Eisen und andere. Dabei hängt die Art der Bindung von der elektronischen Struktur der Metalle ab. Mit zunehmender Nebengruppennummer nimmt der Bindungsgrad ab und dementsprechend auch die Bindungslänge zu (siehe Tabelle 2.1).^[1]

Tab. 2.1: Bindungsstruktur, Bindungsgrad und Abstand der Metallatome in M_2^{n+} -*Paddle-Wheel*-Verbindungen (nach Köberl et al.)^[1].

M	n (M_2^{n+})	elektronische Struktur	Bindungsgrad	$d_{M-M} / \text{Å}$
Cr	4	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	1,83-2,70
Mo	4	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	$\sim 2,1$
W	4	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	$\sim 2,2$
Tc	6	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	$\sim 2,2$
	5	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^*$	3,5	$\sim 2,1$
Re	6	$\sigma^2\pi^4\delta^2$	4	$\sim 2,2$
Ru	5	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*\pi^*)^3$	2,5	$\sim 2,3$
Os	6	$\sigma^2\pi^4\delta^2(\delta^*\pi^*)^2$	3	$\sim 2,3$
Rh	4	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	1	$\sim 2,4$
Pt	6	$\sigma^2\pi^4\delta^2\delta^{*2}\pi^{*4}$	1	$\sim 2,4$

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Rhodiumdimere haben einen Bindungsgrad von eins. Mit einem Bindungsgrad von vier zeigen Molybdändimere aufgrund ihrer schwach gebundenen δ Elektronen ein ausgeprägtes Redoxverhalten.^[1] Eine besondere Stellung in der Tabelle nehmen die Platinkomplexe ein. Von ihnen sind statt der *Paddle-Wheel*-Strukturen vor allem quadratisch planare Komplexe bekannt. Durch Oxidation zu Pt_2^{6+} -Dimeren ist es jedoch möglich zu Rh_2^{4+} isoelektrische Dimere herzustellen, die eine *Paddle-Wheel*-Struktur besitzen.^[26] Obwohl auch eine Vielzahl von Kupfer- und Zink-*Paddle-Wheel*-Strukturen bekannt ist, werden die beiden Metallzentren nicht in Tabelle 2.1 aufgeführt. Das liegt daran, dass aufgrund der in den Komplexen weitreichenden Metall-Metall-Wechselwirkungen (Cu: $\sim 2,7 \text{ Å}$, Zn: $\sim 2,9 \text{ Å}$) nicht mehr von einer echten Bindung gesprochen wird.^[8,27] Zusätzlich erwähnenswert ist, dass auch bereits *Paddle-Wheel*-Verbindungen bestehend aus zwei unterschiedlichen Metallen

synthetisiert worden sind. Dieser Ansatz hat die Synthese von mit Rhodium transmetalliertem HKUST-1 möglich gemacht und bietet das Potential neue Anwendungsgebiete durch geschickte Wahl der verwendeten Metalle zu erreichen.^[28]

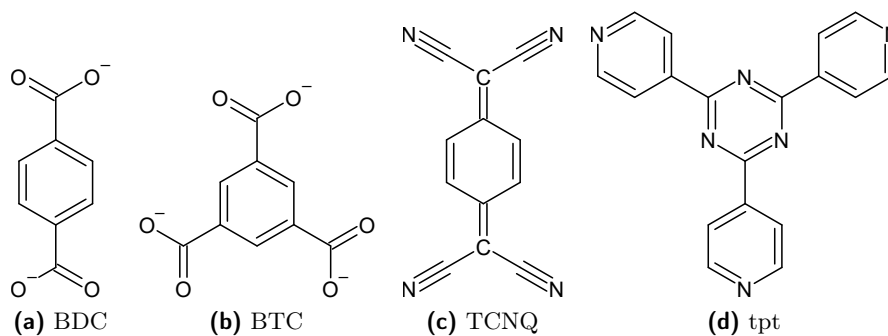


Abb. 2.2: Strukturformeln ausgewählter Linker und Liganden.

Aufgrund der Struktur der *Paddle-Wheel*-Verbindungen lassen sich zwei Arten Koordinationspolymere, die synthetisiert werden können, unterscheiden. Zum einen kann ein Austausch der äquatorialen Liganden mit di- oder tritopischen Liganden wie Terephthalat (1,4-Benzendicarboxylat - BDC) oder 1,3,5-Benzentricarboxylat (TBC) erfolgen (Abbildung 2.2). Die entsprechenden Koordinationspolymere sind meist porös und werden den MOFs zugeordnet, weshalb auf sie in Abschnitt 2.1.3 näher eingegangen wird. Zum anderen kann auch ein Austausch an der axialen Koordinationsstelle stattfinden.

Je nach Wahl des axial zu koordinierenden Linkers kann es zur Ausbildung ein- oder zweidimensionaler Koordinationspolymere kommen. Eindimensionale Koordinationspolymere entsprechen in ihrem Aufbau Ketten. An axialer Position koordinieren Amine besonders stark, weshalb zum Beispiel Pyrazin (pyz), 4,4'-Bipyridin, Phenazin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan als ditopische Linker infrage kommen.^[29–41] Neben organischen Linkern kann die Ausbildung von Ketten aufgrund verbrückend koordinierender Halogene, zum Beispiel Chlor, erfolgen.^[42,43] Tritopische Linker, die entsprechend zweidimensionale Koordinationspolymere ausbilden, können unter anderem 2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazin (tpt) oder Derivate von 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan (TCNQ) sein (Abbildung 2.2).^[1,44,45] Die Synthese von dreidimensionalen Koordinationspolymeren durch den Einbau axial koordinierter Linker ist in der Literatur nicht beschrieben.

Das einfachste Rhodium-*Paddle-Wheel*-Monomer, aus dem Koordinationspolymere gebildet werden können, ist bereits 1963 synthetisiert und charakterisiert worden.^[46,47] Die Kristallstruktur ist von Cotton et al. gelöst worden und in Abbildung 2.3a dargestellt. Die *Paddle-Wheel*-Struktur ist gut zu erkennen. Bereits einige Jahre später ist dessen katalytische Aktivität am Beispiel der Hydrierung von Olefinen festgestellt worden.^[48] Auf Grundlage dieses Monomers ist eine Vielzahl an Koordinationspolymeren, teilweise auch nach Austausch der Acetatliganden zum Beispiel mit Pivalat- oder Benzoeatliganden synthetisiert worden.^[30,32–34,49,50] Die Synthese der Rhodiumkoordinationspolymere erfolgt meist durch Vereinigen von ethanolischen Linker- und *Paddle-Wheel*-Lösungen und anschließendem Rühren. Das Produkt fällt als feiner kristalliner Niederschlag aus. Eine Reaktionsgleichung ist in Gleichung (2.1) am Beispiel der

Synthese von $[\text{Rh}_2(\text{Me}_3\text{CCOO})_4(\text{pyz})]_n$ dargestellt.^[30]



Für die Charakterisierung der Koordinationspolymere ist die schnelle Reaktion problematisch, da das Herstellen von Kristallen mit ausreichender Größe für Einkristallstrukturanalysen (EKSA) erschwert ist. Ein Umkristallisieren ist aufgrund der Unlöslichkeit der Koordinationspolymere meist nicht möglich. Infolgedessen finden sich in der Literatur zum Beispiel keine Kristallstrukturdaten für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$. Je nach Struktur können sich aus analogen Verbindungen, von denen Strukturdaten vorliegen, Rückschlüsse ziehen lassen, wie im späteren Verlauf der Arbeit gezeigt wird. In diesem Fall ist die Synthese von Einkristallen und deren Untersuchung für das Kupferanalogon möglich gewesen.^[41] Die Kristallstruktur eines solchen Kettenausschnitts ist in Abbildung 2.3b dargestellt.

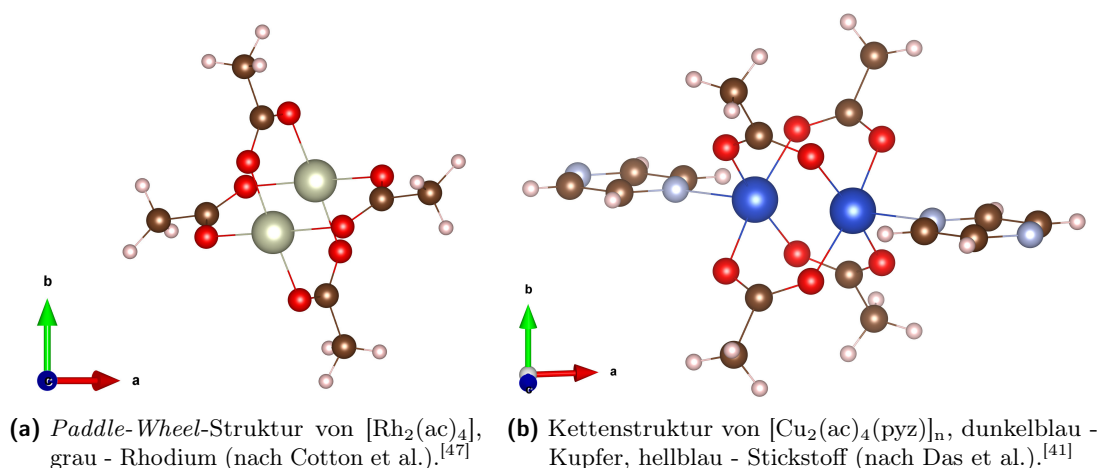


Abb. 2.3: Darstellung von *Paddle-Wheel*-Verbindungen. Zur besseren Übersicht wird statt einer vollständig gefüllten Elementarzelle nur eine relevante Einheit dargestellt (rot - Sauerstoff, braun - Kohlenstoff, weiß - Wasserstoff).

Einfache Koordinationspolymere auf Carboxylatbasis sind meist Isolatoren. Die Carboxylatreste sorgen für einen schlechten Elektronentransfer zwischen den Metallzentren, da sie die Redoxreaktivität einschränken.^[18,51] Wegen der geringeren Elektronegativität der Stickstoff- und Schwefelatome können Dithioacetat- und Acetamidatreste eine bessere Redoxaktivität aufweisen.^[6] 1984 ist die Synthese der Rhodiumacetamidat-*Paddle-Wheel*-Struktur erfolgt, bei der die Acetatreste durch Acetamidatreste ausgetauscht worden sind.^[52-54] Der Austausch findet bei dieser Reaktion stufenweise statt. Aufgrund der geringeren Symmetrie des Acetamidatliganden im Vergleich zu den Acetatliganden können sich unterschiedliche Isomere bilden. Röntgenphotoelektronenspektroskopieuntersuchungen (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS) zeigen, dass die Rhodiumzentren aufgrund der geringeren Elektronegativität des Acetamidatliganden eine erhöhte Elektronendichte aufweisen, die einem Elektron entsprechen kann.^[54] Das aus diesem *Paddle-Wheel* hergestellte Koordinationspolymer $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ ist bereits in Form einer gepressten Pulvertablette / Pellet hinsichtlich seiner Leitfähigkeit

untersucht worden. Der Wert der Leitfähigkeit liegt bei circa $1,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$.^[32]

Weitere leitfähige rhodiumhaltige Koordinationspolymere auf Basis von Halogenidlinkern sind ebenfalls nur in Form von gepressten Pellets auf Ihre Leitfähigkeit untersucht worden. Ein kurzer Überblick zu leitfähigen Koordinationspolymeren und eine kurze Einordnung im Kontext der eigens durchgeführten Experimente wird in Abschnitt 2.2.3 gegeben.

2.1.2 Koordinationspolymere – Abscheidung auf Oberflächen

Im Gegensatz zu den in der Literatur stark vertretenen Koordinationspolymeren in Form von Pulvern und teilweise Einkristallen finden sich nur wenige Veröffentlichungen, die sich mit der Beschichtung von ein- und zweidimensionalen Koordinationspolymeren auf Oberflächen beschäftigen. Es sind nur wenige Koordinationspolymere auf Oberflächen abgeschieden und untersucht worden, die eine *Paddle-Wheel*-Struktur enthalten.^[55–58]

Die in dieser Arbeit untersuchten Rhodium enthaltenden Verbindungen wurden wie in Abschnitt 2.1.1 beschrieben vor allem zwischen 1994 und 2002 in Form von Pulvern untersucht. Mit der Untersuchung von Rhodium-*Paddle-Wheel*-Koordinationspolymeren auf Oberflächen wurde jedoch erst ab 2008 begonnen.

Die erste Synthese einer Rhodium-*Paddle-Wheel*-Strukturen enthaltenden Verbindung auf einer Oberfläche wird dabei von Lafolet et al. vorgestellt.^[59] Dabei erfolgt die Abscheidung von $\{[\text{Rh}_4(\text{ac})_4(\text{phen})_4]^{2+}\}_n$ (phen = 1,10-Phenanthrolin) mittels elektrochemischer Synthese. Die Charakterisierungsmethoden an der Oberfläche beschränken sich hier vor allem noch auf elektrochemische Techniken und das Untersuchen der Abscheidung mittels Quarzkristall-Mikrowaage. Die erste Synthese eines Rhodium-Koordinationspolymers mit organischem Linker auf einer funktionalisierten Oberfläche, $\{[\text{Rh}_2(\text{ac})_2(\text{phen})_2(\text{pyz})](\text{BF}_4)_2\}_n$, stellen Lokesh et al. aus der gleichen Arbeitsgruppe in ihrer Publikation 2012 vor.^[24]

Für die Anbindung der Koordinationspolymere an die Oberfläche dient eine SAM (*Self-assembled Monolayer*). Als die Oberfläche funktionalisierende SAM wird dabei 4-Mercaptopyridin (4-Mpy) verwendet und das Koordinationspolymer mittels Eintauchen in die jeweiligen Lösungen abgeschieden. Gleichzeitig liegt der Fokus der Veröffentlichung erstmalig auf der Charakterisierung der beschichteten Oberfläche mittels spektroskopischen Methoden, Kontaktwinkelmessungen und ersten Rasterkraftmikroskop-Messungen. Untersuchungen mittels Ellipsometrie zeigen, dass pro Abscheidungszyklus die Schichtdicke etwa um die erwarteten 0,97 nm zunimmt. Diese Erkenntnis unterscheidet sich stark von den Ergebnissen der Oberflächenbeschichtung von MOFs (Abschnitt 2.1.4).

Besonders interessant ist dabei auch der Vergleich der AFM-Aufnahmen vor und nach der Beschichtung (Abbildung 2.4). Die unterliegende Goldstruktur ist nach der Beschichtung noch sehr gut zu erkennen. Es ergibt sich eine homogene Topographie ohne sichtbare Kristalle oder Strukturen. Neben der Auswertung der spektroskopischen Methoden erfolgte auch ein Vergleich der quadratischen Rauigkeit (*Root Mean Square Roughness – RMS roughness*, siehe auch Abschnitt 2.3.1) zwischen der unbeschichteten Referenz und der mit einer Kettenlänge von 50 Gliedern beschichteten Oberfläche. Die Differenz der Rauigkeit beträgt nur 0,1 nm, was bei dem Vergleich von nur zwei Ausschnitten nicht sehr aussagekräftig ist. Besser wäre ein Mitteln von Messungen an leicht unterschiedlichen Orten, um eventuelle Inhomogenitäten der

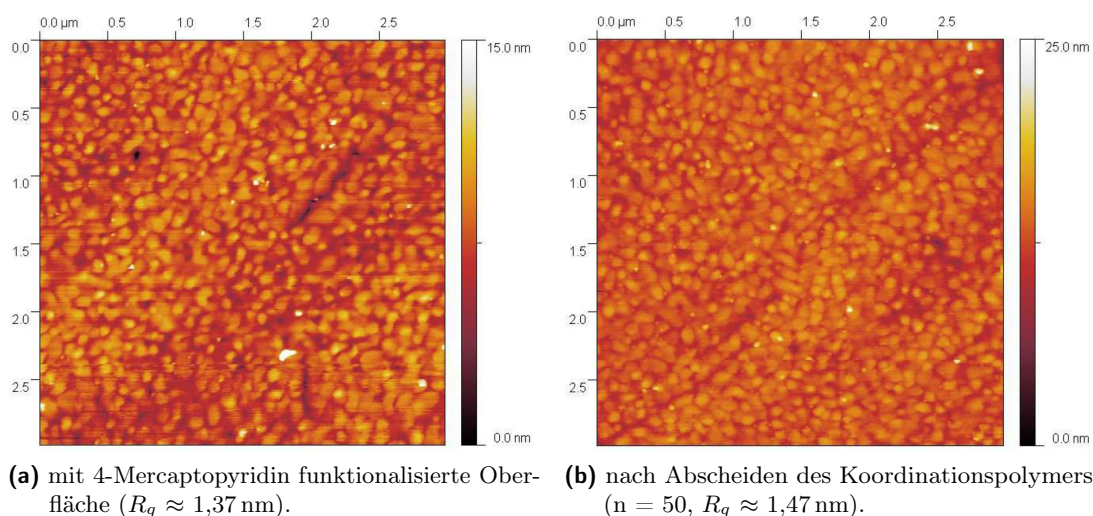


Abb. 2.4: Topographische Charakterisierung der Oberfläche mittels AFM (entnommen von Lokesh et al.).^[24]

Beschichtung mitzuerfassen.

Da die Abscheidung von Rhodium-Koordinationspolymeren auf Oberflächen in der Literatur bisher nur wenig untersucht ist, werden im Rahmen dieser Arbeit weitere Beschichtungen und Untersuchungen durchgeführt. Ein Vergleich mit Oberflächenbeschichtungen von SurMOFs bietet sich an um einen besseren Überblick über unterschiedliche Beschichtungs- und Charakterisierungsmethoden zu erhalten (siehe Abschnitt 2.1.4).

2.1.3 Metal-Organic Frameworks

MOFs als Untergruppe der Koordinationspolymere haben vor allem durch die Arbeiten der Arbeitsgruppen um Yaghi (MOF-5) und Williams (HKUST-1) eine große Bekanntheit erlangt.^[8,9] Seit circa 1995 steigt die Anzahl der Veröffentlichungen zum Thema MOF exponentiell an (siehe Abbildung 2.5) und übersteigt im Jahresvergleich die Anzahl an Veröffentlichungen zu Koordinationspolymeren seit 2019. Da die *Paddle-Wheel*-Struktur sowohl ein Teil der *Secondary Building Unit* (SBU) von MOFs, als auch in den Edukten der MOF-Synthese enthalten sein kann, folgt an dieser Stelle ein kurzer Überblick über MOFs. Um die große Menge an Literatur einzugrenzen, liegt dabei der Fokus auf möglichen Anwendungen und speziell auf rhodiumhaltigen MOFs.

Im Vergleich zu den in Abschnitt 2.1.1 vor allem beschriebenen axialen Verknüpfungen zur Ausbildung polymerer Strukturen erfolgt die Verknüpfung in *Paddle-Wheel*-Strukturen als SBU enthaltenden MOFs zumeist durch den Austausch der äquatorialen Liganden. Die Synthese erfolgt häufig ausgehend von den mit Acetat koordinierten Verbindungen. Diese Acetatliganden werden während einer Solvothermalsynthese durch Liganden mit zwei oder drei Koordinationsstellen wie zum Beispiel Terephthalat oder Benzentricarboxylat ausgetauscht.^[2,8] Für den MOF HKUST-1 ergeben sich durch die dreidimensionale Vernetzung Kanäle mit einem Durchmesser von circa 1 nm und Poren mit einem Durchmesser von 1,86 nm. Aufgrund dieser stark ausgeprägten Porosität wird vor allem an Anwendungsgebieten im Bereich der Gasspeicherung geforscht. Die Vielfalt an bereits synthetisierten und synthetisierbaren MOFs

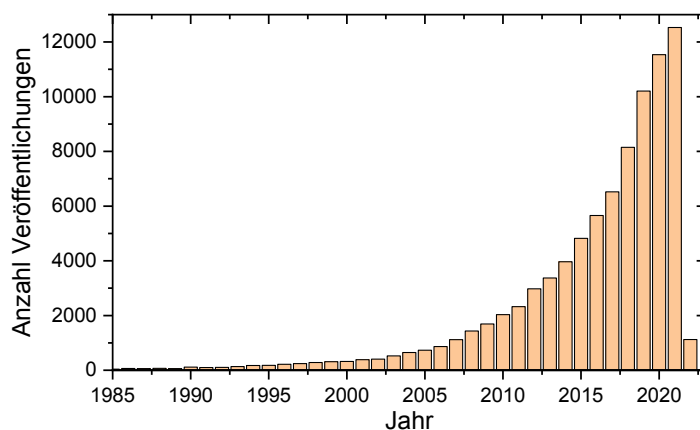


Abb. 2.5: Verlauf der Anzahl an Veröffentlichungen unter dem Suchbegriff „*Metal-organic Framework*“, Gesamtanzahl: 86 982 (SciFinderⁿ Volltextsuche, 24.01.2022).

ist sehr groß. Es eröffnen sich Anwendungsgebiete im Bereich der Katalyse, der Trennung von Stoffgemischen und der Sensorik.^[3–5,7,10,11,60–62] Wegen der enthaltenen (Edel)-Metalle werden vereinzelt auch Anwendungen in der Medizin, speziell der Tumorbehandlung, untersucht.^[63,64]

Das Interesse an rhodiumhaltigen MOFs in der Forschung besteht vor allem an der guten Eignung des Rhodiums zur Katalyse unterschiedlicher Reaktionen. Die Porosität, die Stabilität aufgrund der koordinativen Bindung und die katalytische Reaktivität unter Einstrahlung sichtbaren Lichts führen zum Beispiel zu einer Eignung von Rhodium-MOFs zur photokatalytischen Wasserspaltung.^[65–67] Das Rhodium-Dimer-Zentrum ist auch aktiver Katalysator für verschiedene organische Reaktionen, vor allem Hydrierungen und auch Dimerisierungen.^[68–72]

Im einfachsten Fall erfolgen die Synthesen der MOFs solvothermal oder mittels Ligandenaustausch in einer Soxhlet-Apparatur. Dadurch lassen sich zum Beispiel die äquatorialen Acetat-Liganden durch Terephthalat, Benzentricarboxylat oder Benzen-1,3,5-tribenzoat austauschen.^[65,71] Ein weiterer Ansatz Rhodium-*Paddle-Wheel*-Strukturen in MOFs zu etablieren besteht in der Synthese von Verbindungen, die zwei Arten von Metallatomen enthalten. Das zusätzliche Metall, meist Ruthenium, kann dabei ein Rhodium-Atom innerhalb der *Paddle-Wheel*-Struktur substituieren oder als entsprechendes Dimer in die Kristallstruktur eingebaut werden.^[28,69,73,74]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass ein großes Interesse und bereits erste Anwendungsgebiete für MOFs, auch auf Basis von Rhodium, bestehen. Dabei liegt der Fokus der bisherigen Untersuchungen vor allem auf den katalytischen Eigenschaften. Eine Abscheidung auf Oberflächen und dementsprechend eine Anwendung in der Sensorik beziehungsweise die dafür notwendige Charakterisierung der Leitfähigkeit ist für diese MOFs noch nicht beschrieben.

2.1.4 Präparation von *Surface-mounted Metal-Organic Frameworks*

Neben der Synthese von MOFs als Pulver und Einkristalle können diese auch schichtweise auf (funktionalisierten) Oberflächen aufgebracht werden. Für derartig hergestellte Verbindungen hat sich der Begriff SurMOF etabliert. Für diese werden im Gegensatz zur Beschichtung von Koordinationspolymeren auf Oberflächen (Abschnitt 2.1.2) ausführlich Beschichtungsmethoden beschrieben und verglichen. Eine herausragende Stellung in der Literatur hat dabei der MOF

HKUST-1 inne. In diesem Abschnitt werden die Erkenntnisse im Hinblick auf die praktische Umsetzung der Beschichtung von Rhodiumkoordinationspolymeren als zentraler Bestandteil dieser Arbeit zusammengetragen.

Die verbreitetste Methode HKUST-1 auf einer Oberfläche abzuscheiden besteht in der LbL-Synthese (*Layer-by-Layer* Synthese). Bei dieser wird die zu beschichtende Oberfläche abwechselnd den beiden Reaktanden, im Falle von HKUST-1 Benzentricarboxylat und Dikupferacetat, ausgesetzt, wodurch sich eine (kristalline) Produktschicht bildet.

Grundlage der Beschichtung bildet dabei das Substrat, welches zum einen ein goldbeschichteter Siliziumwafer und zum anderen etwas seltener ein Goldeinkristall sein kann. Der Vorteil von Goldeinkristallen besteht darin, dass er vergleichsweise große, atomar flache Au(111)-Facetten aufweist. Aufgrund des hohen Preises eignen sich diese Einkristalle jedoch nicht dazu mehrere Beschichtungen parallel auszuführen und Proben für spätere Untersuchungen vorzuhalten, sondern werden meist gereinigt und wiederverwendet.^[75] Goldbeschichtete Siliziumwafer können in zwei Kategorien unterteilt werden. Die Goldschicht kann auf einem Templat (meist Mica) abgeschieden und mit der Oberseite auf den Wafer (alternativ eine Glasunterlage) aufgeklebt werden. Nach Abziehen des Templates wird ebenfalls eine über große Flächen atomar flache Schicht erhalten.^[76] Aufgrund des Klebers zwischen Gold und Wafer ist ein Eintauchen in Lösungsmittel jedoch nicht ideal, da sich Bestandteile des Klebers lösen und auf der Oberfläche anlagern könnten.

Die zweite Variante ist eine Beschichtung des Siliziumwafers mittels physikalischer Gasphasenabscheidung. Zur besseren Adhäsion des Goldes wird dabei zwischen Gold und Siliziumwafer eine dünne Schicht (circa 2 nm bis 5 nm) Titan, Chrom oder Nickel als Haftvermittler aufgedampft. Die Dicke der Goldschicht beträgt üblicherweise circa 50 nm bis 200 nm.^[21] Auch hier haben die Kristallfacetten eine (111)-Vorzugsorientierung. Die Oberfläche weist eine RMS-Rauigkeit von wenigen Nanometern auf.^[77] Dieses Substrat ist vergleichsweise günstig und kann in einer großen Menge reproduzierbar hergestellt werden, weshalb es sich gut für Beschichtungsreihen eignet.

Tab. 2.2: Übersicht über die Vielfalt an Präparationsvarianten von 4-Mpy SAMs.

Konzentration / $\frac{\text{mmol}}{\text{L}}$	Lösungsmittel	Eintauchzeit	Literatur
10,00	Ethanol	10 s	Stadler et al. ^[80]
0,27	Wasser	30 s - 3 min	Herrera et al. ^[79]
0,02	Wasser	2 min	Sawaguchi et al. ^[81]
0,10	Wasser	wenige Minuten	Wan et al. ^[82]
0,02	Wasser	5 min	Zhou et al. ^[83]
1,00	Ethanol	10 min/1 d	Ramirez et al. ^[84]
1,00	Ethanol	2 h	Lokesh et al. ^[24]
10,00	Ethanol	18 h	Kulkarni et al. ^[85]

Da die Reaktanden der SurMOFs allgemein nicht direkt chemisch an der Goldoberfläche binden können, wird diese mittels einer SAM funktionalisiert. Für Beschichtungen mit

HKUST-1 wird die Goldoberfläche mit Carboxyl- oder Alkoholgruppen funktionalisiert. Für die Abscheidung der rhodiumhaltigen Koordinationspolymere wird in diesem Fall ein anderes Molekül zur Bildung einer SAM eingesetzt. 4-Mercaptopyridin wird in der Literatur als für die Koordination einer Rhodium-*Paddle-Wheel*-Struktur geeignet beschrieben, da eine stickstoffterminierte Oberfläche erhalten wird.^[24,78] Dabei ist die Vielfalt an Präparationsmöglichkeiten, wie in Tabelle 2.2 zu sehen, groß. Die Untersuchungen von Herrera et al. zeigen deutlich, dass bereits nach 30 s 4-Mpy auf der Oberfläche gebunden ist.^[79] Eine kurze Eintauchzeit in eine ethanolische Lösung ist also ausreichend.

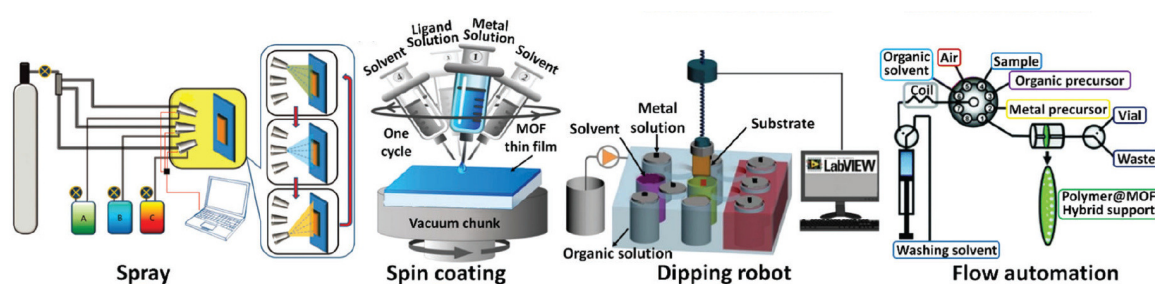


Abb. 2.6: Präparative Umsetzung des LbL-Beschichtungsansatzes, von links nach rechts: *Spray-Coating*, *Spin-Coating*, *Dip-Coating* und *Flow-Automation* (entnommen von Liu et al.).^[86]

Die präparative Umsetzung der LbL-Synthese kann wie in Abbildung 2.6 dargestellt mittels *Spray-Coating* (Sprühbeschichtung), *Spin-Coating* (Rotationsbeschichtung), *Dip-Coating* (Tauchbeschichtung) oder mittels *Flow-Automation* (Durchflusszelle) erfolgen.^[19,23,86] Die größte Variationsmöglichkeit bieten die Tauchbeschichtung und die Beschichtung in einer Durchflusszelle, wobei ersteres deutlich einfacher aufgebaut und weniger anfällig gegenüber Verunreinigungen ist. Sprüh- und Rotationsbeschichtungen haben nur einen geringen Verbrauch an Reaktionslösung und können in kurzer Zeit viele Beschichtungszyklen absolvieren. Nachteilig ist bei diesen Techniken jedoch die geringe und nur im Bereich weniger Sekunden einstellbare Kontaktzeit zwischen Lösung und Substrat. Sie sind bei Reaktionen mit einer langsamen Austauschkinetik nicht einsetzbar. Im Allgemeinen ist eine automatisierte Beschichtung wichtig, um möglichst effizient auch hohe Schichtzahlen, die reproduzierbar sind, herstellen zu können. Da die Vorteile einer Tauchbeschichtung überwiegen, ist eine solche Apparatur für die geplanten Experimente in dieser Arbeit aufgebaut worden (siehe Abschnitt 3.3). Das Substrat wird abwechselnd in *Paddle-Wheel*-, Linker- und Spüllösung eingetaucht. Hierbei relevante Parameter sind die Konzentrationen der Lösungen und die zugehörige Eintauchzeit, deren Werte in der Literatur etwas streuen. Übliche Konzentrationen liegen um $1 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ und variieren je nach Löslichkeit von Linker und *Paddle-Wheel*. Häufig wird Ethanol als Lösungsmittel verwendet. Die Eintauchzeit variiert zwischen einigen Minuten und einer Stunde. Zum Spülen werden die Substrate entweder nur in die Spüllösung eingetaucht oder mit dieser abgespült.^[21,86–92]

Die Charakterisierung der Beschichtungen erfolgt jeweils in Hinblick auf geplante und potentielle Anwendungsmöglichkeiten. In jedem Fall relevant ist die Morphologie der Schichten und abgeschiedenen Kristalle, welche mittels AFM oder Rasterelektronenmikroskopie untersucht wird. Anwendungen in der Gasspeicherung oder der Trennung von Gasgemischen erfordern zum Beispiel die Untersuchung über die Absorptionkinetik von Gasen.^[86,91] Ein potentieller Einsatz

in Sensoren erfordert zusätzliches Wissen über die Leitfähigkeit und die elektronische Struktur der Schichten.^[5,7,92] Diese Untersuchungen können mittels C-AFM durchgeführt werden (siehe Abschnitte 2.3.2 und 2.3.3). Erkenntnisse über die elektronische Struktur können über spektroskopische Methoden wie zum Beispiel XPS gewonnen werden. Im folgenden Abschnitt wird ein kurzer Überblick über die grundlegend auftretenden Leitfähigkeitsmechanismen in Schichten gegeben.

2.2 Leitfähigkeitsmechanismen in dünnen Schichten

Untersuchungen der Leitfähigkeit von Koordinationspolymeren und MOFs für einen Einsatz in der Sensorik setzen ein Verständnis über die Ladungstransportmechanismen voraus, welche grundlegend auftreten können. Da die Verbindungen häufig eine große Bandlücke aufweisen, haben sie meist einen halbleitenden oder isolierenden Charakter, der teilweise durch die Variation von Liganden, in den Poren eingelagerten Gastmolekülen oder eine gezielte Förderung von Störstellen beeinflusst werden kann.^[51]

Im Allgemeinen lassen sich deshalb Leitfähigkeitsmechanismen diskutieren, die in Dielektrika auftreten können.^[93] Diese wiederum können am besten nach der Limitierung des Ladungstransports unterteilt werden. Dabei kann zum einen der Transport der Ladung zwischen Elektrode und Material und zum anderen der Ladungstransport innerhalb des zu untersuchenden Materials limitierend sein. Hinweise auf die Art des Leitfähigkeitsmechanismus können vor allem durch Aussagen zur elektrischen Feld- und Temperaturabhängigkeit des Stromflusses gewonnen werden. Dabei ist darauf zu achten, dass sich die Mechanismen auch überlagern können beziehungsweise je nach experimentellem Aufbau (zum Beispiel dem gemessenen Feld- oder Temperaturbereich) nicht eindeutig zwischen den auftretenden Mechanismen unterschieden werden kann.

In Abschnitt 2.2.3 wird zusätzlich auf bisher in Koordinationspolymeren beobachtete elektronische Strukturen und Leitfähigkeitsmechanismen sowie deren Messung eingegangen.

2.2.1 Limitierung der Leitfähigkeit aufgrund des Elektrodenkontakts

Eine Limitierung des Ladungstransports zwischen Elektrode und dem zu untersuchendem Material wird im Englischen als *injection-limited* oder *electrode-limited* bezeichnet. Der Ladungstransport innerhalb des Materials ist schnell genug, um vernachlässigt zu werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Ladungstransports ist der Übertritt des Ladungsträgers an der Kontaktfläche zwischen Elektrode (meist ein Metall, zum Beispiel Gold und Platin oder leitfähiger Diamant) und der Probe (bei metallorganischen Verbindungen häufig schlecht leitende Dielektrika). Dieser Vorgang kann in Schottky Emission, direktes und Fowler-Nordheim Tunneln sowie thermionische Feldemission unterteilt werden.^[93]

Sowohl beim Fowler-Nordheim-Tunneln (Energie-Band-Diagramm siehe Abbildung 2.7a), als auch beim direkten Tunneln (Energie-Band-Diagramm siehe Abbildung 2.7b) erfolgt das Überwinden der Potentialbarriere durch den Ladungsträger aufgrund eines quantenchemischen Phänomens mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit. Die kinetische Energie des Ladungsträgers ist dabei geringer als die Höhe der Potentialbarriere.^[94] Die fließenden Tunnelströme sind

zumeist sehr gering. Im Unterschied zum direkten Tunneln ist die Energiebarriere beim Fowler-Nordheim-Tunneln aufgrund eines starken angelegten elektrischen Feldes verzerrt. Der Ladungsträger muss nur durch den dreieckigen Teil der Barriere tunneln und kann deshalb ins Leitungsband tunneln. Sowohl beim direkten Tunneln (circa <5 nm), als auch beim Fowler-Nordheim Tunneln (circa <10 nm) darf die Dicke der Barriere (zum Beispiel eine Oxidschicht oder eine andere Isolatorschicht) nicht zu groß sein.^[94] Beide Mechanismen weisen keine Temperaturabhängigkeit auf, sodass mittels der Aufnahme von temperaturabhängigen Strommessungen gezeigt werden kann, ob diese Teil des Ladungstransports in der untersuchten Verbindung sind. Da bei der Untersuchung von Koordinationspolymerschichten aufgrund der geringen Schichtdicken hohe elektrische Felder anliegen, wird das Fowler-Nordheim-Tunneln in der Literatur diskutiert.^[95] Der entsprechende Tunnelstrom kann durch Gleichung (2.2) beschrieben werden. Eine Auftragung nach Gleichung (2.3) sollte linear sein, um Messungen dem vom elektrischen Feld abhängigen Fowler-Nordheim-Tunneln zuordnen zu können.^[93]

$$J = \frac{q^3 E^2}{8\pi h q \phi_B} \exp\left(\frac{-8\pi(2qm_T^*)^{1/2}}{3hE} \phi_B^{3/2}\right) \quad (2.2)$$

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) \propto \frac{1}{E} \quad (2.3)$$

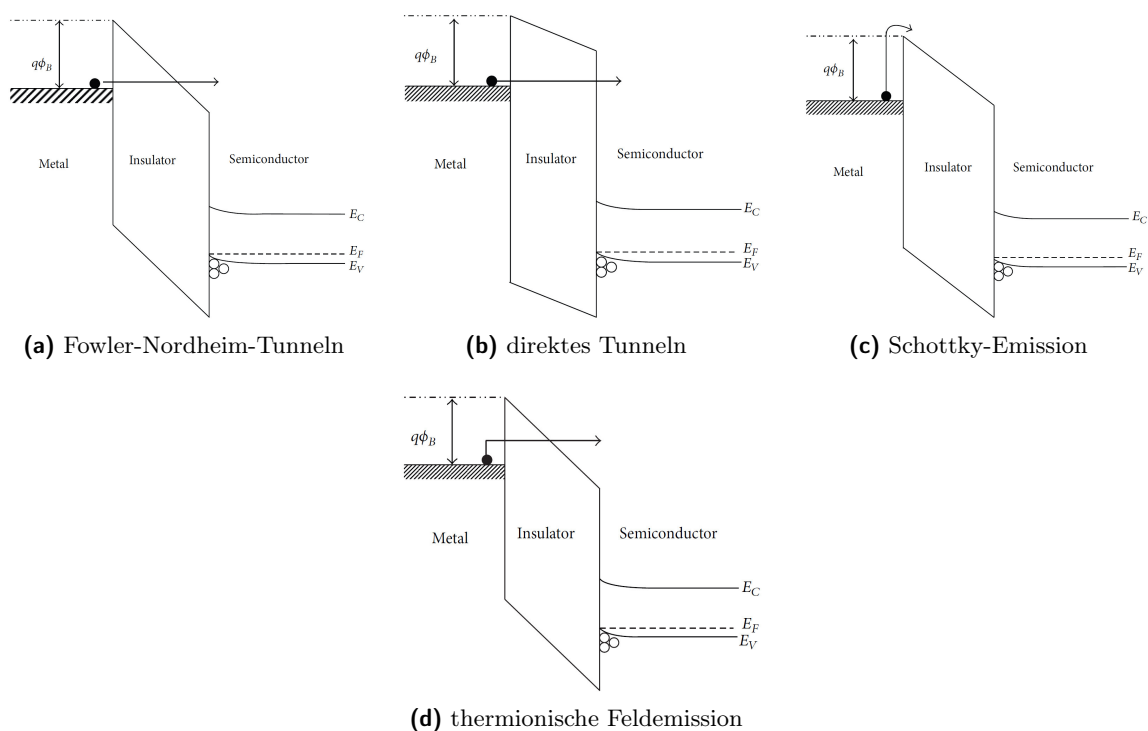


Abb. 2.7: Energie-Band-Diagramme häufig für Dielektrika zu beobachtender Leitfähigkeitsmechanismen, die *Bulk*-limitiert sind (entnommen von Chiu).^[93]

Im Gegensatz zu den Tunnelmechanismen erfolgt das Überwinden der Energiebarriere bei der Schottky Emission durch ausreichende Energie des Ladungsträgers aufgrund von thermischer

Aktivierung (Abbildung 2.7c). Dementsprechend zeigt sich hier eine Temperaturabhängigkeit des Stromflusses. Eine Auftragung nach Gleichung (2.4) sollte bei auftretender Schottky Emission linear sein.^[93]

$$\ln\left(\frac{J}{T^2}\right) \propto E^{1/2} \quad (2.4)$$

Erfolgt das Tunneln im Anschluss an eine thermische Anregung des Ladungsträgers, das heißt einer Zwischenform der Feld-Emission und der Thermischen Emission, so wird von der thermischen Feld-Emission gesprochen. Die Ladungsträger besitzen in diesem Fall eine Energie zwischen Fermi-Niveau und Leitungsband.^[94] Im Energie-Band-Diagramm in Abbildung 2.7d ist dieser Vorgang gut zu erkennen.

2.2.2 Limitierung der Leitfähigkeit aufgrund der Beschaffenheit des Materials

Ist der Ladungstransport innerhalb eines Materials limitierend, so tritt ein *Bulk*-limitierter (*bulk-limited*) Leitungsmechanismus auf. Der Ladungstransport von der Elektrode in das Material ist schnell genug, um vernachlässigt zu werden. Dieser Vorgang lässt sich in Poole-Frenkel Emission, Hopping Mechanismen, Ohmsches Leiten, *Space-charge*-limitiertes Leiten (SCLC), ionisches Leiten und Korngrenzen-limitiertes Leiten unterteilen.^[93]

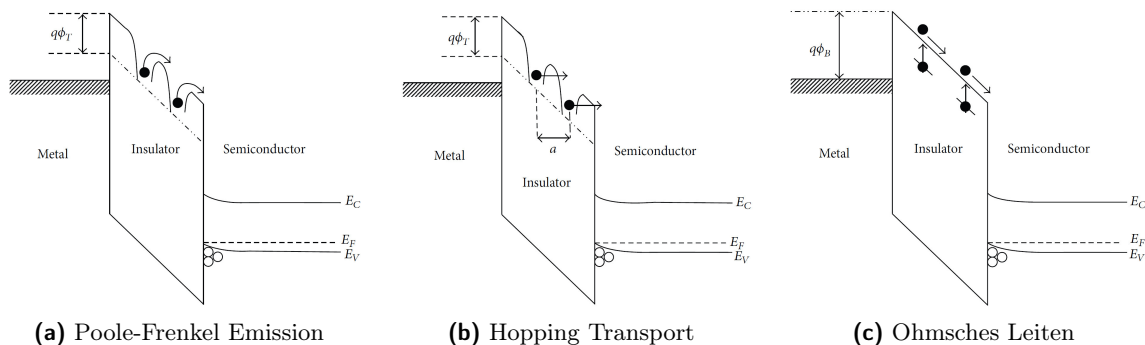


Abb. 2.8: Energie-Band-Diagramme häufig für Dielektrika zu beobachtender Leitfähigkeitsmechanismen, die Elektroden-limitiert sind (entnommen von Chiu).^[93]

Die Poole-Frenkel Emission, deren Energie-Band-Diagramm in Abbildung 2.8a dargestellt ist, ist gut mit der Schottky Emission vergleichbar und wird auch als interne Schottky Emission bezeichnet.^[93] Sie beruht ebenfalls auf der thermischen Anregung des Ladungsträgers, um aus Störstellen (*traps*) in das Leitungsband zu gelangen. Es liegt wie bei der Schottky Emission zusätzlich zur Temperaturabhängigkeit auch eine sehr starke Feldabhängigkeit vor, da bei hohen Feldstärken die zur Anregung aufzuwendende Energie deutlich verringert ist. Ist die Poole-Frenkel Emission der vorherrschende Ladungstransportmechanismus, so sollte eine Auftragung nach Gleichung (2.5) linear sein.^[93]

$$\ln\left(\frac{J}{E}\right) \propto E^{1/2} \quad (2.5)$$

Ein Vergleich mit Elektroden-limitierten Ladungstransportmechanismen ist auch für den

Hopping Transport möglich. Im Gegensatz zur Poole-Frenkel Emission werden die Barrieren der Störstellen nicht aufgrund der thermischen Anregung überwunden, sondern durch das Tunneln durch diese Barriere (siehe Abbildung 2.8b). Dieser Ladungstransportmechanismus ist ebenfalls temperaturabhängig (siehe Gleichung (2.6)).^[93,94]

$$J = qanv \exp\left(\frac{qaE}{kt} - \frac{E_a}{kT}\right) \quad (2.6)$$

Neben dieser allgemeinen Beschreibung des Hopping Mechanismus finden sich für den Ladungstransport mittels Hopping in Koordinationspolymeren und anderen organischen Verbindungen noch weitere spezifisch angepasste Modelle, auf die anhand der jeweiligen Verbindungen in Abschnitt 2.2.3 und Abschnitt 2.3.3 näher eingegangen wird.

Auch Ohmsches Leiten kann in den zumeist schlecht leitenden Verbindungen auftreten, da selbst bei großen Bandlücken ein kleiner Teil der Elektronen, unter anderem aufgrund von Verunreinigungen, im Leitungsband mobil sein kann. Jedoch ist der Beitrag des Ohmschen Leitens zum Stromfluss meist gering und wird vor allem bei geringen Feldstärken beobachtet. Charakteristisch ist dabei eine lineare Abhängigkeit der Stromdichte vom elektrischen Feld:

$$J \propto E. \quad (2.7)$$

Space-charge-limitiertes Leiten lässt sich gut durch einen Absatz im Kurvenverlauf beim doppeltlogarithmischen Auftragen der Stromdichte gegen die Spannung erkennen.^[93] Ionisches Leiten besitzt für die Betrachtung von ungeladenen Koordinationspolymeren nur eine untergeordnete Relevanz. Wichtig ist es den Einfluss von Korngrenzeneffekten beim Vergleich von Einkristall- und Pulveruntersuchungen zu beachten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei *Bulk*-limitierten Leitungsmechanismen in Koordinationspolymeren zumeist die Poole-Frenkel-Emission oder der Hopping-Transport dominieren und Rückschlüsse auf den Mechanismus durch Kenntnisse über die Temperatur- und Feldabhängigkeit des Stromflusses getroffen werden können.

2.2.3 Leitfähige Koordinationspolymere und *Metal-Organic Frameworks*

Untersuchungen zur Leitfähigkeit von Koordinationspolymeren finden sich in der Literatur für verschiedenste Verbindungen. Dabei fällt auf, dass die meisten Messungen anhand eines gepressten Pellets des Koordinationspolymers in Pulverform durchgeführt worden sind. Nur ein Bruchteil der Untersuchungen beschäftigt sich mit der Charakterisierung von Einkristallproben.^[51] Wie bereits im vorherigen Abschnitt erwähnt, ist das Einschätzen der Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an gepressten Pulvern deutlich schwieriger, da über die intrinsische Leitfähigkeit des Materials hinaus Korngrenzenwiderstände die Messung stark beeinflussen können.^[93] Gleichzeitig fehlt auch das Wissen über die Orientierung der Kristalle im Pulver, weshalb auch eine Anisotropie der Leitfähigkeit nicht oder nur schlecht abgeschätzt werden kann. Da jedoch häufig nicht ausreichend große und qualitativ hochwertige Einkristalle synthetisiert werden können, bietet das Pressen des Pulvers zumindest Alternativen.^[51,93] Umgesetzt werden die Leitfähigkeitsmessungen durch das Messen eines Stroms nach Kontaktieren mit

(metallischen) Sonden und Anlegen einer Spannung. Im einfachsten Fall bei der Verwendung von zwei Kontakten ist es jedoch möglich, dass zusätzlich ein Kontaktwiderstand gemessen werden kann. Durch die Kontaktierung mit vier Sonden und dem Messen des Potentialabfalls bei einem angelegten Stromfluss lässt sich die Leitfähigkeit unabhängig vom Kontaktwiderstand bestimmen.^[6,51]

Die theoretische Leitfähigkeit basierend auf der Mobilität der Ladungsträger kann mittels Wechselstromtechniken wie TRTS (*Time-Resolved Tetrahertz Spectroscopy*) oder FP-TRMC (*Flash Photolysis Time-Resolved Microwave Conductivity*) bestimmt werden. Da diese Messungen ohne elektrischen Kontakt zur Probe erfolgen, spielen Kontaktwiderstände keine Rolle.^[96,97]

Die Vielfalt an untersuchten MOFs in der Literatur ist sehr groß, weshalb im Folgenden nur auf wenige Beispiele eingegangen werden soll. Eine besonders hohe Leitfähigkeit von $13 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ lässt sich für Pulverpellets von $[\text{Cu}_3(\text{HIB})_2]_n$ beobachten.^[51] Berechnungen der Bandstruktur des MOFs mittels DFT-Berechnungen zeigen einen metallischen Charakter für bestimmte kristallographische Richtungen, der mit der hohen Leitfähigkeit korreliert. Der Einfluss der Korngrenzen zeigt sich hier deutlich, da die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur, anders als für metallisches Leiten zu erwarten, linear zunimmt. Diese Temperaturabhängigkeit wird dem Hopping Mechanismus des Ladungstransportes über die Korngrenzen zugeordnet.^[98]

Neben Untersuchungen der intrinsischen Leitfähigkeit von MOFs wird auch die Anpassung dieser durch Einlagerung aktiv zum Ladungstransport beitragender Moleküle in die Poren untersucht. Wie durch Messungen mittels einer Quecksilbertropfenelektrode gezeigt werden konnte, steigt die Leitfähigkeit von HKUST-1 durch Einlagerung von TCNQ um das vier- bis fünffache an. Als ursächlich hierfür wird ein Hopping Mechanismus auf Basis der Marcus Theorie vorgeschlagen.^[99,100]

Für konjugierte (Koordinations)-Polymerketten wird auch der sogenannte β -Faktor diskutiert. Dieser zeigt die Abhängigkeit des gemessenen Stroms von der Moleküllänge beziehungsweise Schichtdicke, also dem Abstand zwischen den beiden Elektroden. Dazu erfolgt eine Auftragung von $\ln I$ gegen die Höhe h bei einer festgelegten Spannung.^[109,118,133] Für Werte von $\beta \gg 1$ kann ein Tunnelmechanismus als dominierender Ladungstransportmechanismus angenommen werden. Der Ladungstransport ist stark vom Abstand zwischen den Elektroden abhängig. Für Werte von $\beta \ll 1$ werden aufgrund der geringen Abhängigkeit des Stroms vom Abstand zwischen den Elektroden vor allem Störstellen basierte Leitfähigkeitsmechanismen wie das Hopping diskutiert.^[100,134]

Neben der bereits von Handa et al. beschriebenen Leitfähigkeit von rhodiumhaltigen Koordinationspolymeren sind Leitfähigkeitsmessungen auch an Rhodium-*Paddle-Wheel*-Koordinationspolymeren mit Halogeniden als Linker durchgeführt worden. Die Leitfähigkeit von Pulverpresslingen liegt sowohl für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4\text{Cl}]_n \cdot 7 \text{ nH}_2\text{O}$, $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4\text{Br}]_n$ als auch $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4\text{I}]_n$ bei $2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Es sind jedoch keine weiteren Untersuchungen hinsichtlich des Leitfähigkeitsmechanismus durchgeführt worden.^[42,43]

2.3 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie ist eine von Binnig et al. in Zusammenarbeit mit IBM entwickelte vielseitige Methode zur Charakterisierung von Oberflächen und gleichzeitig eine Weiterentwicklung/Ergänzung zur Rastertunnelmikroskopie (*Scanning Tunneling Microscopy* - STM).^[101,102] Die Funktionsweise ist allgemein bekannt und bereits Thema vieler Fachbücher, weshalb im Folgenden vor allem kurz auf Vor- und Nachteile dieser Messmethode eingegangen wird.^[103–106]

Da die Charakterisierung mittels C-AFM weitaus seltener als reine topographische Messungen ist und auch spezielle Anforderungen an die zu wählenden Cantilever und Messparameter stellt, wird in Abschnitt 2.3.2 auf die Funktionsweise näher eingegangen. In Abschnitt 2.3.3 folgt ein Überblick über die aktuellen in der Literatur beschriebenen C-AFM-Messungen, die zur Auswertung der eigenen Messungen vergleichend herangezogen werden können und die in Abschnitt 2.2.3 diskutierte Literatur ergänzen.

2.3.1 Topographische Messmodi, Vorteile- und Nachteile

Vor- und Nachteile der Rasterkraftmikroskopie lassen sich vor allem im Vergleich mit der ebenfalls zur Bestimmung der Topographie geeigneten Methode der Rasterelektronenmikroskopie (REM) zusammengefasst herausarbeiten. Einer der größten Vorteile der Rasterkraftmikroskopie liegt in der sehr einfachen Probenpräparation. Die maximalen Abmessungen der zu untersuchenden Proben unterscheiden sich je nach Hersteller und Modell, sind aber im Allgemeinen auf eine Höhe von etwa 1,5 cm bis 4 cm begrenzt. Die Bildgröße ist bei AFM-Messungen auf den Verfahrweg der Piezokristalle in x- und y-Richtung limitiert (meist im Bereich von 10 μm bis 300 μm). Zusätzlich werden besondere Anforderungen an die Oberflächenrauigkeit der Probe gestellt, da der Verfahrweg der Piezokristalle in z-Richtung größtenteils 7 μm bis 20 μm beträgt. REM-Systeme weisen hier aufgrund des Abrasterns mit einem Elektronenstrahl meist einen deutlich größeren Messbereich auf.

Da sowohl bei Raumtemperatur als auch bei Umgebungsdruck gemessen werden kann, entfällt im Gegensatz zu REM-Messungen eine Präparation, die eine Stabilität der Probe im Vakuum gewährleisten muss. Des Weiteren werden für AFM-Messungen keine Ansprüche an die Probenleitfähigkeit gestellt. Nicht oder nur schlecht leitfähige Proben müssen in Vorbereitung auf REM-Messungen dagegen mit einer leitfähigen Schicht (Gold oder Kohlenstoff) bedampft werden. Dadurch können Proben für weitere Charakterisierungen unbrauchbar werden. Hierbei ergibt sich auch ein weiteres mögliches Problem der Rasterelektronenmikroskopie. Durch das Abrastern der Probe mit einem energiereichen Elektronenstrahl kann es je nach Zusammensetzung der Probe zu einer Veränderung oder zum Zersetzen dieser kommen. AFM-Messungen dagegen sind bei einer geeigneten Wahl der Messparameter zerstörungsfrei. Nachfolgende Charakterisierungen werden nicht beeinflusst.

Beide Charakterisierungsmethoden können je nach Modell Auflösungen im Bereich von 1 nm bis 10 nm erreichen. Rasterkraftmikroskope sind darüber hinaus in der Lage Auflösungen von 0,1 nm in z-Richtung zu erreichen. Im Ultrahochvakuum und bei einer geeigneten Probenpräparation kann auch eine atomare Auflösung erreicht werden. Gleichzeitig ist eine

einfache Kalibrierung möglich, sodass Rasterkraftmikroskope in der Lage sind, Bilder mit Höhenangaben aufzunehmen.

Ein zu beachtender Nachteil bei AFM-Messungen ist, dass die als Sonden verwendeten Spitzen Verbrauchsmaterialien sind, die sich je nach Probenoberfläche und Messparametern abnutzen können. Das kann zur Ausbildung von Messartefakten führen, welche zusätzlich zur Topographie im aufgenommenen Bild zu sehen sein können.

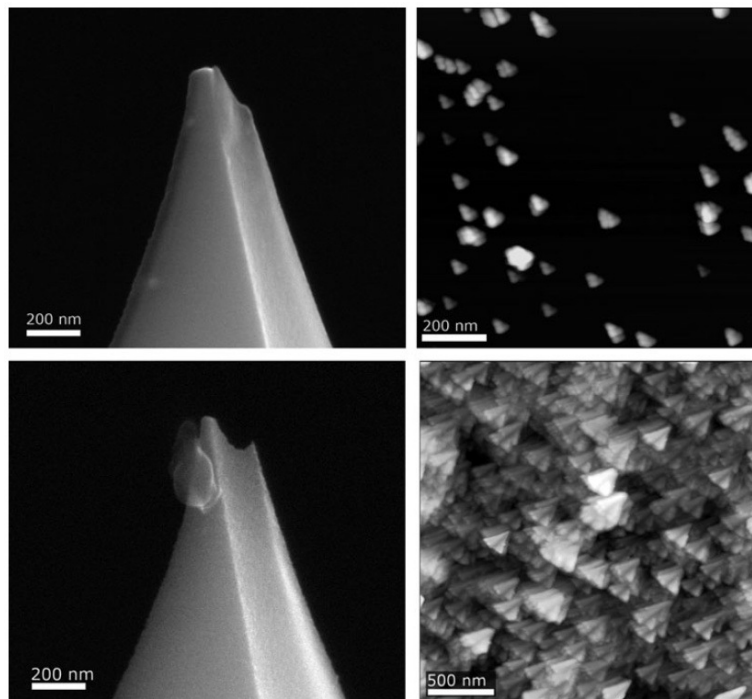


Abb. 2.9: Linke Seite: REM-Aufnahmen verschmutzter beziehungsweise defekter (abgebrochener) AFM-Spitzen. Rechte Seite: Bilder der zugehörigen AFM-Messungen (entnommen von Eaton et al.).^[105]

Abbildung 2.9 zeigt solche Artefakte am Beispiel einer verschmutzten beziehungsweise abgebrochenen AFM-Spitze, wobei es noch eine Vielzahl weiterer möglicher Artefakte gibt, die auftreten können. Ein guter Überblick über diese ist zum Beispiel bei Eaton et al. oder Klapetek et al. zu finden.^[104,105] Diese Artefakte können je nach erwarteter Oberflächenstruktur schwer zu erkennen sein und im schlimmsten Fall deshalb als reale Strukturen ausgewertet werden. Zum Erkennen solcher Artefakte kann auf sich wiederholende Strukturen mit der immer exakt gleichen Orientierung geachtet werden und bei Auffälligkeiten an einer bekannten Referenz Testmessungen durchgeführt werden. Zusätzlich ist zu beachten, dass Artefakte auch bei der nötigen Bearbeitung der Bilder entstehen können.

Eine in der Literatur zu findende Größe, mit der unterschiedliche Proben verglichen werden können, ist die mittlere quadratische Rauigkeit (Formelzeichen R_q , siehe Gleichung (2.8)).^[24,105,107] Sie ermöglicht vor allem den Vergleich sehr gleichmäßig strukturierter Oberflächen anhand einer definierten Größe. Die gesamte Datenmenge eines Bildes kann auf eine Zahl heruntergebrochen

werden.^[106]

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i^2} \quad (2.8)$$

Je nach untersuchter Topographie können neben der Rauigkeit zum Beispiel auch die Abmessungen einzelner Kristalle oder Kristallgrößenverteilungen ausgewertet und diskutiert werden.

2.3.2 Conductive-AFM

Der C-AFM-Messmodus der Rasterkraftmikroskopie erlaubt neben der Aufnahme der Topographie einer Oberfläche ebenfalls das Messen eines Stromflusses zwischen Cantilever und Probe. Es wird die gleiche Instrumentation wie zur Bestimmung der Topographie mittels des Kontaktmodus verwendet. Dementsprechend kann die Leitfähigkeit beziehungsweise der Stromfluss parallel, das heißt im selben Abrasterdurchgang zur Topographie gemessen werden. In Ergänzung zum klassischen Kontaktmodusaufbau erfolgt eine elektrische Isolation zwischen Cantileverhalter und dem übrigen Aufbau. Cantileverhalter, Cantilever und Spitze müssen im Gegensatz zu reinen Topographiemessungen entweder selbst aus einem leitfähigen Material (zum Beispiel einer Platin-Iridium-Legierung) bestehen, oder mit einem leitfähigen Material beschichtet sein (zum Beispiel leitfähigem Diamant – CDT-NCHR Cantilever oder Platin – 25Pt300B Cantilever). Der Cantileverhalter wird mittels geeigneter Leitungen mit einem Stromverstärker verbunden, welcher in der Lage ist die aufgrund der Kontaktfläche häufig kleinen Ströme zu messen. Die für die Messung gewünschte Spannung wird zwischen der Probe und der AFM-Spitze angelegt. Zusätzlich zur Aufnahme von Bildern lassen sich mittels C-AFM auch spektroskopische Messungen, zum Beispiel das Aufzeichnen von Strom-Spannungs-Kurven, durchführen.

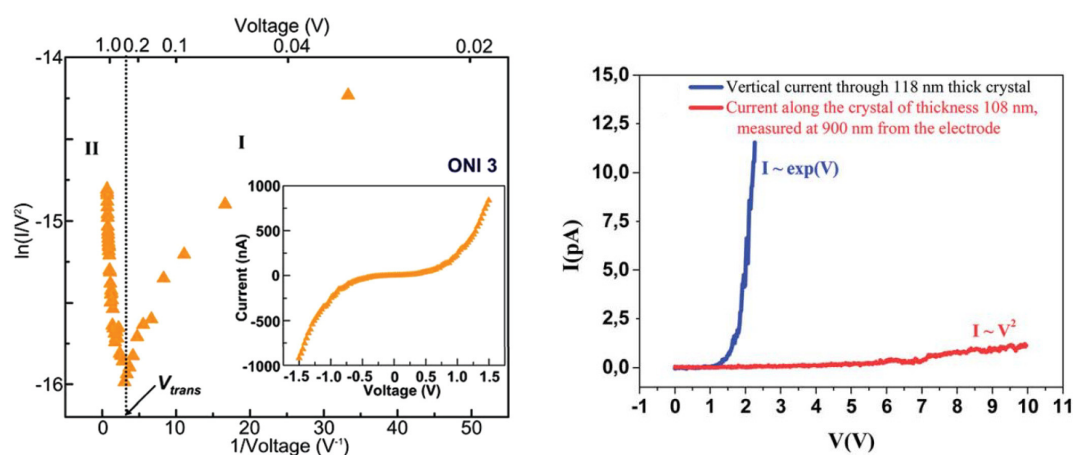
Im Allgemeinen können ebenfalls die in Abschnitt 2.3.1 kurz angedeuteten Artefakte auftreten. Problematisch bei C-AFM-Messungen ist jedoch, dass die Spitze im Falle einer leitfähigen Beschichtung, besonders bei Metallbeschichtungen, sehr anfällig ist, da die dünne Beschichtung bei starker Wechselwirkung mit der Oberfläche abgerieben oder beschädigt werden kann. Dadurch können nicht nur Artefakte im Topographiebild auftreten, sondern auch bei Leitfähigkeitsmessungen bis hin zur völligen Zerstörung der Beschichtung und damit der elektrischen Isolation. Zusätzlich muss verhindert werden, dass Messartefakte aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen durch die angelegte Spannung auftreten.^[108]

Um die Abnutzung der Spitze zu verringern ist es möglich statt des klassischen Scanmodus, bei welchem die Spitze mit konstanter Anpresskraft über die Oberfläche rastert und auch starke laterale Kräfte auftreten können, einen Modus zu verwenden, bei welchem die Spitze nur aufgrund vertikaler Bewegung mit der Probe wechselwirkt. Dabei wird für jeden Messpunkt eine Kraft-Abstands-Kurve aufgenommen, an der eingestellten Zielkraft kurz verweilt und der Strom gemessen. Bei Geräten von Park Systems nennt sich dieser Modus PinpointTM-Modus.

Im folgenden Abschnitt wird die Umsetzung solcher C-AFM-Messungen an Beispielen, teilweise auch Koordinationspolymeren, gezeigt.

2.3.3 AFM und leitfähige Koordinationspolymere auf Oberflächen

Da Koordinationspolymere nur in wenigen Fällen mittels C-AFM untersucht worden sind, werden zu Beginn dieses Abschnitts auch allgemein organische Verbindungen betrachtet, welche hinsichtlich ihrer Leitfähigkeit untersucht worden sind. Häufig steht bei kurzkettingen Molekülen, die auch SAMs bilden können, der Übergang von direkten Tunnelmechanismen zum Fowler-Nordheim-Tunneln bei hohen Feldstärken im Fokus der Forschung. Für π -konjugierte Moleküle kann dabei eine von der Länge des Moleküls abhängige Übergangsspannung beschrieben werden. Oberhalb dieser Spannung liegen die Messpunkte bei einer Auftragung nach Gleichung (2.3) linear mit einem negativen Anstieg vor (zum Beispiel Bereich II in Abbildung 2.10a). Der Übergang zwischen den Leitfähigkeitsmechanismen lässt sich auch optisch in Abbildung 2.10a zwischen den Bereichen I und II sehr gut erkennen.^[95,109–113]



- (a) Übergang zwischen direkten und Fowler-Nordheim-Tunneln (entnommen von Choi et al.).^[110]
- (b) Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Messrichtung eines Kristalls (entnommen von Hourani et al.).^[95]

Abb. 2.10: Visualisierung verschiedener Ergebnisse von C-AFM-Untersuchungen in der Literatur.

Gleichzeitig ist in der Literatur gut gezeigt, dass der zu messende Stromfluss sehr stark von der Orientierung des Kristalls und damit der Moleküle innerhalb des Kristalls abhängen kann. Bei dem in Abbildung 2.10b untersuchten Kristall sind in vertikaler Richtung konjugierte Ketten vorhanden, die eine deutlich größere Leitfähigkeit aufweisen als durch das π - π -Stacking verbundene Ketten in horizontaler Richtung.^[95] Die Anisotropie der Leitfähigkeit ist für ein- und zweidimensionale (Koordinations-) Polymere häufig zu beobachten.^[26,55]

Für größere Moleküle, wie zum Beispiel leitfähige DNA, werden statt Elektroden-limitierten Leitfähigkeitsmechanismen häufig Hopping Modelle diskutiert, mit deren Hilfe die Abstände der Hopping-Positionen bestimmt werden können.^[114,115] Mit den in der Arbeit vorgestellten eigenen Messungen lässt sich vom Aufbau der Messungen und der Morphologie der untersuchten Kristalle vor allem die in Abbildung 2.11 dargestellten Untersuchungen von Kapadia et al. vergleichen. Die Leitfähigkeit der Kristalle ist abhängig von der Wahl der zweiten Kristallisationskomponente, die wiederum hinsichtlich ihrer Konjugation variiert worden ist. Ist die Konjugation wie bei 4,4'-Bis(pyridyl)ethylen unterbrochen, so kann keine Leitfähigkeit gemessen werden.

Generell ist auffällig, dass es nur eine geringe Menge an Veröffentlichungen gibt, die sich mit

einem Strommapping beschäftigen.^[95,116] Das liegt unter anderem daran, dass ein solches *Mapping* meist mit einem höheren Rauschen der Messwerte verbunden ist. Bei der Aufnahme von Strom-Spannungskurven kann durch wiederholte Messungen dagegen das Rauschen vermindert und die Werte können gemittelt werden. Außerdem lassen sich Rückschlüsse auf auftretende Leitfähigkeitsmechanismen, ein Schwerpunkt bei der Untersuchung (metall-) organischer Moleküle, anhand dieser Kurven treffen.

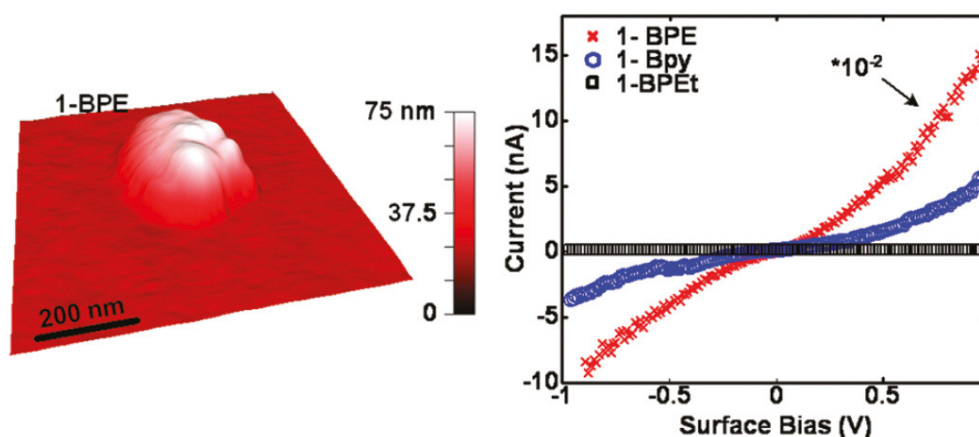


Abb. 2.11: Darstellung eines repräsentativen untersuchten Kristalls und charakteristische i-V-Kurven (entnommen von Kapadia et al.).^[117]

Bis jetzt sind nur zwei Koordinationspolymere mittels C-AFM untersucht. Zum einen $[\text{Pt}_2(\text{S}_2\text{CCH}_3)_4\text{I}]_n$, welches eine Platin-*Paddle-Wheel*-Struktur enthält und zum anderen ein aus Eisen(II)-bis(terpyridin) bestehendes System.^[26,118] Für dieses wird das Auftreten eines Hopping Mechanismus diskutiert, wobei bei einer höheren Spannung ein Übergang in SCLC zu beobachten ist. Untersuchungen des *Paddle-Wheel*-Koordinationspolymers zeigen eine gute Leitfähigkeit von rund $0,1 \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ und eine Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Länge der untersuchten Kette. Diese wird auf Defekte zurückgeführt, welche bei einer höheren Kettenlänge auftreten können. Erste temperaturabhängige Messungen zeigen ein Verringern der Leitfähigkeit im Bereich von 20°C bis 70°C . Diese Beobachtung wird auf strukturelle Defekte zurückgeführt.^[26]

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass es in der Literatur verschiedene Ansätze gibt Leitfähigkeiten mittels AFM zu untersuchen. Im Vergleich mit der Menge an Informationen zu Koordinationspolymeren allgemein, aber auch zur Leitfähigkeit in Koordinationspolymeren, ist die Zahl an Veröffentlichungen gering.

3 Experimentelles

3.1 Synthese von Koordinationspolymerpulvern

Alle zur Synthese der Koordinationspolymere verwendeten Ausgangsstoffe waren käuflich erwerbbar (siehe Anhang Tabelle A.1). Eine Ausnahme bildeten dabei die äquatorial substituierten *Paddle-Wheel*-Verbindungen $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$, welche im Rahmen der Bachelorarbeit von Sophie Gersdorf hergestellt wurden.^[119]

Zu Beginn wurde versucht die Synthese von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ in einer Soxhletapparatur durchzuführen, da bei Doyle et al. so eine isomerenreine Herstellung beschrieben wird und aufwändige Reinigungsmaßnahmen entfallen würden.^[52] Trotz langer Reaktionsführung war es nicht möglich das Produkt zu gewinnen.

Deshalb wurde im Folgenden die Synthese nach Ahsan et al. angewandt.^[54] Bei dieser erfolgte die Reaktion in einer Schmelze. 50 mg $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ ($1,1 \cdot 10^{-4}$ mol) wurden abgewogen und in einen 50 mL Schlenkkolben gegeben. Nach der Zugabe von circa 5 g Acetamid (0,08 mol), etwa einem 700-fachen Überschuss, wurde der Kolben verschlossen, evakuiert und im Ölbad auf 95 °C aufgeheizt. Die entstehende blaue Schmelze wurde mehrere Tage gerührt, wobei für eine bessere Wärmeverteilung und zum Verhindern des Resublimierens des Acetamids an Kolbenwandung und Stopfen, der Kolben und das Ölbad mit einer isolierenden Schicht abgedeckt wurden. Die Reaktionszeit betrug zehn Tage. Während dieser Zeit wurde der Kolben fünf mal geöffnet, um Acetamid mittels Sublimation zu entfernen und neues Acetamid zuzugeben. Zusätzlich wurde bei jedem Öffnen des Kolbens eine Probe der Reaktionsmischung genommen und mittels Dünnschichtchromatographie (DC) untersucht. Die Durchführung der DC-Messungen ist in Abschnitt 3.6 beschrieben. Mit fortschreitender Reaktionszeit veränderte sich die Farbe der Schmelze von blau zu violett. Nach Ende der Reaktion und Entfernen des überschüssigen Acetamids mittels Sublimation wurden 65,7 mg (132 % Ausbeute) eines viskosen Produkts erhalten, welches eine Mischung verschiedener Isomere war und nicht abtrennbares Acetamid enthielt. Um eine größere Produktmenge für ein effektiveres Aufreinigen zu erhalten, wurde die Reaktion mit doppeltem Ansatz und einer den Ergebnissen der DC angepassten Reaktionszeit von fünf Tagen wiederholt.

Die Produkte beider Ansätze wurden vereinigt und im Gegensatz zur Trennung mittels Hochleistungsflüssigchromatographie (*High Performance Liquid Chromatography* - HPLC) bei Ahsan et al. säulenchromatographisch getrennt.^[54] Zur Vorbereitung der Trennung wurden die vereinigten Ansätze in 10 mL Methanol (technisch) gelöst und an mit Nitrilgruppen funktionalisiertem Kieselgel (Polygoprep 60 - 30 CN, Machery-Nagel) adsorbiert. Dieses preadsorbierte Kieselgel wurde anschließend auf die mit dem gleichen Kieselgel präparierte chromatographische Säule gegeben und mit Methanol (technisch) als mobiler Phase eluiert. Die Trennung in

der Säule, die auch durch einen Farbwechsel beobachtbar war, wurde mittels DC verfolgt. Das in den Produktfraktionen enthaltene Lösungsmittel wurde unter Vakuum entfernt. Es wurden 30,5 mg violetteres $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ mit (20 % Ausbeute in Bezug auf die eingesetzte Stoffmenge $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$) und 15 mg dunkelblaues $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3]$ (9,8 % Ausbeute) erhalten.

Die Synthese der Koordinationspolymere bestehend aus *Paddle-Wheel*-Struktur und Linker wird im Folgendem anhand des Beispiels $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschrieben. Die anderen in Tabelle 3.1 dargestellten Verbindungen wurden nach dem gleichen Prinzip unter Verwendung anderer Lösungsmittel und teils abweichenden Einwaagen synthetisiert.

Tab. 3.1: Übersicht über die synthetisierten Koordinationspolymerpulver in Hinblick auf verwendete Lösungsmittel.

Verbindung	Lösungsmittel <i>Paddle-Wheel</i>	Lösungsmittel Linker	Waschlösung	Produktfarbe (Pulver)
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	Ethanol	Ethanol	Ethanol	rot-braun
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$	Ethanol	Ethanol	Ethanol	gelb-braun
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$	Ethanol	Ethanol	Ethanol	lila
$[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$	Methanol	Methanol	Methanol	violett
$[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	Ethanol	Ethanol	Ethanol	türkis

50 mg $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ ($1,1 \cdot 10^{-4}$ mol) und 9,1 mg Pyrazin ($1,1 \cdot 10^{-4}$ mol) wurden in jeweils 50 mL Ethanol gelöst. Anschließend wurden die Lösungen unter Rühren vereinigt und mindestens eine Stunde bei Umgebungstemperatur gerührt. Bei Zugabe der farblosen Pyrazinlösung entfärbte sich die grün-blaue $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ -Lösung, wobei nach und nach ein sehr fein verteilter brauner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde über Nacht absetzen gelassen, die überstehende Lösung abdekantiert und der Niederschlag in Ethanol suspendiert und zentrifugiert. Um eventuelle Rückstände der Ausgangsstoffe zu entfernen wurde der letzte Schritt mehrfach wiederholt. Die Trocknung des Pulvers erfolgte unter Vakuum.

3.2 Versuch der Einkristallsynthese von Koordinationspolymeren

Zusätzlich zur Synthese der Koordinationspolymere als Pulver wurde auch versucht diese in Form ausreichend großer Einkristalle (Kantenlänge 200 μm bis 300 μm) zu synthetisieren, welche zur Durchführung von EKSA genutzt werden können. Dazu wurden verschiedene Methoden angewandt und Kristalle unter dem Lichtmikroskop des Park Systems NX10 AFM auf ihre Größe und Qualität untersucht. Aufgrund der schlechten Löslichkeit der Koordinationspolymere gelang weder ein Züchten von Einkristallen aus der Reaktionslösung nach Fällung des Koordinationspolymers, wie in der Literatur beschrieben, noch das Gewinnen größerer Kristalle durch Umkristallisieren in Ethanol oder Acetonitril.^[41,120] Zusätzlich wurde versucht unter solvothermalen Bedingungen (Ethanol, 150 °C, 6h) wie bei der Synthese von MOFs zu arbeiten, wobei sich auch hier nur ein feines Pulver bildete. Der Einsatz von Pyridin als an der axialen Position koordinierendem Modulator sorgte für keine erkennbare Verlangsamung

der Reaktion und keine Bildung von größeren Kristallen.

Da Einkristalle jedoch einen großen Beitrag zur Aufklärung der Struktur der Koordinationspolymere liefern können, wurden weitere Versuche durchgeführt. In Abbildung 3.1 sind schematisch verschiedene Synthesansätze dargestellt. Um eine möglichst langsame Diffusion zu erreichen wurde in Abbildung 3.1a ein mit perforiertem Deckel versehenes Glasgefäß in ein etwas größeres Glasgefäß eingebracht. Statt die Gefäße mit bereits fertiger Lösung zu füllen wurden die *Paddle-Wheel*-Verbindung und der Linker jeweils entsprechend vorgelegt und mit Ethanol überschichtet. Nach circa einer Woche bildeten sich erste feine Kristalle an der entsprechenden Grenzfläche, die jedoch nicht weiter wuchsen. Stattdessen wurde die Anzahl an feinen Kristallen bis zum Reaktionsende größer.

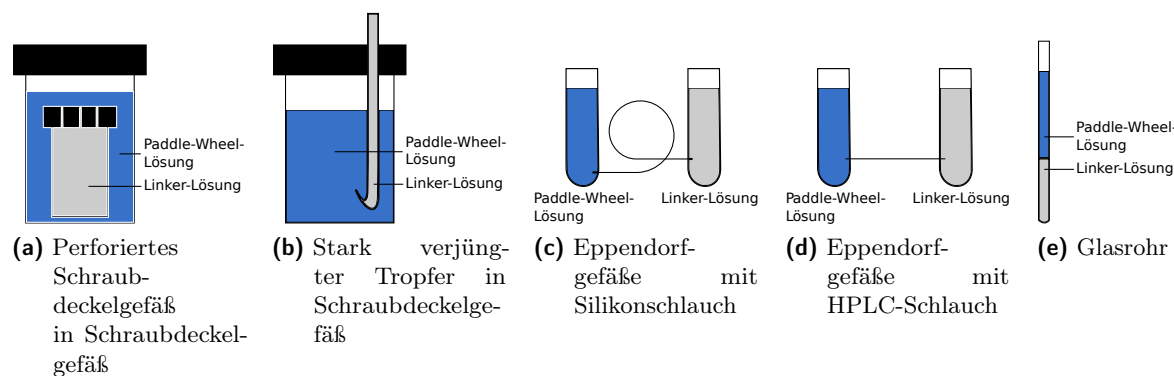


Abb. 3.1: Schematische Skizzen verschiedener Versuchsaufbauten zur Synthese von Einkristallen.

Für den in Abbildung 3.1b dargestellten Aufbau wurde das dünne Ende einer gläsernen Pasteurpipette über dem Brenner ziehend verschmolzen. Die Spitze des entstandenen sehr feinen nach oben gebogenen Endes wurde vorsichtig abgebrochen, sodass eine sehr kleine Öffnung, einer Kapillare ähnlich, entstand. Die Pipette und das Becherglas wurden mit den entsprechenden Lösungen gefüllt. Trotz der beobachteten langsamen Diffusion über den Zeitraum mehrerer Tage kam es auch hier nur zur Bildung eines feinen Pulvers.

Zusätzlich zu Versuchen in einem H-Rohr mit Fritte wurden daran angelehnte Aufbauten (siehe Abbildung 3.1c und 3.1d) getestet, die eine weitere Verringerung des Diffusionsdurchmessers bei gleichzeitig längerer Diffusionsstrecke erlaubten. Auch hier erfolgte nur das Ausfallen feiner Pulver.

Der Syntheseversuch an flüssig-flüssig Grenzflächen, zum Beispiel Ethanol/Hexan oder der Einsatz viskoser Lösungsmittel (Ethylenglykol, Benzylalkohol) bei kleinem Grenzflächenquerschnitt (Beispiel siehe Abbildung 3.1e) ermöglichte ebenfalls nur das Herstellen feiner Pulver.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Synthese von Einkristallen der Rhodiumkoordinationspolymere trotz verschiedener Ansätze, die unter anderem auch bei der Synthese der Kupferanaloge Anwendung finden, nicht möglich war.

3.3 Aufbau und Verwendung der Beschichtungsapparatur

Aus den in Abschnitt 2.1.4 dargestellten Gründen wurde sich für eine Beschichtung der Koordinationspolymere im LbL-Verfahren entschieden. Hierfür wurden Siliziumwafer in (100)-Orientierung mit einer Haftschiicht von circa 5 nm Titan und anschließend einer circa 100 nm dicken Goldschicht thermisch bedampft (Institut für Angewandte Physik, TU Freiberg). Ein zweiter Wafer wurde nach dem gleichen Prinzip hergestellt, wobei die Aufdampfgeschwindigkeit des Goldes verringert wurde um größere Goldfacetten zu erhalten. Vor der Benutzung wurde der Wafer von Hand in Stücke mit einer Größe von circa $0,7\text{ cm} \times 1,2\text{ cm}$ gebrochen. Die dabei mit der Pinzette berührte Kante wurde durch Einritzen markiert und nachfolgend zum Festklemmen des Waferstückes verwendet. Später wurden auch strukturierte goldbeschichtete Wafer, die Zahlen und Pfeile zur besseren Wiederauffindbarkeit der Messtellen enthielten, verwendet (Institut für Experimentelle Physik, TU Freiberg).

Vor der Abscheidung von Koordinationspolymeren auf der Goldoberfläche wurde diese mittels einer SAM funktionalisiert. Dafür wurden die Waferstücke zuerst für 30 min in absolutem Ethanol im Ultraschallbad gereinigt und anschließend mit frischem absolutem Ethanol abgespült und mittels eines Stickstoffstroms getrocknet. Danach wurden die Waferstücke für circa eine Minute in eine $5 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$ 4-Mercaptopyridinlösung eingelegt und anschließend erneut mit absolutem Ethanol abgespült und im Stickstoffstrom getrocknet. Die so vorbereiteten Waferstücke wurden zügig für Beschichtungen genutzt.

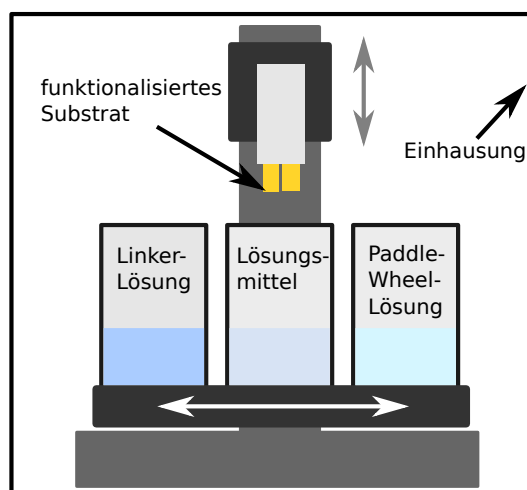


Abb. 3.2: Skizze des selbstgebauten *Dip-Coaters*.

Da ein Beschichten der Proben mittels der LbL-Methode von Hand sehr aufwändig und vergleichsweise schlecht zu reproduzieren ist, wurde ein *Dip-Coater* gebaut, der diese Nachteile nicht aufweisen sollte. Ein selbst gebauter *Dip-Coater* ermöglichte ein einfaches Anpassen der Software und der Hardware an die eigenen Bedürfnisse. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau des *Dip-Coaters*. Er bestand aus zwei unabhängig voneinander bewegbaren Achsen in vertikaler und horizontaler Richtung. Horizontal wurde die Plattform von einem Gleichstrommotor in Verbindung mit einer Zahnstange angetrieben. Die jeweiligen Positionen für *Paddle-Wheel*-, Linker- und Spüllösung wurden über mechanische Endschalter angefahren,

wodurch sich die Positionen der Bechergläser ergaben. In vertikaler Richtung wurde die Probenhalterung mittels eines Schrittmotors in Kombination mit einem Riemen angetrieben. Die obere Endposition war über einen mechanischen Endschalter definiert. An dieser Position wurde eine Schrittzahl von null definiert und der Schrittmotor kalibrierte sich automatisch bei Erreichen der Position. Ausgehend von der Schrittzahl ließen sich durch das Verwenden eines Schrittmotors unterschiedliche Eintauchtiefen per Software einstellen (ähnlich der Funktionsweise von 3D-Druckern).

Der Probenhalter klemmte den oberen Bereich der Waferstücke durch das Anziehen zweier Schrauben zwischen zwei Backen ein. Da der untere Teil der Halterung teilweise auch mit der Lösung in Kontakt kommen konnte, wurde die Halterung aus Polytetrafluoroethylen (PTFE) gefertigt. Um das Verdunsten der Lösungsmittel bei Beschichtungen mit eingeschaltetem Abzug zu verringern wurde der gesamte *Dip-Coater* mit einer Einhausung versehen, in der für eine möglichst mit Dampf gesättigte Atmosphäre das Lösungsmittel zusätzlich in Glasschalen eingebracht werden konnte.

Die meisten Parameter der durchzuführenden Beschichtung ließen sich über Taster und ein Display vor Beginn anpassen, wobei einige Eigenschaften auch direkt in der Software hinterlegt waren. Einstellbare Parameter waren die Eintauchzeiten in der *Paddle-Wheel*- und in der Linkerlösung, die Eintauchzeit in der Spüllösung und die Eintauchtiefe. Die Eintauchzeiten wurden je nach Verbindung leicht variiert (siehe Tabelle 3.2). In der Spüllösung wurde keine Eintauchzeit gehalten, sondern die Probe fünfmal nacheinander eingetaucht und wieder aus der Lösung bewegt. Um ein möglichst gründliches Spülen zu erreichen, wurde die Probe etwas tiefer in die Spüllösung als in die beiden anderen Lösungen getaucht. Zum Abschluss einer erfolgreichen Beschichtung fuhr der Probenhalter wieder in die vertikale Endposition. Nach einer kurzen Trocknungszeit konnte die Probe ausgebaut und anschließend weiter untersucht werden.

Tab. 3.2: Eintauchzeiten für die unterschiedlichen Verbindungen während des automatisierten *Dip-Coatings*.

Verbindung	Eintauchzeit <i>Paddle-Wheel</i> -Lösung	Eintauchzeit Linkerlösung
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	8 min	4 min
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$	20 min	10 min
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$	20 min	10 min
$[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$	20 min	10 min
$[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$	20 min	10 min
$[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	10 min	10 min

3.4 Einsatz der Rasterkraftmikroskopietechniken

Angepasst an den Fokus der Arbeit auf die Untersuchung von Koordinationspolymerschichten wurden die mittels *Dip-Coating* hergestellten Proben vor allem ausführlich mittels rasterkraftmikroskopischen Methoden untersucht. Standardmäßig wurden von jeder Beschichtung topographische Aufnahmen angefertigt. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich mittels C-AFM untersucht.

Das AFM NX10 (Park Systems) befand sich in einem akustisch gedämmten und schwingungsdämpfenden Gehäuse und war zusätzlich auf einem aktiv schwingungsgedämpften Tisch positioniert, um Rauschen in den Messungen zu minimieren.

3.4.1 Topographiemessungen

Vor der Untersuchung der beschichteten Waferstücke wurden diese mittels leitfähigem Kupferklebeband auf einem Metallteller mit einem Durchmesser von 1 cm befestigt, sodass der magnetische Probenhalter des AFMs genutzt werden konnte.

Das AFM wurde anschließend für die Messung vorbereitet, das heißt der Cantilever eingebaut und Laser und Spiegel ausgerichtet. Die topographischen Messungen wurden im intermittierenden Modus bei kleiner Schwingungsamplitude (*Non-Contact Mode* - NCM) durchgeführt. Dazu wurden Cantilever des Typs OPUS 160AC-NA (MikroMasch) ausgewählt, die sich mit ihrer Resonanzfrequenz von ≈ 270 kHz gut für NCM-Messungen eigneten. Vor Beginn der topographischen Messungen wurde die Probe im Gerät integrierten Auflichtmikroskop betrachtet und Stellen für die anschließenden Messungen ausgesucht. Die Positionierung des Cantilevers wurde dabei vereinfacht, da sich die Spitze am Ende des Cantilevers befindet und die Position im Mikroskop sichtbar war. Abbildung 3.3 zeigt einen Überblick über den Aufbau eines beschichteten Waferstücks. Ein reproduzierbar messbarer Bereich war im unteren eingetauchten Bereich mit Abstand zum Rand zu finden. Teilweise war auch die Untersuchung des Bereichs, an dem sich beim Beschichten der Meniskus befunden hatte und sich viel Material abgeschieden hatte, von Interesse.

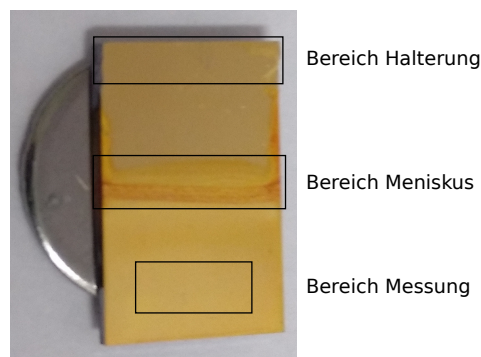


Abb. 3.3: Übersicht über den Aufbau eines für AFM-Messungen präparierten beschichteten Waferstücks.

Um einen Überblick über die Homogenität der Probe zu erhalten wurde jeweils zuerst ein vergleichsweise großer Bildausschnitt von $\geq 5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ aufgenommen und interessante Partien im Folgenden auch bei kleineren Bildausschnitten und entsprechend größeren Auflösun-

gen untersucht. Die Pixelanzahl betrug bei jeder topographischen Messung im NCM-Modus $512 \text{ Pixel} \times 512 \text{ Pixel}$. Parameter wie Scangeschwindigkeit, Schwingungsamplitude oder die Einstellung der Feedbackschleifen wurden für jede Messung individuell optimiert. Die Auswertung der Messdaten erfolgte mit der Software Gwyddion (siehe Anhang Tabelle A.3).^[121]

3.4.2 Leitfähigkeitsrasterkraftmikroskopie

Leitfähigkeitsmessungen an den beschichteten Proben wurden mittels des externen *variable gain, low noise current amplifier* (VECA, Park Systems) durchgeführt. Für die Messungen wurden speziell für C-AFM-Messung geeignete Cantilever verwendet, deren Siliziumträger kontaktiert und leitend mit dem Stromverstärker verbunden wurde. In Tabelle 3.3 sind die verwendeten Cantilever vergleichend dargestellt. Gute Ergebnisse aufgrund der Stabilität der Beschichtung wurden mit den mit leitfähigem Diamant beschichteten Spitzen erzielt. Der Vorteil der platinbeschichteten Spitzen lag im vergleichsweise kleinen Spitzenradius, der im Vergleich zu den diamantbeschichteten Spitzen eine bessere Auflösung ermöglichte.

Tab. 3.3: Verwendete leitfähige Cantilever für C-AFM-Messungen.

Cantilever	leitfähige Beschichtung	Federkonstante in $\frac{\text{N}}{\text{m}}$	Spitzenradius in nm	Bemerkung
OPUS 240AC-PP	Platin	2,0	<25	
CDT-NCHR	Diamant	72,0	100-200	Widerstand <10 k Ω
CDT-NCLR	Diamant	72,0	100-200	Widerstand <10 k Ω
PPP-CONTSCPt	Platin- Iridium	0,2	<25	
25Pt300B	Platin	18,0	<20	Vollmetall

Im Vorfeld der Messungen mussten die Proben zusätzlich für die Leitfähigkeitsmessungen präpariert werden. Für Messungen bei Raumtemperatur ohne Temperaturkontrolle wurde zwischen dem Magnethalter des AFMs (mit der Spannungsquelle verbunden) und dem metallischen Probeträger ein Widerstand eingebaut (siehe Abbildung 3.4a). Je nach untersuchtem Strommessbereich standen Aufbauten mit unterschiedlichen Widerständen zur Verfügung. Die Goldschicht wurde zusätzlich zum Kupferklebeband zwischen Waferstück und Probenteller mittels Silberleitpaste mit dem metallischen Probenträger verbunden, um eine sehr gute elektrische Verbindung zu erreichen. Die Messungen im C-AFM-Modus fanden im Gegensatz zur rein topographischen AFM-Messung im Kontaktmodus statt. Um ein unnötiges Abnutzen der leitfähigen Beschichtung zu vermeiden wurde statt des normalen Scannens über die Oberfläche der PinpointTM-Modus verwendet, dessen Parameter je nach Messung individuell angepasst wurden. In diesem Modus ließen sich auch Topographie und Stromfluss bei einer konstanten eingestellten Spannung gleichzeitig aufnehmen. Aufgrund der schlechten Leitfähigkeit der untersuchten Proben war es jedoch nur selten möglich die erhaltenen Strombilder sinnvoll auszuwerten.

Besser eignete sich hier die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien (I-U-Kurven), die einen zusätzlichen Aufschluss über auftretende Leitfähigkeitsmechanismen geben können. Diese wurden zwischen -10 V und 10 V mit einer Geschwindigkeit von $0,125 \frac{\text{V}}{\text{s}}$ und einer Auflösung

von 1024 Datenpunkten aufgenommen. Die von der Spitze ausgeübte Kraft während der Messung variierte je nach Cantilever, lag üblicherweise jedoch in einem Bereich von 80 nN bis 200 nN. Die Aufnahme der I-U-Kurven wurde mehrfach an der jeweils gleichen Stelle wiederholt, um die Reproduzierbarkeit der Daten zu prüfen und über mehrere Kurven mitteln zu können.

Die erhaltenen Messdaten wurden mittels eines Pythonskripts über einen Offset in y-Richtung so verschoben, dass die Kurven durch den Koordinatenursprung verlaufen (ergänzend zur groben Einstellung des Offsets am Stromverstärker). Gleichzeitig wurden die Daten dabei aus der TIFF-Messdatei in ein auswertbares ASCII-Datenformat exportiert.

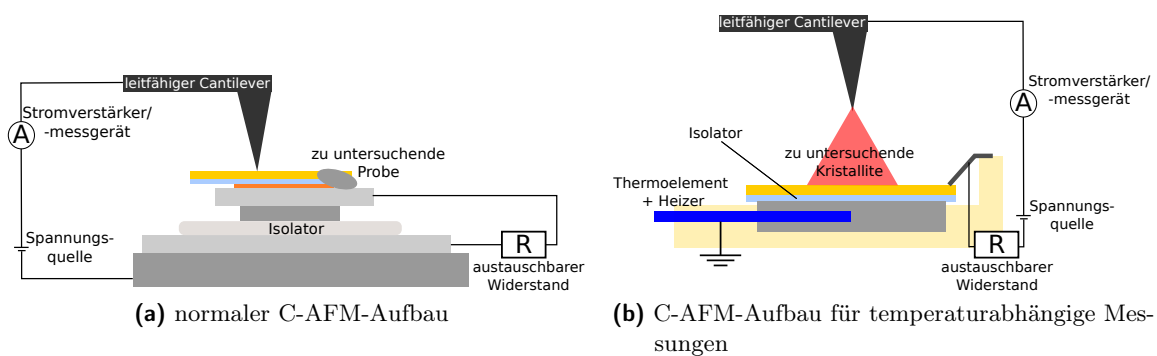


Abb. 3.4: Skizze der Versuchsaufbauten für Leitfähigkeitsmessungen.

Temperaturabhängige C-AFM-Messungen erforderten einen anderen experimentellen Aufbau als Messungen bei Raumtemperatur (siehe Abbildung 3.4b). Anstelle des magnetischen Probenhalters wurde eine Heizvorrichtung (*Temperature Control Stage 1*, Park Systems) bestehend aus Peltierelement und Thermoelement verbaut. Auf dieser konnte die zu untersuchende Probe mittels Klemmen befestigt werden, wobei Probe und Heizer über eine dünne Schicht PTFE-Band elektrisch voneinander isoliert wurden. Aufgrund des Einbaus des Heizers war die Probe elektrisch von der über den magnetischen Probenhalter angelegten Spannung isoliert, sodass die Klemmen, die auch die Probe fixierten, extern mit der Spannungsquelle verbunden wurden. Um eventuelle Störungen zu vermeiden, wurde das Gehäuse des Heizelements mit der Erdung verbunden. Die Regelung des Heizers erfolgte über das integrierte Thermoelement. Die Temperatur an der Waferoberfläche wurde über den Temperaturkoeffizienten eines auf einen Wafer strukturierten Goldwiderstandes bestimmt und somit eine Kalibrierfunktion zwischen eingestellter Temperatur und Temperatur an der Oberfläche erstellt (siehe Abbildung 3.5). Es ergibt sich folgende Kalibriergerade mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2 = 0,9988$:

$$\vartheta(\text{Oberfläche}) = 0,61\vartheta(\text{Controller}) + 6,57^\circ\text{C}. \quad (3.1)$$

Der Messablauf war im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur aufwändiger, da es mit jeder Temperaturänderung auch zu einem starken Drift von $2 \mu\text{m}/10\text{K}$ bis $4 \mu\text{m}/10\text{K}$ kam, der in der Topographie ersichtlich war. Am Anfang einer Messung wurde eine geeignete Stelle (ein geeigneter Kristall) ausgewählt und mehrere I-U-Messungen bei 20°C durchgeführt. Anschließend wurde die Temperatur um 10 K erhöht und gewartet, bis sich ein Gleichgewicht einstellte.

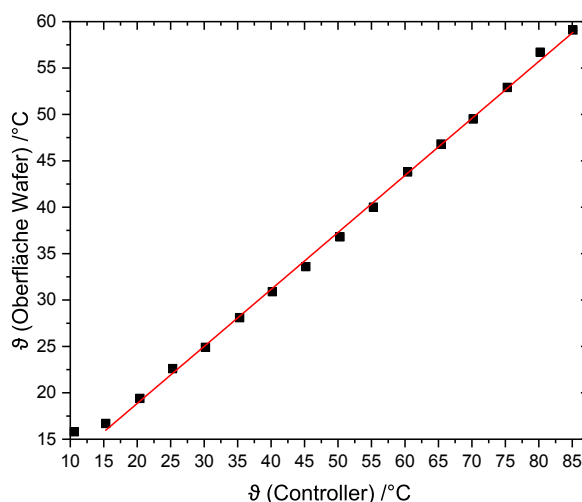


Abb. 3.5: Kalibriergerade zur Bestimmung der Oberflächentemperatur.

Nach Einstellen des Gleichgewichts konnte aufgrund des Drifts nicht mehr an der gleichen Stelle gemessen werden. Die ausgewählte Messstelle musste erst durch Aufnahme mehrerer Topographiebilder wieder gefunden werden. Dieser Ablauf musste für alle Temperaturänderungen eingehalten werden. Der Temperaturbereich der durchgeführten Untersuchungen lag zwischen 20 °C und maximal 90 °C. Als Referenz wurden bei jedem Leitfähigkeitsexperiment I-U-Kurven auf einem unbeschichteten Bereich der Oberfläche aufgenommen. Bei intakter Spitze und intakter leitfähiger Beschichtung war diese Kurve linear und der Kehrwert des Anstiegs entsprach dem eingebauten Widerstand.

3.5 Spektroskopische Methoden

Zusätzlich zu Untersuchungen mittels AFM erfolgte eine Charakterisierung (teilweise auch von Pulvern) mittels spektroskopischer Methoden, unter anderem XPS, UV-VIS-Spektroskopie (*Ultra Violet - Visible Spectroscopy*), Ramanspektroskopie und Photolumineszenzspektroskopie (PL-Spektroskopie).

XPS-Messungen wurden an einem Spektrometer (Specs) im Ultrahochvakuum mit einem Druck von $<10 \cdot 10^{-9}$ mbar durchgeführt (Andreas Lißner, Institut für Physikalische Chemie, TU Freiberg). Die Anregung erfolgte mit einer Röntgenröhre (XR50, Specs) mit Aluminiumanode und Monochromator (Focus 500, Specs). Die resultierende Anregungsenergie betrug 1486,71 eV. Die Trennung der emittierten Elektronen erfolgte im FAT-Modus (*Fixed Analyzer Transmission*) im Halbkugelanalysator (Phoibos 150, Specs). Das Linsensystem wurde im *Medium Area Modus* betrieben. Übersichtsspektren wurden mit einer Passenergie von 50 eV und einer Schrittweite von 0,5 eV aufgenommen, Detailspektren dagegen mit einer Passenergie von 15 eV und einer Schrittweite von 0,075 eV. Die Detektion erfolgte mittels 2D-CMOS-Sensor, dessen Pixel zu 25 Energiekanälen gebündelt wurden.

Aufgrund der teilweise schlechten Leitfähigkeit der Proben wurde für jede Messung eine Ladungskompensation (Floodgun FG 500, Specs) mit einer Energie von 3 eV und jeweils

angepasstem Elektronenstrom durchgeführt. Zusätzlich erfolgte eine Höhenoptimierung der Probe und ein Ausrichten des circa $3\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ großen Messspots auf den gewünschten Messbereich.

Die Auswertung der erhaltenen Spektren erfolgte mittels CasaXPS. Die Spektren der beschichteten Oberflächen wurden anhand des Goldsignals des Untergrunds auf 84 eV kalibriert.^[122]

Messungen von Ramanspektren wurden sowohl für Pulver, als auch an Beschichtungen durchgeführt (Christian Röder, Institut für Experimentelle Physik, TU Freiberg). Dabei kam ein Spektroskopieaufbau mit einem Nd:YAG-Laser als Anregungsquelle zum Einsatz. Dieser besitzt eine Anregungswellenlänge von 532 nm und eine Leistung von circa $28\text{ }\mu\text{W}$. Der Durchmesser des auf der Probe fokussierten Strahls beträgt circa $2\text{ }\mu\text{m}$. Die Detektion des gestreuten Lichts erfolgte in einer 180° -Rückstreuungsgeometrie unter Verwendung eines Gitters (600 gr/mm) und einer thermoelektrisch gekühlten CCD-Kamera. Die Integrationszeit betrug 100 s.

An den beschichteten Oberflächen wurden PL-Spektren aufgenommen (Jan Beyer, Institut für Experimentelle Physik, TU-Freiberg). Die Anregung erfolgte mit einem HeCd-Laser mit einer Anregungswellenlänge von 325 nm und einer Leistung von circa 8 mV. Der Messdurchmesser betrug circa $150\text{ }\mu\text{m}$. Die Detektion erfolgte mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten CCD-Kamera, vor die ein 500 mm Monochromator, ein Gitter (300 gr/mm) und ein 1 mm Spalt geschaltet war. Die Integrationszeit betrug 5 s.

3.6 Sonstige Untersuchungsmethoden

Die Verfolgung des Reaktionsverlaufs der Synthese von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ erfolgte mittels DC (Alugram SIL G/UV₂₅₄, Machery-Nagel). Als Eluent wurde eine Mischung Chloroform und Methanol (7:1, v/v) verwendet. Der Retentionsfaktor R_f (Verhältnis aus Laufstrecke der mobilen Phase und Laufstrecke des Analyten) der einzelnen Verbindungen wurde zur Beschreibung der Ergebnisse gewählt. In diesem Fall galt je polarer der Analyt, desto geringer der R_f -Wert. Als Referenz zum Vergleich mit den Ergebnissen der Reaktion wurde reines $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ verwendet. Zusätzlich wurden die auf der DC-Platte getrennten Produkte mittels Dünnschicht-Massenspektroskopie (TLC-MS, amaZon SL, Bruker) durch das Institut für Organische Chemie, TU Freiberg untersucht. Lösungsmittel für das Interface war eine 0,1% - ige Ameisensäurelösung in Methanol. Die Ionisation erfolgte durch Elektro-Spray-Ionisation im positiven Modus.

Die Charakterisierung der röntgendiffraktographischen Eigenschaften erfolgte sowohl anhand der Pulver als auch durch Untersuchung der beschichteten Oberflächen mittels D2 Phaser (Bruker) Diffraktometer. Aufgrund der geringen Probenmenge der Koordinationspolymerpulver wurden diese in einem Lösungsmittel (meist Ethanol) suspendiert und anschließend ein Tropfen dieser Suspension auf einen Siliziumprobenteller gegeben. Nach Verdampfen des Lösungsmittels konnte die Probe in das Gerät eingebaut und vermessen werden. Die Untersuchung von Pulverproben erfolgte standardmäßig in einem Messbereich von $5^\circ 2\theta$ bis $80^\circ 2\theta$ bei einer Schrittweite von $0,05^\circ 2\theta$ und einer Messzeit von 1 s pro Schritt. Die Vorbereitung der

beschichteten Oberflächen für XRD-Messungen wich von der für Pulver ab. Die Waferstücke wurden in einem eigens angefertigten Probenhalter vermessen, mithilfe dessen die Höhe der Probe durch Einlagen angepasst werden konnte. Diese Höhenanpassung verhinderte beziehungsweise verringerte Höhenunterschiede zwischen Probenoberfläche und Messebene und damit ein Verschieben der Reflexe. Da die Produktmenge auf der Oberfläche deutlich geringer als in einem Pulver ist, wurden auch die Messparameter angepasst. Die Schrittweite wurde auf $0,02^\circ 2\Theta$ verringert und gleichzeitig die Messzeit auf 3 s pro Messschritt erhöht. Da diese Änderungen eine unpraktische starke Erhöhung der Gesamtmesszeit bedeuten würden, wurde der Messbereich nach Auswertung der Pulverdiffraktogramme auf $5^\circ 2\Theta$ bis $45^\circ 2\Theta$ verringert.

Die thermische Stabilität wurde mittels TG-DSC-Messungen (Sensys TG-DTA, Setaram) untersucht (Bianca Störr, Institut für Physikalische Chemie, TU Freiberg). Die Analyse der gasförmigen Zersetzungsprodukte erfolgte mittels gekoppeltem IR-Spektrometer (Excalibur Series, Varian). Die Heizrate betrug $5 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ und es wurde von 20°C bis 650°C geheizt. Die Proben wurden sowohl unter reiner Argon-Atmosphäre, als auch in 20 % Sauerstoff in Argon untersucht.

In Ergänzung zu den im Fokus stehenden AFM-Messungen wurden ebenfalls REM-EDX-Untersuchungen (JSM 6400, Jeol) durchgeführt (Anja Obst, REM-Labor Institut für Geologie, TU Freiberg). Die beschichteten Waferstücke wurden dafür mittels leitfähigen Kohlenstoffpads auf die zugehörigen Probenhalter geklebt. Um einen guten elektrischen Kontakt mit der Goldoberfläche herzustellen und Aufladungseffekte zu vermeiden, wurde die Goldoberfläche zusätzlich mittels eines schmalen Streifens Kohlenstoffklebepad mit dem Probenhalter verbunden. Die Aufnahme von Bildern zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie erfolgte mit einer Beschleunigungsspannung von 3 kV. Für Messungen der Elementzusammensetzung der Oberfläche mittels EDX (Noran) wurde eine Beschleunigungsspannung von 15 kV angelegt.

An mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücken wurden außerdem Kontaktwinkelmessungen (DSA 100S, Krüss) durchgeführt. Es wurde im Verfahren mit liegendem Tropfen der Kontaktwinkel von Wasser ($2 \mu\text{L}$ Tropfen) in Umgebungsatmosphäre auf der beschichteten Oberfläche untersucht.

4 Diskussion der Ergebnisse

4.1 Acetathaltige Koordinationspolymere

Die Diskussion der Ergebnisse zu acetathaltigen Koordinationspolymeren ist im Folgenden nach den jeweiligen Rhodiumkoordinationspolymeren strukturiert, beginnend mit der am wenigsten komplexen Verbindung $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$. Einführend zu dem jeweiligen Koordinationspolymer wird jeweils kurz die Pulverform charakterisiert und anschließend das Beschichtungsverhalten, gebildete Morphologien auf der Oberfläche, Leitfähigkeiten und Weiteres untersucht. Neben der Charakterisierung der Schichten soll der Einfluss des axial koordinierten Linkers auf die Leitfähigkeit und das Kristallisationsverhalten am Beispiel von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ untersucht werden. Die Strukturformeln der Koordinationspolymere sind in Abbildung 4.1 dargestellt.

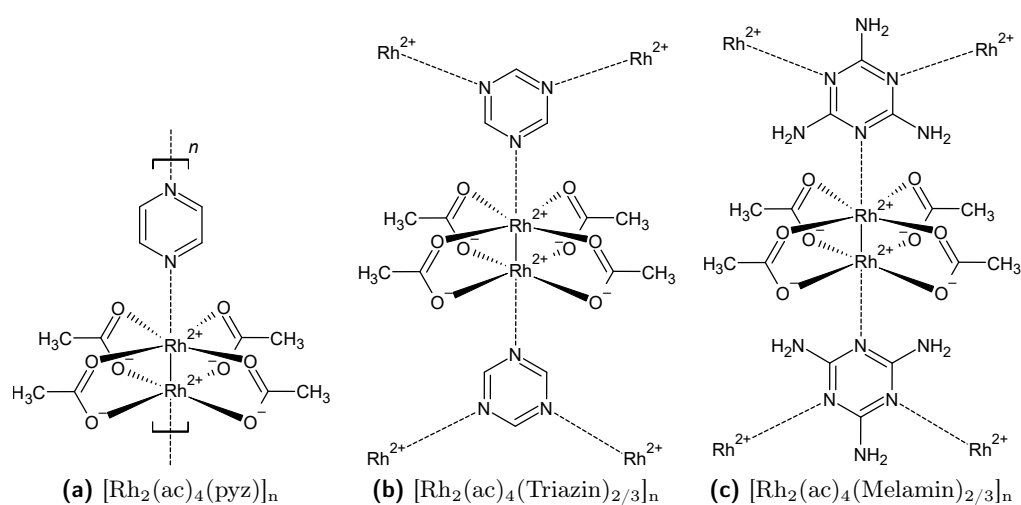


Abb. 4.1: Strukturformeln der acetathaltigen Koordinationspolymere.

4.1.1 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4\text{pyz}]_n$

Einen guten Einstieg in die Untersuchung von Rhodiumkoordinationspolymeren, die auf Oberflächen beschichtet sind, bietet das besonders einfach in Form einer Kette aufgebaute $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$, dessen analoge Verbindungen mit Benzencarboxylat und Pivalat als Liganden bereits in der Literatur beschrieben und untersucht sind.^[30,34]

Die röntgendiffraktographischen Untersuchungen am synthetisierten Pulver zeigen einen kristallinen Feststoff, der in Bezug auf die eingesetzten Ausgangsstoffe phasenrein ist (Abbildung 4.2). Die Reflexe der Ausgangsverbindungen $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ und Pyrazin sind nicht vorhanden. Auffallend ist, dass die Produktreflexe sowohl in ihrer Lage, als auch in ihrer Inten-

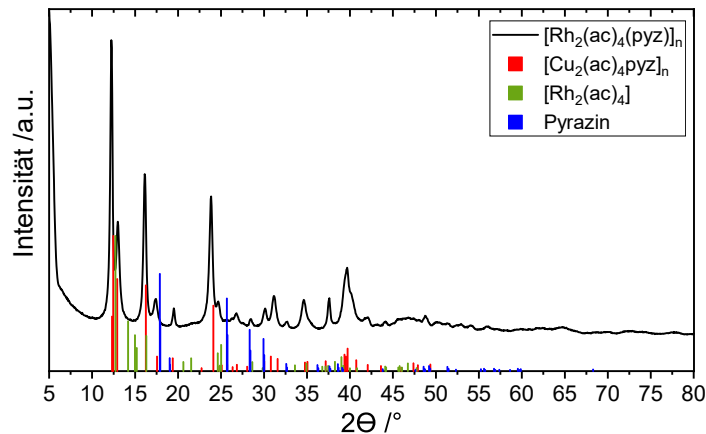


Abb. 4.2: Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe und des Kupferanalogons.^[41,47,123]

sität sehr gut mit denen des Kupferanalogons von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$, dem $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$, übereinstimmen.^[41] Aufgrund dessen kann vermutet werden, dass beide Verbindungen eine ähnliche Kristallstruktur haben. Wie in Abschnitt 3.2 dargestellt, ist es jedoch nicht möglich gewesen für eine Einkristallstrukturanalyse geeignete Kristalle zu züchten, obwohl in Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Synthesewege verschiedene Versuche durchgeführt worden sind. Da der strukturelle Unterschied zwischen $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ und $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ nur in abweichenden Metallatomen besteht, ist von $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ ausgehend eine Rietveldverfeinerung durchgeführt worden (Christian Schimpf, Institut für Werkstoffwissenschaften, TU Freiberg). Die dabei erhaltene Kristallstruktur ist in Abbildung 4.3 dargestellt.

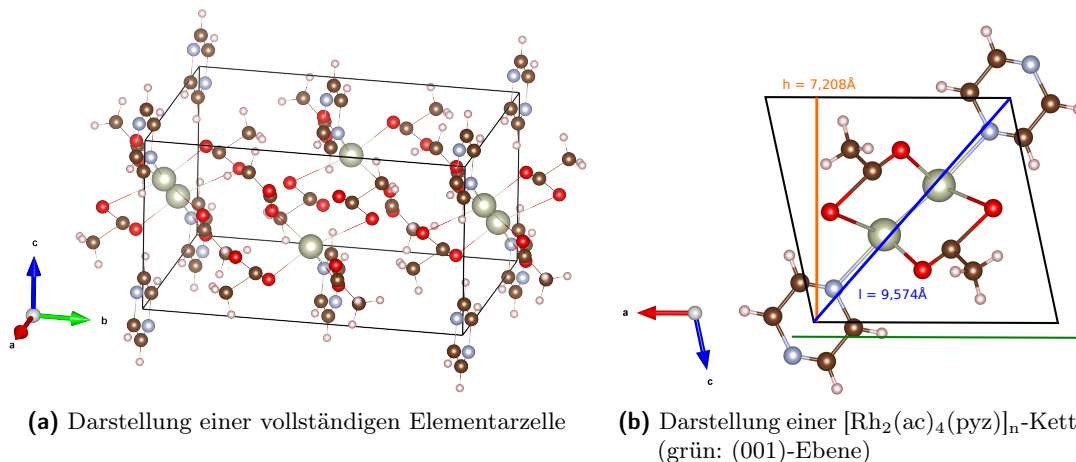


Abb. 4.3: Aus den XRD-Daten durch Rietveldverfeinerung berechnete Kristallstruktur von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ (schwarz: Elementarzelle, grau: Rhodium, rot: Sauerstoff, braun: Kohlenstoff, weiß: Wasserstoff).

$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ kristallisiert in einer monoklinen Zelle mit der Raumgruppe $C 2/m$. Die Gitterparameter sind $7,8593 \text{ \AA}$, $14,3698 \text{ \AA}$, $7,3783 \text{ \AA}$ (a, b, c) und $90,000^\circ$, $102,215^\circ$, $90,000^\circ$ (α , β , γ). Das Kupferanalogon $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ kristallisiert ebenfalls in einer Raumgruppe $C 2/m$ mit den Gitterparametern $7,9699 \text{ \AA}$, $14,1888 \text{ \AA}$, $7,3196 \text{ \AA}$ (a, b, c) und 90° , $101,339^\circ$, 90° (α , β , γ). Die Bindungslänge zwischen den Rhodiumatomen der *Paddle-Wheel*-Struktur beträgt $2,36 \text{ \AA}$ (statt $2,58 \text{ \AA}$ im Kupferanalogon) und entspricht damit den in Tabelle 2.1

gezeigten Erwartungen.

Die aufgrund der Koordination des Pyrazins an der freien axialen Koordinationsstelle zu erwartende Bildung von Ketten deckt sich mit den aufgrund der Kristallstruktur erhaltenen Ergebnissen. Die Ketten verlaufen jeweils mit der gleichen Orientierung und etwa parallel zueinander. Benachbarte Ketten sind um eine halbe Kettenlänge verschoben. Dadurch kommt es auch nur alle zwei Ketten zu einer Überlagerung der aromatischen Pyrazinmoleküle. Es tritt kein direktes π - π -Stacking auf.

In Abbildung 4.3b ist zur Verbesserung der Sichtbarkeit dieser Kettenstruktur ein einzelner Kettenstrang dargestellt. Es ist gut erkennbar, dass die Kette nicht exakt linear aufgebaut ist. Es treten Winkel von 175° (NRhRh) und 168° (RhNN) auf. Im Gegensatz dazu liegen die Winkel von $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ mit 177° (NCuCu) und 178° (CuNN) deutlich näher an einer ideal linearen Kette mit Winkeln von 180° . Die Länge eines Kettenglieds in $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ bestehend aus $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ und Pyrazin beträgt $9,574 \text{ \AA}$. Anhand der Daten der Rietveldverfeinerung lassen sich den Reflexen die entsprechenden Netzebenen zuordnen (siehe Abbildung 4.4), was vor allem bei der Diskussion der Diffraktogramme der beschichteten Oberflächen von Interesse ist, da bei auftretender Reflexauslöschung auf eine Vorzugsorientierung der Kristalle auf der Oberfläche geschlossen werden kann.

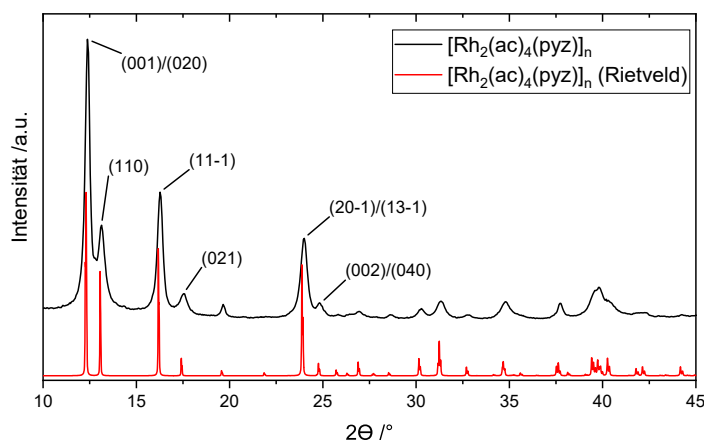


Abb. 4.4: Diffraktogramm von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ inklusive des nach der Rietveldverfeinerung erhaltenen theoretischen Diffraktogramms und der Zuordnung der wichtigsten Reflexe zu Netzebenen.

Die erhaltenen TG-DSC-Daten (Abbildung 4.5) ermöglichen es $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ weiter zu charakterisieren und auch die thermische Stabilität zu untersuchen. Diese ist vor allem für die Durchführung der nachfolgenden temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen von Bedeutung. Die Onset-Temperatur der Zersetzung beträgt in sauerstoffhaltiger Atmosphäre 292°C und in reiner Argonatmosphäre 309°C . Erste Masseverluste treten in beiden Fällen jedoch bereits oberhalb von 250°C auf. Die Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt exotherm und einstufig unter Freiwerden von Wasser, Essigsäure, Kohlenstoffdioxid und Kohlenstoffmonoxid. Der im Tiegel verbleibende Rückstand kann mittels XRD Rh_2O_3 zugeordnet werden, was für eine Zersetzung mit Sauerstoff zu erwarten ist (vergleiche Anhang Abbildung A.1a).

Die Zersetzung in reiner Argonatmosphäre weist eine Hauptstufe einer endothermen Reaktion auf, bei der der größte Masseverlust zu beobachten ist und auch die Intensitäten der IR-Banden

der Zersetzungsprodukte Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Essigsäure ihr Maximum besitzen. Bereits vor dieser Stufe gibt es einen schwer abzugrenzenden Bereich, in dem vor allem Kohlenstoffmonoxid, aber auch ein leichter Anstieg des IR-Signals der Essigsäure zu beobachten ist. Es scheint hier schon zu einer Abspaltung von äquatorial koordinierten Liganden zu kommen, die in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre in einem Schritt stattfindet. Der nach der Zersetzung in Argon im Tiegel verbleibende Rückstand kann mittels XRD-Messungen elementarem Rhodium zugeordnet werden (siehe Anhang Abbildung A.1b).

Für geplante temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen, die aufgrund des apparativen Aufbaus nur bis circa 100 °C durchgeführt werden können, lässt sich sagen, dass $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ in diesem Messbereich thermisch stabil ist.

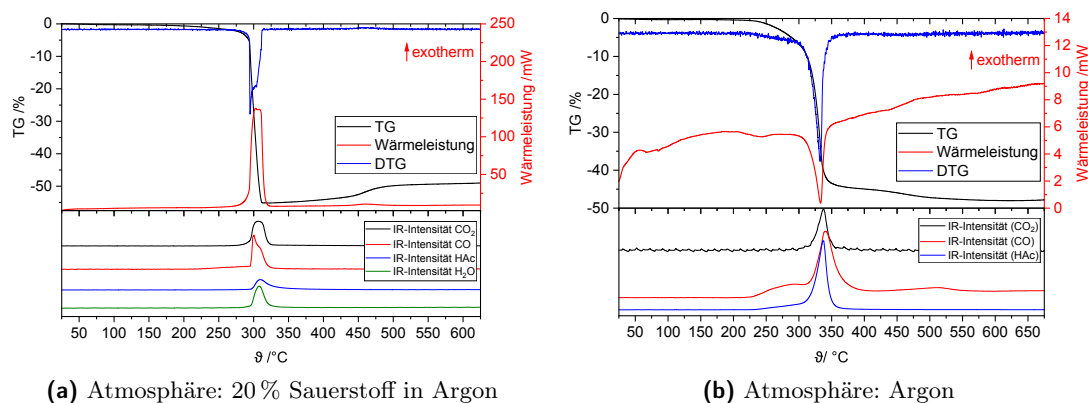


Abb. 4.5: Thermogravimetrische Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.

Zusätzlich zu den später gezeigten Leitfähigkeitsmessungen an Kristallen auf der Oberfläche ist die Beschichtung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$, wie eingangs erwähnt, ausführlich untersucht worden. Entsprechend des in Abschnitt 3.3 gezeigten Dip-Coating-Prozesses sind die Waferstücke in 1, 3, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 60, 80 und 100 Zyklen beschichtet worden.

Die beschichteten Waferstücke weisen im beschichteten Bereich eine mit bloßem Auge gut erkennbare Homogenität auf. Detailliertere Untersuchungen im Lichtmikroskop bestätigen diese Homogenität. In Abbildung 4.6 sind beispielhaft Aufnahmen für 1, 10, 40, 60, 80 und 100 Beschichtungszyklen dargestellt. Für einen Beschichtungszyklus ist noch keine Änderung im Vergleich zu einer unbeschichteten Oberfläche zu erkennen (hier nicht dargestellt). Die drei dunkleren Punkte stellen Unregelmäßigkeiten der Goldoberfläche dar. Eine sichtbare Änderung kann für 10 Zyklen beobachtet werden. Es haben sich viele kleine als dunkle Punkte zu erkennende Partikel gebildet, die jeweils noch gut sichtbar von einer unbeschichteten Goldfläche umgeben sind. Der Bedeckungsgrad ist gering und ein Großteil der Goldoberfläche ist noch zu sehen. Für 40 Beschichtungszyklen steigt die Anzahl der Partikel an und der Bedeckungsgrad nimmt weiter zu. Eine weitere Steigerung auf 60 Zyklen hat die Bildung deutlich größerer Partikel zur Folge und die Goldoberfläche ist nur noch vereinzelt zwischen den Partikeln erkennbar. Die Mikroskopaufnahmen für 80 und 100 Zyklen zeigen kaum noch Unterschiede und anhand der Bilder kann von einer vollständigen Bedeckung der Oberfläche ausgegangen werden.

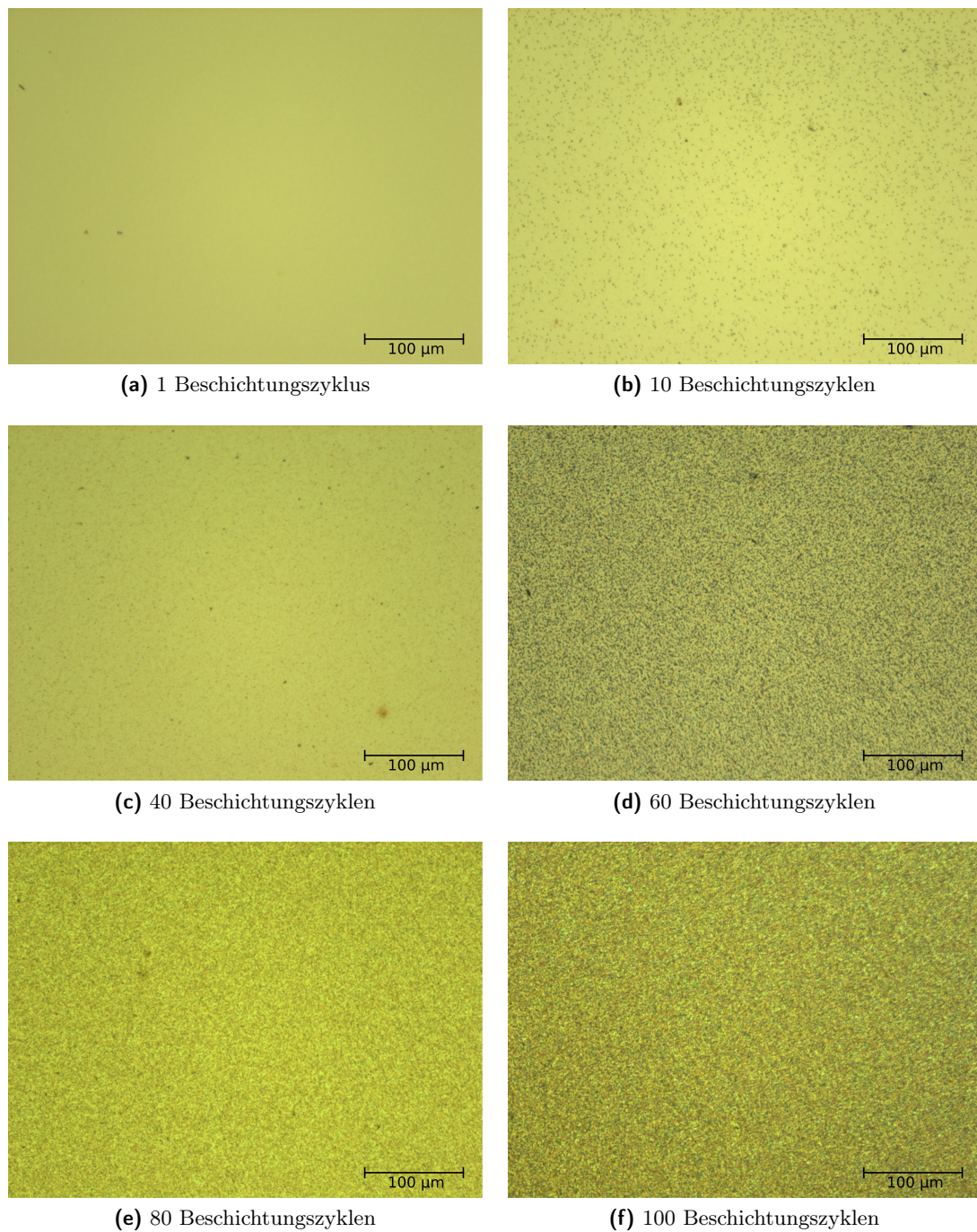


Abb. 4.6: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.

Eine quantitative Beschreibung der Beschichtungen wird durch das Auswerten der aufgenommenen AFM-Bilder ermöglicht. Dazu sind $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der in Abbildung 4.6 dargestellten Proben in Abbildung 4.7 gezeigt. Die getroffenen Vermutungen werden von diesen bestätigt. Zur besseren Visualisierung wird hier eine nicht lineare Farbskala verwendet, die es ermöglicht einen breiten Bereich an Höhendifferenzen abzubilden.

Bei einem Beschichtungszyklus ist noch sehr gut die unterliegende, sehr regelmäßige Goldstruktur erkennbar. Bei 10 Zyklen sind bereits zwei kleine Partikel zu sehen, die gut den Punkten im Lichtmikroskopbild zugeordnet werden können. Gleichzeitig ist auffallend, dass die Goldstruktur weniger regelmäßig ist und sich scheinbar sehr kleine Partikel gebildet haben. Dieser Beobachtung wird später anhand von Bildausschnitten mit einer größeren Auflösung nachgegangen. Analog zum Lichtmikroskopbild sind für 40 Zyklen deutlich mehr Partikel zu erkennen. Diese weisen scharfe Kanten und ebene Flächen auf, weshalb es sich vergleichsweise sicher um Kristalle handelt. Die Vermutung kann durch nachfolgende XRD-Messungen bestätigt werden. Es liegen vorrangig zwei Größen von Kristallen vor, die sich jedoch in ihrer Form sehr ähnlich sind. Diese Kristallformen können auch bei den nachfolgenden Zyklenzahlen beobachtet werden. Die mit 60 Zyklen beschichtete Probe weist keine höhere Anzahl an Kristallen auf. Stattdessen sind sie deutlich größer und höher. Bei 80 und 100 Zyklen hat jedoch die Anzahl an Kristallen wieder zugenommen. Auffällig ist für alle Zyklenzahlen, dass nur wenige Kristalle miteinander verwachsen. Selbst bei der dichten Bedeckung für 80 Zyklen ist es energetisch günstiger, dass einzelne von den anderen abgetrennte Kristalle vorhanden sind. Sie wachsen nicht zu einer kristallinen Schicht zusammen, wie es sonst für viele SurMOF-Schichten zu beobachten ist.^[124,125] Bei dieser Betrachtung zeigt sich auch der Vorteil der nicht linearen Farbskala. Trotz großer Kristallite, die mit der Skala aufgelöst werden können, ist noch gut zu erkennen, dass der Bereich um die Kristalle die typische Goldstruktur aufweist.

Die Beschreibung der gebildeten Oberflächen lässt sich auch quantitativ in charakteristischen Größen zusammenfassen. In diesem Fall bietet es sich aufgrund der diskreten Kristalle nicht an, die RMS-Rauigkeit als vergleichenden Zahlenwert zu verwenden. Über alle Schichten hinweg auf denen sich Kristalle gebildet haben (ab 10 Zyklen) lassen sich das Volumen der Kristalle, die projizierte Oberfläche und der Mittelwert der Höhe der Kristalle vergleichen. Die Markierung der Kristalle und die Extraktion der Messwerte erfolgt dabei über das Körnungsanalysetool in Gwyddion, das Punkte über einem eingestellten Schwellenwert (der Höhe) markiert. Die erhaltenen Verläufe sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Während die mittlere Höhe der Kristalle erst ab Zyklenzahlen oberhalb von 40 leicht ansteigt, steigen sowohl die bedeckte Fläche, als auch das abgeschiedene Volumen vergleichsweise konstant an. Die Abweichung der Doppelbestimmung einer jeden Beschichtung zueinander ist dabei für alle drei Parameter deutlich zu erkennen, ändert aber die Grundaussage des Kurvenverlaufs nicht. Für Zyklenzahlen unter 40 ist die Genauigkeit der erhaltenen Messwerte weniger aussagekräftig, da nur wenige Kristalle im untersuchten Bildausschnitt vorhanden sind, über die gemittelt werden kann. Für höhere Zyklenzahlen sollte dementsprechend die Abhängigkeit vom gewählten Bildausschnitt geringer sein, da immer über eine Anzahl an Kristallen gemittelt wird. Die Streuung der Ergebnisse ist in Abbildung 4.8 am Beispiel von 80 Zyklen in Form von roten

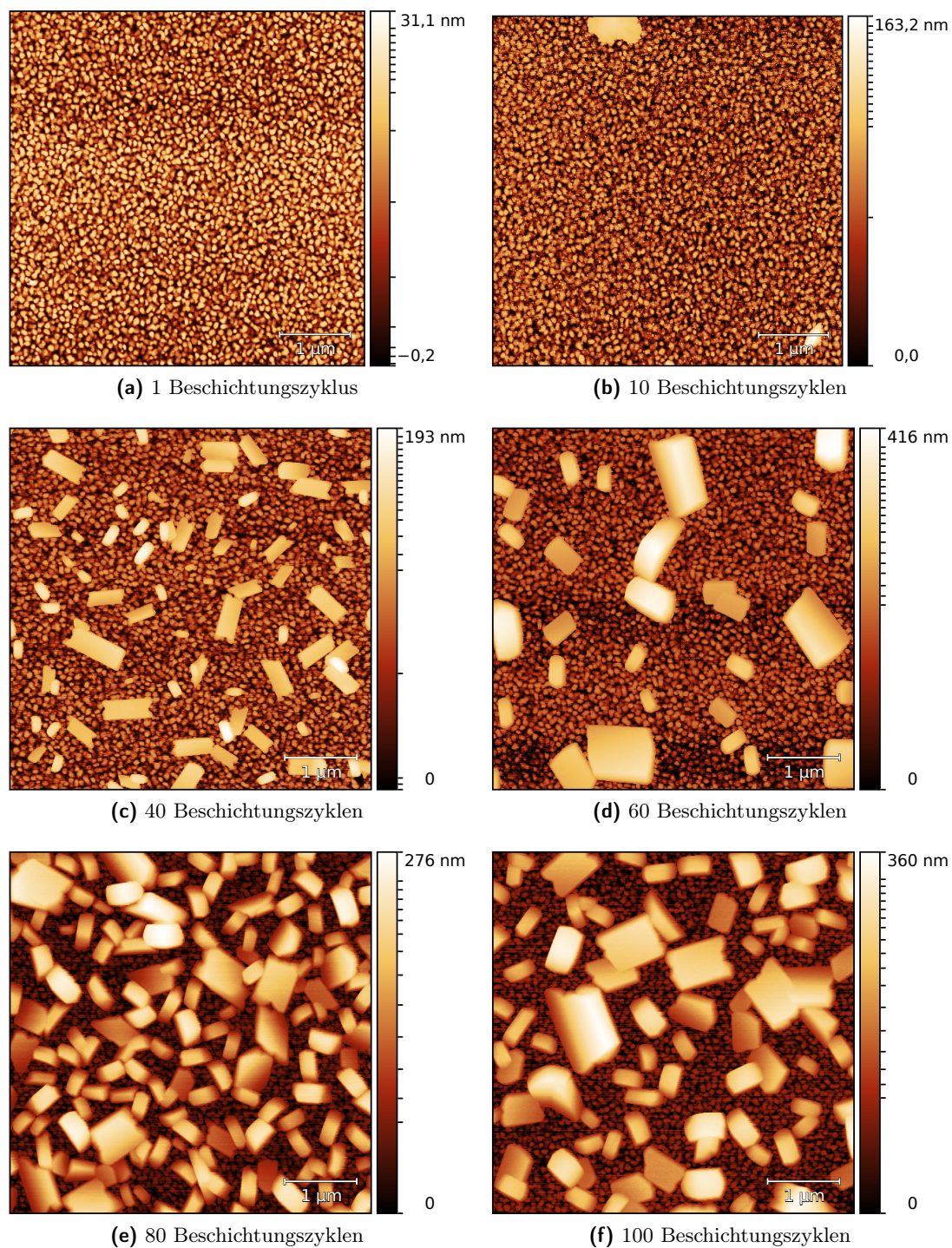


Abb. 4.7: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke. Darstellung mit einer nicht linearen Skala, um einen größeren Höhenbereich abzudecken.

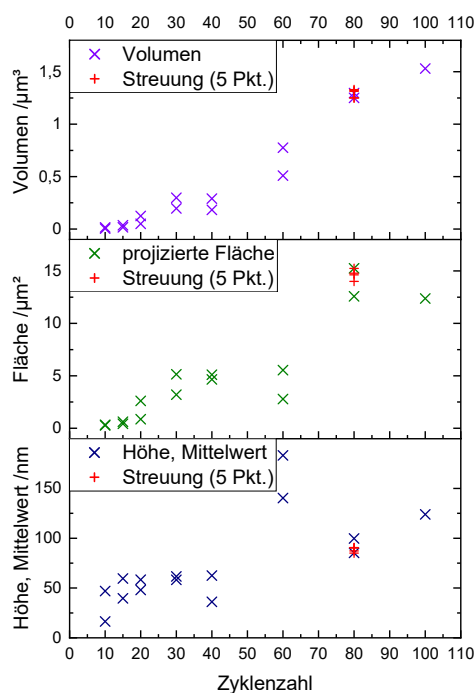


Abb. 4.8: Überblick über den Verlauf der mittleren Höhe, der projizierten Fläche und des Volumens der abgeschiedenen Kristalle (jeweils Doppelbestimmung). Die roten Kreuze bei 80 Zyklen zeigen die Streuung der Ergebnisse bei der Auswertung von fünf verschiedenen Positionen auf einer Probe.

Kreuzen dargestellt. Das zu jedem dieser fünf Kreuze aufgenommene AFM-Bild ist an einer zufälligen Position im beschichteten Bereich der Probe aufgenommen worden. Die erhaltene Streuung innerhalb einer Probe ist im Vergleich zu den Unterschieden zwischen zwei Proben mit der gleichen Zykluszahl nur sehr gering.

Auffällig sind die Ausreißer bei 60 Zyklen, die eine deutlich größere mittlere Höhe als alle anderen Beschichtungen aufweisen und gleichzeitig eine geringere Fläche, als anhand des Verlaufs der Daten erwartet, bedecken. Diese Beobachtung ist auch im zugehörigen AFM-Bild (siehe Abbildung 4.7) zu sehen und kann mittels der ermittelten Daten deutlich besser gezeigt werden. Interessant ist dabei, dass trotz dieser Abweichungen das resultierende abgeschiedene Volumen (als Produkt von beschichteter Fläche und zugehöriger Höhe) in den Verlauf der Datenpunkte passt. Insgesamt kann der Verlauf der Datenpunkte für das Volumen am ehesten als linear beschrieben werden und zeigt damit, dass die abgeschiedene Menge an $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ annähernd proportional zur Anzahl der Beschichtungszyklen ist. Eine Steigerung der Menge des abgeschiedenen Materials aufgrund von Einlagerung der Eduktlösungen in den Poren wie bei SurMOFs kann nicht beobachtet werden und ist wegen fehlender Poren in der Kristallstruktur von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ nicht zu erwarten gewesen.^[125,126]

Neben der Beschreibung der erhaltenen Kristalle bei hohen Zykluszahlen ist aufgrund der Beobachtung für 10 Zyklen in Abbildung 4.7 eine Diskussion der Startphase der Kristallbildung interessant. Um diese besser beschreiben zu können sind in Abbildung 4.9 ausgewählte Ausschnitte der beschichteten Goldoberfläche in einer Bildgröße von $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ dargestellt. Der kleinere Bildausschnitt und die entsprechend größere Auflösung der Messung geben einen

deutlich detaillierteren Einblick in die Strukturierung der Oberfläche vor Beginn, aber auch während des Kristallwachstums. Für einen besseren Vergleich sind alle Teilabbildungen auf den gleichen Bereich von 0 nm bis 16 nm skaliert.

Bereits für einen Beschichtungszyklus ist zu erkennen, dass sich auf der Goldstruktur einzelne sehr kleine Inseln mit einer Höhe von circa 1,5 nm bis 2,5 nm bilden. Zusätzlich sind auch deutlich kleinere Inseln mit einer Höhe von etwa 0,8 nm bis 1,0 nm erkennbar. Die gemessenen Höhen liegen im Bereich von ein bis zwei $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kettenlängen, weisen jedoch einen zu großen Bereich auf, als dass sie zweifelsfrei der Kettenlänge oder einer Wachstumsrichtung zugeordnet werden können. Die Anzahl der höheren Inseln steigt für 3 Zyklen ohne auffällige Änderung der Höhe stark an. Im rechten oberen Teil des zugehörigen AFM-Bilds ist bereits ein etwas größerer gebildeter Partikel zu erkennen, der eine Höhe von 4,5 nm aufweist. Die Anzahl der Partikel höher als 4 nm vervielfacht sich bei einer Erhöhung der Zyklenzahl auf 10, wobei die Bedeckung der übrigen Goldoberfläche mit kleinen und mittleren Inseln im Vergleich zu 3 Beschichtungszyklen ähnlich ist. Zusätzlich hat sich ein etwa kreisrunder Partikel mit einer Höhe von circa 18 nm gebildet. Bis 10 Beschichtungszyklen ist der Beginn der Abscheidung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ auf der Oberfläche gut verfolgbar, die Anzahl an Inseln beziehungsweise kleinen Partikeln, die als Kristallisationskeime dienen können, steigt kontinuierlich an. Trotz der Vielzahl an potentiellen Kristallisationskeimen kommt es jedoch noch nicht zu einem sichtbaren Wachstum von scharfen Kanten und definierten Flächen, die Kristallen zugeordnet werden können.

Ab 15 Beschichtungszyklen ändert sich der beobachtete Trend jedoch. Es sind nur noch sehr wenige Inseln mit einer Höhe von circa 2 nm vorhanden. Stattdessen erfolgt nun ein weiteres Wachstum der größeren Partikel (im Bild circa 34 nm Höhe). Dieser hier beispielhaft gezeigte Partikel besitzt keine runde Form mehr. Er hat eine annähernd rechteckige Grundfläche. Das bevorzugte Wachstum der größeren Partikel zu Kristallen setzt sich für 20 Beschichtungszyklen fort. Hier haben sich an den Kristallen bereits scharfe Kanten an der langen Seite gebildet. Gleichzeitig sind auf der Goldoberfläche nur noch vereinzelt Inseln beziehungsweise Kristallisationskeime zu finden. Mit weiter steigender Zyklenzahl kommt es zum weiteren Wachstum der Kristalle, wobei sich aus noch vorhandenen und möglicherweise auch neugebildeten Kristallisationskeimen zusätzlich auch neue Kristalle bilden, sodass sich wie in Abbildung 4.8 gezeigt, die beschichtete Fläche erhöht.

Das für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ gefundene Beschichtungsverhalten ist gut mit dem anfänglichen Verhalten des MOFs HKUST-1 auf Oberflächen vergleichbar. Bei niedrigen Zyklenzahlen kommt es bei HKUST-1 ebenfalls zum Ausbilden kleiner Inseln, die teilweise als Kristallisationskeime dienen.^[88] Diese wachsen deutlich gleichmäßiger und es bilden sich bereits nach 10 Zyklen viele ähnlich große Kristalle beziehungsweise im Wachstum begriffene Partikel auf der Oberfläche. Ein möglicher Grund für das gleichmäßigere Wachstum ist die Art der Koordination. Während sowohl Linker als auch *Paddle-Wheel* bei $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ nur in axialer Position koordinieren können und somit theoretisch nur das Wachstum einer linearen Kette ausgehend von einer Koordinationstelle auf der Goldoberfläche möglich ist, erfolgt die Koordination bei HKUST-1 äquatorial, wodurch mehr Koordinationsstellen zur Verfügung stehen. Durch ein Einlagern von Edukten in den gebildeten Poren ist für HKUST-1 auch ein schnelleres Wachstum, als

eigentlich durch die Anzahl der Zyklen erwartet, beschrieben.^[126] Die Kristallisation von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ erfolgt dagegen erst durch Ausrichten der Ketten oder Kettenglieder durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen und benötigt scheinbar erst eine kritische Menge an der Oberfläche gebundenem Koordinationspolymer.

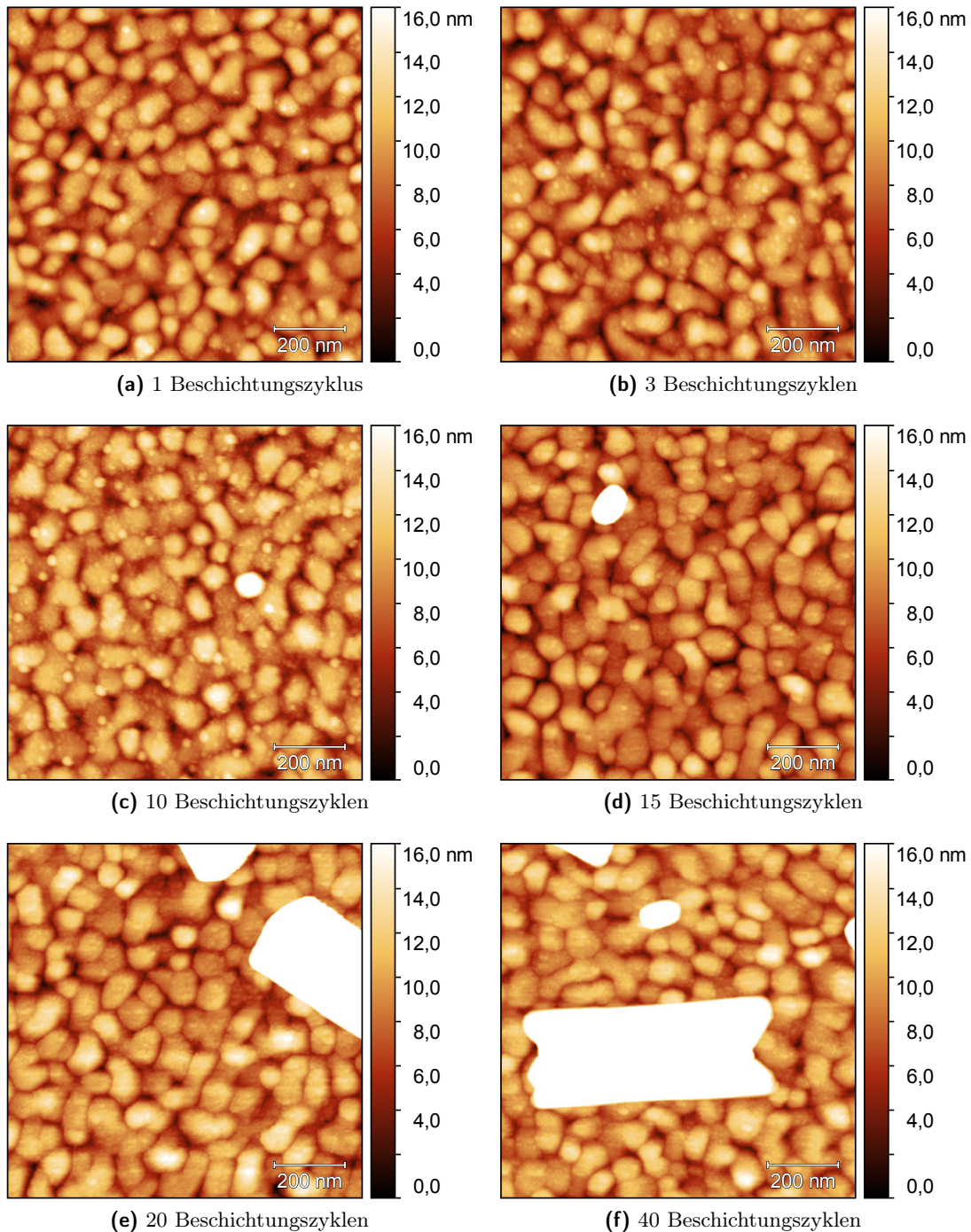


Abb. 4.9: $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke. Darstellung mit einer fixen Höhe von 16 nm, um kleine Partikel auf der Goldoberfläche gut zwischen unterschiedlichen Beschichtungszyklen vergleichen zu können.

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen an den beschichteten Waferstücken (siehe Abbildung 4.10) zeigen, dass erst ab 20 Beschichtungszyklen Reflexe im Diffraktogramm zu sehen sind, die $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ zugeordnet werden können. Diese Erkenntnis deckt sich damit, dass auch erst ab dieser Zyklenanzahl Kristalle in den AFM-Bildern erkennbar sind. Zuvor ist zum einen nur sehr wenig Material abgeschieden worden, sodass die Reflexintensität gering wäre. Die Morphologie der abgeschiedenen Partikel weist aber zum anderen auch zusätzlich nicht auf eine Kristallinität hin. Aufgrund der amorphen Struktur sind keine Reflexe zu erwarten.

Die ab 20 Zyklen zu beobachtende Reflexintensität und -fläche bei $12,2^\circ 2\theta$ (siehe Abbildung 4.11 und Anhang Abbildung A.2) nimmt mit steigender Zyklenzahl zu und korreliert damit gut mit den Ergebnissen der Zunahme des Volumens in Abbildung 4.8. Auch die Ausreißer bei 60 Zyklen sind zu erkennen. Besonders auffällig in den Diffraktogrammen ist, dass nur einer der fünf intensivsten Reflexe sichtbar ist und die anderen ausgelöscht sind. Dementsprechend kann auf eine starke Vorzugsorientierung der Kristalle auf der Oberfläche geschlossen werden. Da die Reflexe der Netzebenen (001) und (020) sehr nah beieinander liegen, kann jedoch nicht bestimmt werden, welche Netzebene parallel zur Oberfläche liegt. Die Vorzugsorientierung für eine der beiden Netzebenen wird dadurch bestätigt, dass auch der Reflex der parallelen Netzebene (002) oder (040) ab 80 Zyklen zu erkennen ist, obwohl er eine deutlich geringere Intensität als andere Reflexe aufweist. Ab 80 Zyklen sind teilweise auch Reflexe der (11-1) und (13-1) Ebene mit einer sehr geringen Intensität zu erkennen. Diese Beobachtung passt zu den aufgenommenen AFM-Bildern, in denen zwar eine Vorzugsorientierung zu sehen ist, aber ein kleiner Teil der Kristalle auch von dieser abweicht.

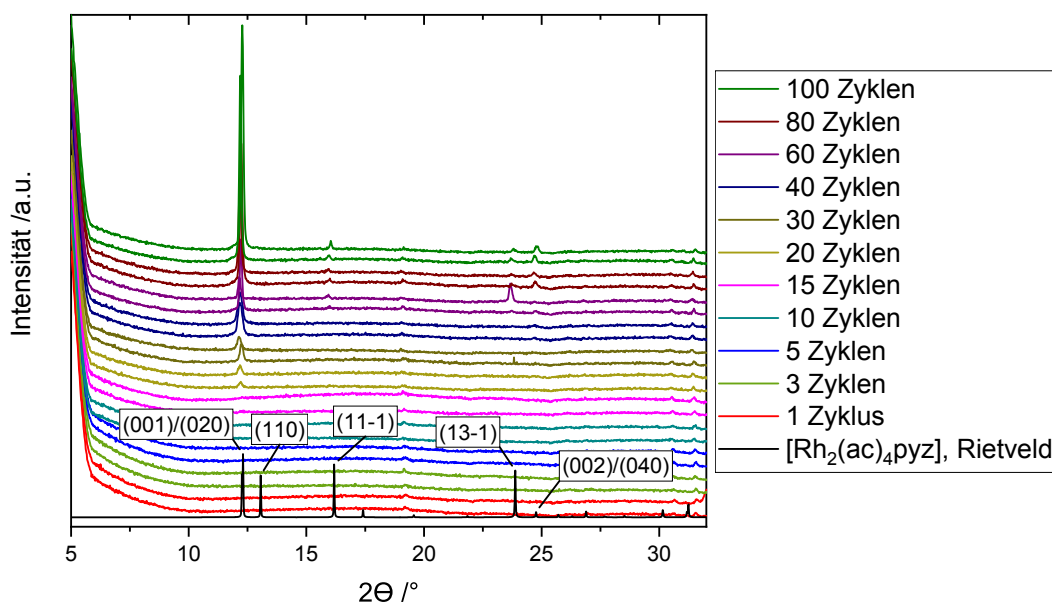


Abb. 4.10: Vergleich der Diffraktogramme der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke untereinander und mit dem theoretischen aus der Rietveldverfeinerung erhaltenem Pulverdiffraktogramm.

Auf Basis der ermittelten Vorzugsorientierung der Kristalle auf der Oberfläche lässt sich in Kombination mit der Kristallstruktur sagen, dass die Ketten entweder bei einer (020)-Orientierung parallel zur Oberfläche liegen, oder bei einer (001)-Orientierung einen Winkel von circa 51° zur Oberfläche aufweisen (siehe Abbildung 4.3b). Aus Sicht der Anbindung des

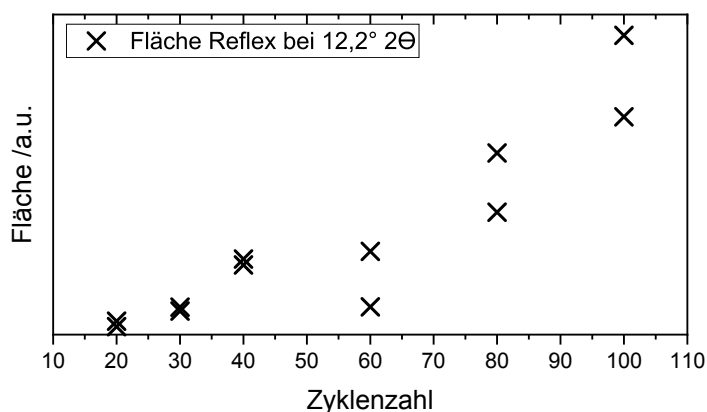


Abb. 4.11: Verlauf der Fläche des (001)/(020)-Reflexes in Abhängigkeit der Zykluszahl.

Koordinationspolymers an das auf der Goldoberfläche befindliche 4-Mercaptopyridin ist ein Aufwachsen der Kristalle in (001)-Richtung wahrscheinlicher als in (020)-Richtung, in der eine chemische Bindung an das 4-Mercaptopyridin nicht möglich ist.

Anhand von in der Literatur durchgeführten Untersuchungen an HKUST-1 bietet die Bestimmung der Wachstumsrate eine weitere Möglichkeit orientiertes Wachstum zu charakterisieren.^[88] Dazu wird die theoretisch zu erwartende Schichtdicke in Abhängigkeit von der Zykluszahl aufgetragen. Für die vermutete (001)-Orientierung beträgt die erwartete Schichthöhe 0,72 nm/Zyklus (siehe Abbildung 4.3b). Eine für die beschichteten Waferstücke berechnete Schichthöhe lässt sich aus dem Quotienten von abgeschiedenem Volumen und zugehöriger Bildgröße ($5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$) berechnen und entspricht damit der Schichthöhe des Materials bei einer vollständigen Bedeckung. Durch die Auftragung in Abhängigkeit von der Zykluszahl ergibt sich Abbildung 4.12.

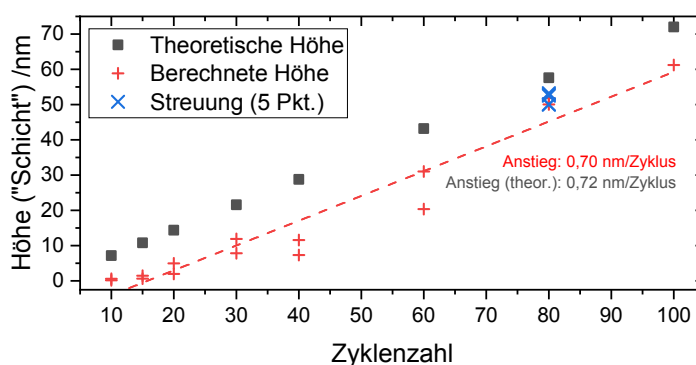


Abb. 4.12: Vergleich von berechneter (Quotient aus abgeschiedenem Volumen und untersuchter Fläche) und theoretischer (Produkt aus Höhe der Elementarzelle und Anzahl der Zyklen) Schichthöhe auf der Oberfläche.

Auffällig ist, dass die experimentellen Daten im Vergleich zu den theoretisch berechneten systematisch geringer sind. Ein möglicher Grund dafür ist, dass ein gleichmäßiges Wachstum erst nach der Bildung von Kristallen beobachtet werden kann und in der Phase der Keimbildung (unterhalb von 15 Zyklen) weniger Material als theoretisch möglich abgeschieden wird. Trotz der geringeren Schichthöhe fällt auf, dass im Rahmen der Streuung der Anstieg der Regressionsgerade mit $(0,70 \pm 0,05)\ \text{nm/Zyklus}$ dem für ein Wachstum senkrecht zur (001)-Netzebene erwarteten Anstieg entspricht.

Aufgrund der Daten der diffraktographischen Untersuchungen und des ermittelten Schichtwachstums lässt sich sagen, dass die $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Ketten senkrecht zur (001)-Ebene, das heißt in einem Winkel von circa 51° zur Oberfläche aufwachsen.

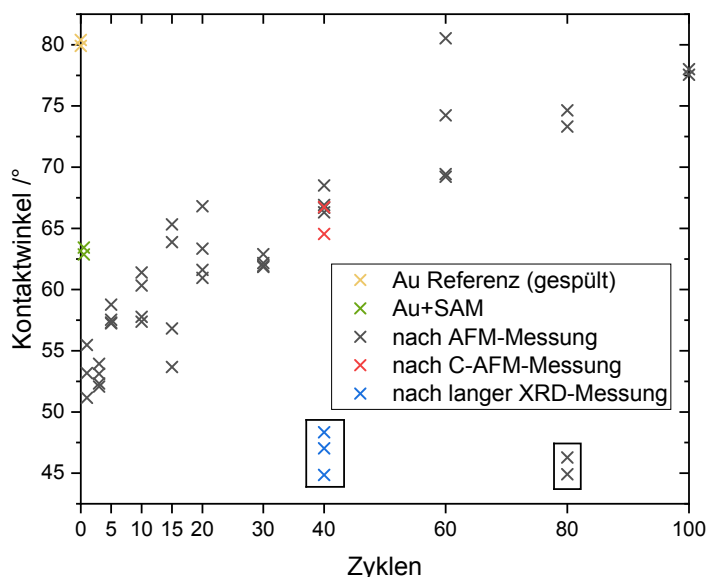


Abb. 4.13: Auftragung des Kontaktwinkels von Wasser in Luft auf der beschichteten Oberfläche in Abhängigkeit von der Anzahl an Beschichtungszyklen.

Der Verlauf der Beschichtung ist in Anlehnung an die Literatur auch mittels Kontaktwinkelmessungen untersucht worden.^[24] Aufgrund der kleinen beschichteten Fläche sind je Probe nur zwei Messungen durchgeführt worden. Um eventuelle Veränderungen an der Probe durch den Kontakt mit dem Wassertropfen zu vermeiden, sind die Messungen möglichst zum Abschluss der Untersuchungen durchgeführt worden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 4.13 graphisch dargestellt. Die gereinigte, unbeschichtete Goldoberfläche, die gleichzeitig als Referenz dient, weist einen vergleichsweise hohen Kontaktwinkel um 80° auf. Die Streuung ist wie bei der mit 4-Mercaptopyridin beschichteten Oberfläche nur sehr gering.

Die mit der SAM beschichtete Oberfläche weist im Gegensatz zum gereinigten Gold einen deutlich geringeren Kontaktwinkel von circa 63° auf. Die Pyridingruppe sorgt für eine hydrophilere Oberfläche und einen entsprechend niedrigeren Kontaktwinkel. Diese Änderung des Kontaktwinkels ist eine Bestätigung, dass die Oberfläche nun N-terminiert ist. Diese Beobachtung ist mit den Ergebnissen der Literatur vergleichbar, wobei in diesem Fall geringere Kontaktwinkel (Au: 71° , Au+4-Mpy: 33°) beobachtet worden sind.

Die für mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Oberflächen gemessenen Kontaktwinkel weisen durchgehend deutlich größere Abweichungen auf als die Messungen an den unbeschichteten Oberflächen. Für den ersten Beschichtungszyklus sinkt der Kontaktwinkel weiter auf 51° bis 56° ab. Die Oberfläche wird durch die endständigen Pyrazingruppen noch hydrophiler. Mit steigender Zyklenzahl steigt im Folgenden der Kontaktwinkel weiter an. Dieses Verhalten kann auf steigende Hydrophobie der Oberfläche hinweisen, die durch einen stärkeren Einfluss der äquatorialen Liganden zustande kommt. Diese Beobachtung findet sich auch für mit $\{[\text{Rh}_4(\text{ac})_4(\text{phen})_4]^{2+}\}_n$ beschichtete Oberflächen.^[24] Gleichzeitig kann ein Einfluss der

Topographie der Oberfläche auf den Kontaktwinkel, die sich mit steigender Zyklenzahl wie gezeigt teilweise stark ändert, nicht ausgeschlossen werden.

Besonders auffällig in Abbildung 4.13 ist, dass eine der mit 80 Zyklen beschichteten Proben mit 42° bis 47° einen deutlich niedrigeren Kontaktwinkel als erwartet aufweist. Die entsprechende Probe ist im Vorfeld mit einer XRD-Methode mit besonders langer Dauer vermessen worden um zu zeigen, dass die gewählte Methode zur Gewinnung der Diffraktogramme ausreichend ist. Die niedrigen Kontaktwinkel sind bei einer Probe mit 40 Beschichtungszyklen nachträglich gezielt reproduziert worden (siehe blaue Kreuze). Parallel dazu ist geprüft worden, ob C-AFM-Messungen durch die Präparation der Probe mit Silberleitpaste, die auf der Oberfläche aufgetragen wird, den automatischen Fit des Wassertropfens und damit auch den Wert des Kontaktwinkels beeinflussen. Anhand der roten Kreuze ist gut zu erkennen, dass diese Untersuchungen keinen Einfluss auf die Kontaktwinkelmessungen haben.

Der Einfluss der XRD-Messungen auf den Kontaktwinkel legt nahe, dass die Probe sich durch das lange Aussetzen einer Röntgenstrahlung verändert hat. Zur Überprüfung ausgeführte AFM-Messungen zeigen jedoch keine Veränderung in der Topographie der beschichteten Oberfläche. Auch XPS-Messungen lassen keine Änderungen erkennen, sodass nicht geklärt werden kann, warum der Kontaktwinkel so stark beeinflusst wird.

Nachdem bis hier der Verlauf der Beschichtung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl für verschiedene Parameter für alle Proben beschrieben worden ist, folgen nun Charakterisierungen ausgewählter Proben, die beispielhaft für das untersuchte System stehen.

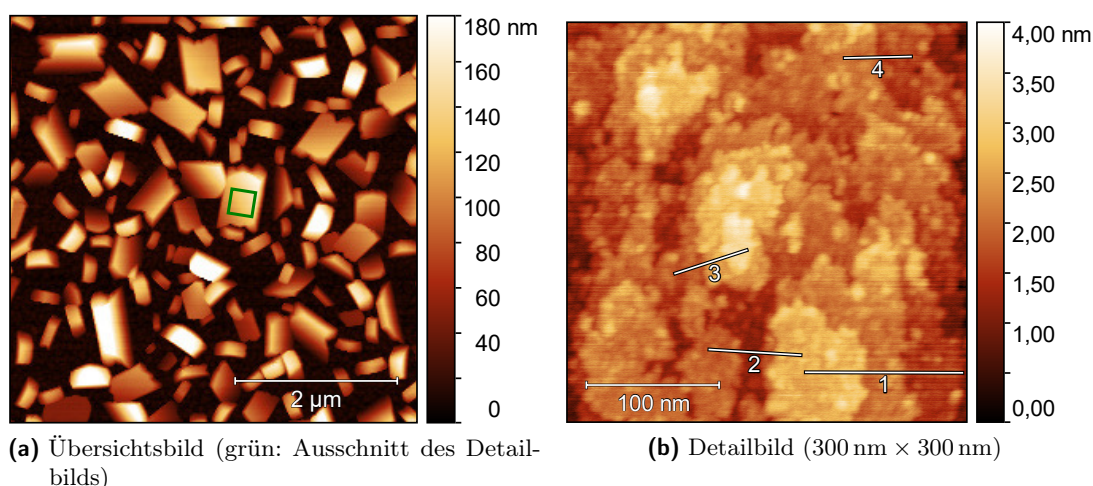


Abb. 4.14: Detailaufnahmen einer besonders glatten $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristallfläche (80 Beschichtungszyklen).

Zusätzlich zum beschriebenen Kristallisationsverhalten ist es von Interesse zu untersuchen, ob der Kristallisationsvorgang anhand von Messungen der Kristalloberfläche beschrieben werden kann. Hierfür ist ein Übersichtsbild einer mit 80 Zyklen beschichteten Oberfläche aufgenommen worden (Abbildung 4.14). Auf diesem ist anschließend eine besonders ebene Kristallfläche (grün markiert) in einer Detailaufnahme untersucht worden. In welcher gut zu erkennen ist, dass sich auf der Oberfläche beim Kristallwachstum einzelne sich deutlich in ihrer Höhe unterscheidende Stufen herausbilden. Die Höhenunterschiede zwischen den Stufen, die optisch gut zu erkennen

sind, werden versucht mit unterschiedlichen Methoden quantitativ auszuwerten.

Die Stufenhöhen lassen sich gut aus Linienprofilen der Höhendaten extrahieren. Dazu sind vier charakteristische Profile ausgesucht worden (Abbildung 4.14b) und die Stufenhöhen zum einen von Hand und zum anderen mittels der Gwyddion-Funktion kritische Dimensionen (Kantenhöhe) bestimmt worden (siehe jeweils Anhang Abbildung A.3). Eine weitere Möglichkeit ist es Histogramme der Höhendaten von Detailausschnitten auszuwerten, die diese Stufen enthalten (siehe ebenfalls Anhang Abbildung A.3). Die Ergebnisse der Auswertung dieser drei Varianten an zwei Stufen sind in Abbildung 4.15 dargestellt.

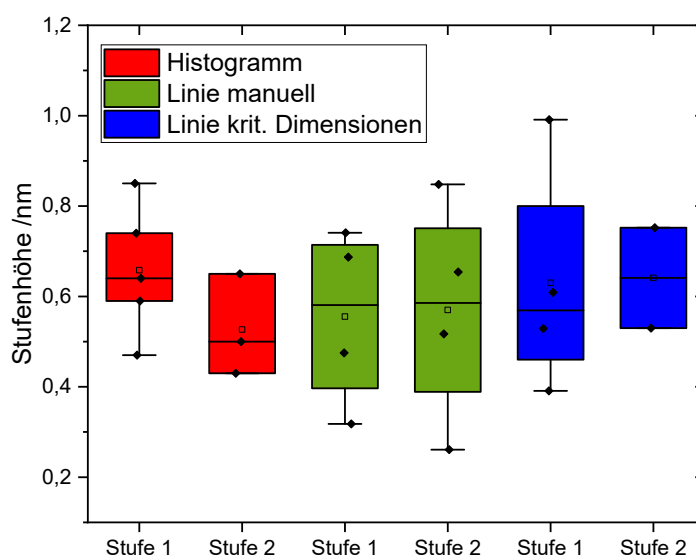


Abb. 4.15: Vergleich der mittels unterschiedlicher Methoden gewonnenen Stufenhöhen auf der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalloberfläche.

Sowohl unterhalb der Auswertungsvarianten als auch zwischen diesen werden Schichthöhen (Median) zwischen 0,50 nm und 0,65 nm erhalten. Nah an diesem Bereich liegen sowohl die Höhe der Elementarzelle von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ mit 0,72 nm, als auch die Länge der Rhodium-*Paddle-Wheel*-Struktur mit 0,47 nm und des Pyrazins mit 0,49 nm ausgehend von dem jeweils anderen Kettenglied als Unterlage. Anhand dieser Werte wird ein Aufwachsen vertikal zur Oberfläche ebenfalls bestätigt. Die Werte der Stufenhöhen können aber nicht eindeutig zugeordnet werden.

Trotz der vermeintlich ebenen Kristallfläche kann das Wachstum des Kristalls an dessen Oberfläche in Form von sich bildenden Stufen erkannt werden.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist neben der Charakterisierung der abgeschiedenen Schichten auch die Untersuchung entstandener Kristalle auf ihre Leitfähigkeit mittels temperaturabhängigen C-AFM-Messungen. Auf Vor- und Nachteile dieser Messmethode, detailliertere Beschreibungen sowie einen Vergleich mit den in diesem Kapitel dargestellten Ergebnissen wird in Abschnitt 4.2.2 und Abschnitt 4.2.3 eingegangen.

Für die auf Oberflächen abgeschiedenen $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalle werden die in Abbildung 4.16 dargestellten I-U-Kurven erhalten. Trotz Messungen bei bis zu 90 °C Oberflächentemperatur ist kein Stromfluss oberhalb des Grundrauschens messbar. $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalle sind Isolatoren.

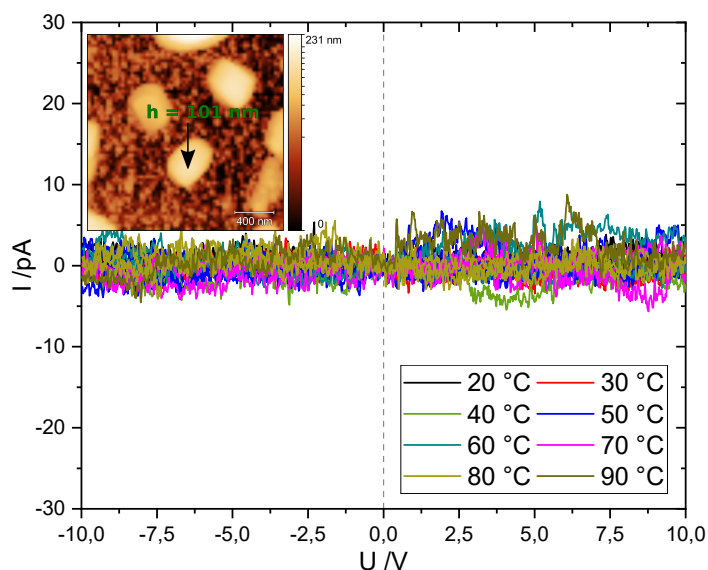


Abb. 4.16: Temperaturabhängige C-AFM-Messungen im Bereich von 20 °C bis 90 °C an einem $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristall. Inset: Messpunkt im AFM-Bild.

Die Zusammensetzung der auf der Oberfläche abgeschiedenen Kristalle kann mittels REM-EDX und XPS bestimmt werden. Die REM-Messungen geben dabei zusätzlich noch einen Einblick in die Topographie der Oberfläche. In Abbildung 4.17 ist zu erkennen, dass die abgeschiedenen Kristalle in Form und Orientierung den in den AFM-Bildern zu Sehenden entsprechen. Dabei wirken die kurzen Kanten jedoch etwas abgerundeter. Es sind vor allem zwei Orientierungen der Kristalle erkennbar. Zum einen liegen sie vergleichsweise flach auf der Goldoberfläche und zum anderen gibt es auch Kristalle, deren Oberseite nicht parallel zur Goldoberfläche verläuft. Beide Arten sind mittels EDX untersucht worden. Die erhaltene Zusammensetzung ist in Tabelle 4.1 zusammengefasst, wobei nur der Anteil an Rhodium, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff verglichen wird. In allen Untersuchungen, auch in den später gezeigten XPS-Messungen, ist aufgrund der Größe des Messspots (EDX wenige μm , XPS $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$) zusätzlich zu den erwarteten Elementen auch das Gold der Oberfläche zu sehen (Abbildung 4.18a).

Tab. 4.1: Vergleich der mittels REM-EDX und XPS erhaltenen Zusammensetzung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalle auf der Oberfläche mit der theoretischen Zusammensetzung (in Atomprozent).

$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	XPS	EDX flach	EDX schräg	theoretisch
Rh	5 %	7 %	8 %	8 %
O	31 %	13 %	11 %	33 %
N	6 %	10 %	7 %	8 %
C	58 %	70 %	74 %	50 %

Die Zusammensetzung der flachen und schrägen Kristalle weicht nur gering voneinander ab. Der Rhodium- und Stickstoffanteil entspricht dabei etwa dem theoretisch errechneten Anteil. Große Abweichungen treten beim Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt auf.

Die Ergebnisse der XPS-Messung, die mit einem Messbereich von $3 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ über einen

sehr großen Bereich und damit auch viele Kristalle mittelt, liegen ebenfalls nah an den theoretischen Anteilen, wobei auch hier der Kohlenstoffanteil deutlich größer als erwartet ist. Der höhere Kohlenstoffanteil kann sich unter anderem durch aus der Atmosphäre oder während der Beschichtung adsorbierte Kohlenwasserstoffe ergeben.^[122]

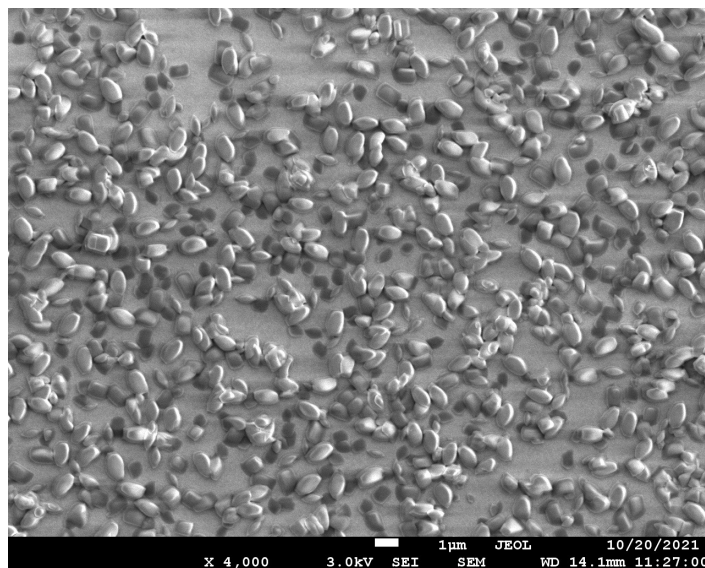


Abb. 4.17: REM-Aufnahme eines mit 100 Zyklen beschichteten Waferstücks (4000-fache Vergrößerung).

Zusätzlich zur Bestimmung der Elementzusammensetzung auf der Oberfläche eignen sich die XPS-Messungen auch um die entsprechenden Atomspezies zu diskutieren (Abbildung 4.18). Für Rhodium, Sauerstoff und Stickstoff ist jeweils nur eine Spezies zu beobachten. Im 1s Detailspektrum des Kohlenstoffs sind drei Spezies zu beobachten, die sich aliphatisch gebundenem Kohlenstoff (284,9 eV), an Stickstoff gebundenen Kohlenstoff (286,1 eV) und Carboxylat-Kohlenstoff (288,6 eV) zuordnen lassen.^[122] Die Spezies entsprechen aufgrund des enthaltenen Acetats und des Pyrazins den in $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ erwarteten.

Der 3d 5/2 Peak der Rhodiumspezies weist eine Bindungsenergie von 309,0 eV auf. Literaturdaten für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ beschreiben eine leicht abweichende Bindungsenergie von 308,8 eV.^[54,127] Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien kann eine Folge des axial am Rhodium koordinierten Pyrazins sein.

Die vorhandene Sauerstoffspezies hat eine 1s Bindungsenergie von 532,2 eV und liegt damit im für Carboxylatsauerstoff erwarteten Bereich.^[122] Im Vergleich zur Sauerstoff 1s Bindungsenergie in $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ ist sie entsprechend des Rhodium 3d 5/2 Peaks geringfügig nach oben verschoben.^[54,127] Die Abweichung kann daher möglicherweise auch auf eine leicht abweichende Energiekalibrierung zwischen Literatur und den eigenen Daten zurückzuführen sein. Die Literaturdaten sind auf den Gold 4f 5/2 Peak energiekalibriert. Es ist jedoch kein zugehöriger Zahlenwert angegeben.

Die Bindungsenergie des Stickstoff 1s beträgt 400,5 eV und liegt damit in dem für organisch gebundenem Stickstoff erwarteten Bereich und ist durch die Koordination am Rhodiumatom nicht relevant verschoben.

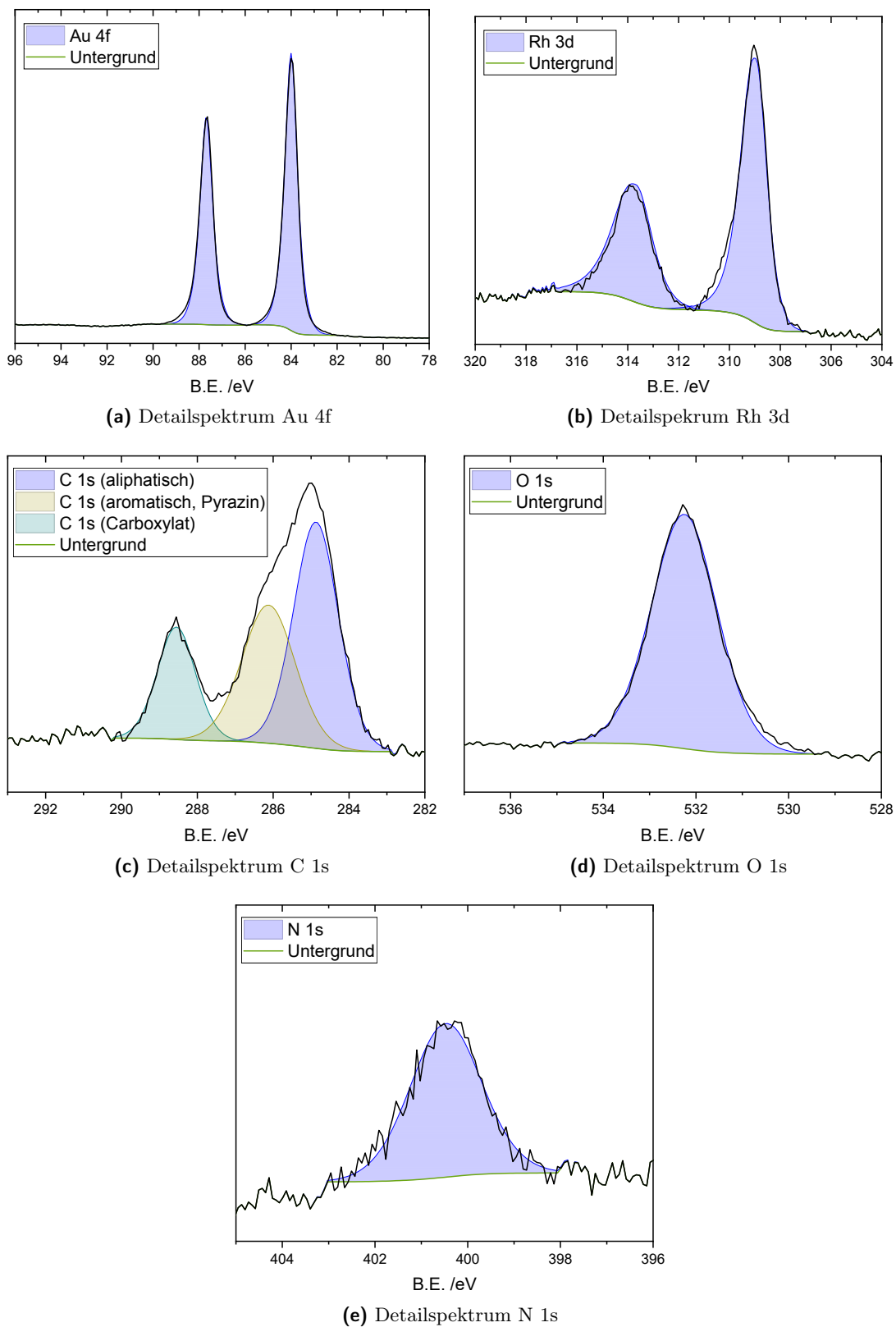


Abb. 4.18: Darstellung der XP-Spektren für eine mit 80 Zyklen beschichtete $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Oberfläche.

Für die Charakterisierung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Schichten lässt sich zusammenfassend sagen, dass die Bildung von Schichten, besser gesagt Kristallen auf der Oberfläche mittels AFM, XRD und Kontaktwinkelmessungen verfolgt worden ist. Ein bevorzugtes Aufwachsen der Kristalle

vertikal zur (001)-Ebene ist festgestellt worden. Die Kristalle des Koordinationspolymers $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ sind auch bei bis zu 90 °C nicht leitfähig und damit Isolatoren.

4.1.2 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$

Ein weiteres Rhodiumkoordinationspolymer bestehend aus $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$, dessen Beschichtung auf Oberflächen untersucht worden ist, ist $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$. Es ist noch nicht in der Literatur beschrieben. Der Linker Triazin weist im Gegensatz zum Pyrazin eine zusätzliche Koordinationsstelle auf. Die Koordinationsstellen liegen in der Ebene des planaren Moleküls und weisen einen Winkel von 120° zueinander auf. Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen des gelb-braunen Produkts sind in Abbildung 4.19 dargestellt. Das Diffraktogramm des Produkts enthält keine Reflexe des Ausgangsstoffs Triazin. Die Reflexe des Edukts $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ überlagern sich teilweise mit den Produktreflexen. Auffällig ist, dass ein Reflex bei $6,6^\circ 2\Theta$, also großen Netzebenenabständen ($6,7 \text{ \AA}$), die für Koordinationspolymere und MOFs üblich sind, zu erkennen ist. Ein Vergleich mit den diffraktographischen Daten der Beschichtungen wird zeigen, dass alle im Diffraktogramm zu erkennenden Reflexe dem Produkt zuzuordnen sind. Die Kristallstruktur kann aufgrund mangelnder erfolgreicher Einkristallsynthesen (siehe Abschnitt 3.2) nicht gelöst werden. Da für diese Verbindung kein Kupferanalogon existiert und ähnliche Rhodiumkoordinationspolymere eine zu verschiedene Kristallstruktur aufweisen, ist das Durchführen einer Rietveldverfeinerung nicht möglich gewesen.

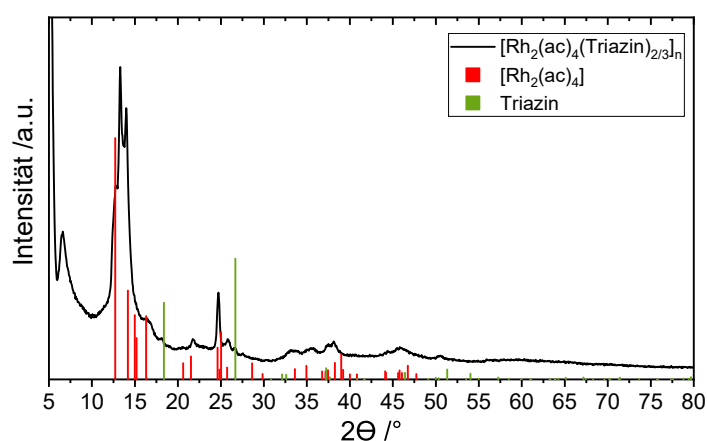


Abb. 4.19: Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe.^[47,128]

Die thermische Stabilität des $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ (Abbildung 4.20) ist vergleichbar mit der des $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$. Die Onset-Temperatur der Zersetzung in 20 % Sauerstoff in Argon beträgt 303°C und in reiner Argonatmosphäre 313°C . Auch hier treten erste Masseverluste oberhalb von 250°C auf.

Die Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt in einem scharfen exothermen Reaktionsschritt. In der DTG-Kurve und im Verlauf der Intensität der IR-Bande von Kohlenstoffmonoxid ist jedoch gut zu erkennen, dass sich dieser vermeintlich scharfe Schritt in zwei etwa gleich große Stufen unterteilen lässt. Das IR-Signal von CO_2 weist diese Doppelspitze nicht auf. Der Onset-Zersetzungstemperatur leicht vorgelagert werden bereits Acetat und Wasser als Zersetzungsprodukte frei. Der im Tiegel verbleibende Rückstand der Zersetzung kann durch XRD-Messungen wie erwartet Rh_2O_3 zugeordnet werden.

Die Zersetzung in reiner Argonatmosphäre weist in einer ersten Stufe einen großen Masse-

verlust in Form einer endothermen Reaktion auf. Im Bereich dieser Stufe befinden sich auch die Maxima der IR-Signale von Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid, Wasser und Essigsäure. Es kommt zur Abspaltung der äquatorialen Liganden. Während des sich über einen weiteren Temperaturbereich ab 350 °C erstreckenden zweiten Masseverlustes ist ebenfalls ein Anstieg des Ammoniak-IR-Signals zu erkennen. Es kommt zum Zersetzen des axialen Linkers. Der nach der Zersetzung erhaltene Rückstand ist, wie durch XRD-Messungen gezeigt und auch aufgrund der Atmosphäre zu erwarten, elementares Rhodium.

In Vorbereitung auf geplante temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen lässt sich sagen, dass $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ im maximalen Messbereich der Apparatur bis 100 °C thermisch stabil ist und untersucht werden kann.

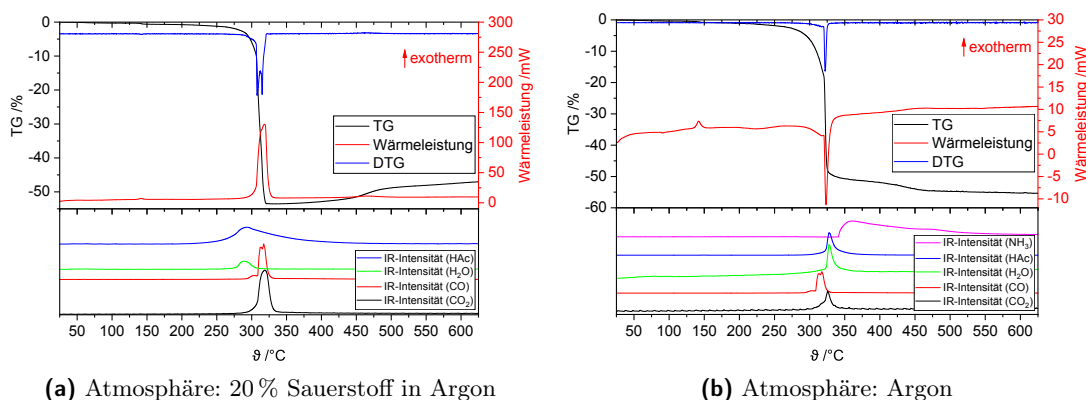


Abb. 4.20: Thermogravimetrische Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.

Vergleichend mit Abschnitt 4.1.1 ist auch dieses Koordinationspolymer mittels Dip-Coating auf funktionalisierten Goldoberflächen beschichtet worden. Untersucht worden sind dabei 5, 10, 20, 40, 60, 80, 100 und 200 Beschichtungszyklen.

Zu sehen ist sowohl mit bloßem Auge, als auch mittels Lichtmikroskop (Abbildung 4.21), dass eine homogene Beschichtung erreicht werden kann. Auf den Lichtmikroskopbildern für 5 und 10 Beschichtungszyklen sind als dunkle Punkte noch Verunreinigungen auf der Goldoberfläche zu sehen, die mittels des angewandten Reinigungsschrittes nicht entfernt werden konnten. Bei 5 Beschichtungszyklen sind sehr kleine und helle Punkte auf der Oberfläche zu sehen, die abgeschiedenem $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ zugeordnet werden können. Die Menge und auch die Größe der Punkte steigt für 10 Zyklen an. In beiden Fällen ist der Golduntergrund noch zu sehen, es scheinen sich einzelne Kristallite zu bilden. Ab 20 Zyklen verringert sich die sichtbare Goldoberfläche jedoch deutlich. Für 40 und 80 Beschichtungszyklen ist gut zu erkennen, dass die auf der Oberfläche zu sehenden Punkte deutlich intensiver und damit auch größer werden. Bereits 80 Zyklen ebenso wie die höchste Zyklenzahl von 200 wirken wie eine vollständig die Oberfläche bedeckende Schicht.

Die in Abbildung 4.22 gezeigten AFM-Bilder mit einer Größe von $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ermöglichen es die Morphologie der abgeschiedenen Kristalle und Schichten weiter zu beschreiben. Die Darstellung erfolgt wieder jeweils mit einer nichtlinearen Farbskala. In allen Bildern ist noch die Goldoberfläche zu erkennen, die gleichzeitig als Höhenreferenz dient. Der Untergrund bei

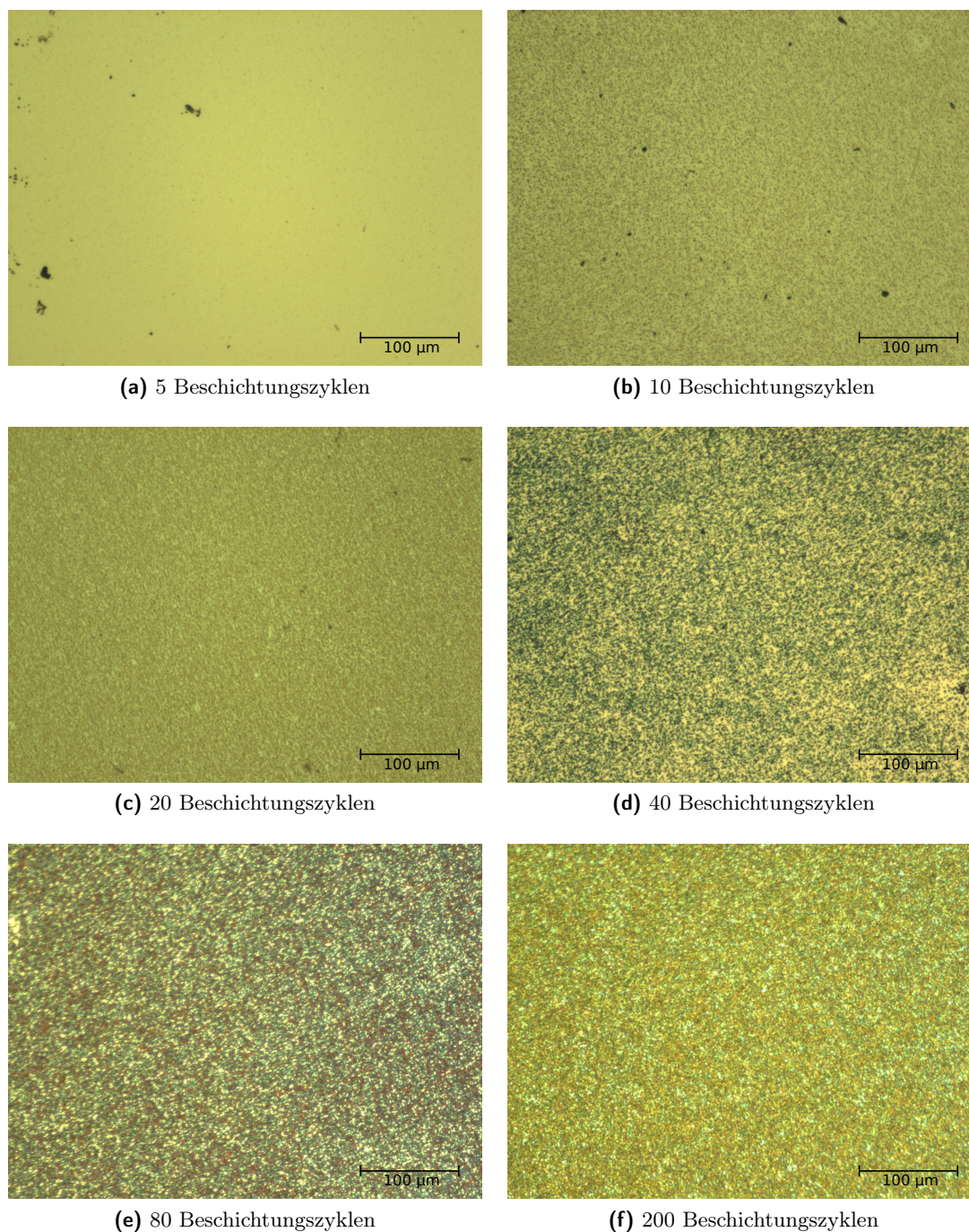


Abb. 4.21: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ beschichteten Waferstücke.

einer Höhe von 0 nm für 200 Beschichtungszyklen ist ebenfalls die Goldschicht und kann als Referenz verwendet werden.

Bereits für 5 Zyklen ist zu erkennen, dass sich auf der Goldoberfläche Partikel bilden, die eine Höhe von über 100 nm haben und bereits gerade Kanten und kleine ebene Flächen aufweisen, sodass schon von kleinen Kristallen gesprochen werden kann. Bei einer Erhöhung der Zyklenzahl auf 10 bleibt die Anzahl der Kristalle etwa konstant. Gleichzeitig werden die Kristalle größer und höher (über 300 nm). Es ist auch ein Kristall zu erkennen, der sich auf den ersten Blick stark von den anderen unterscheidet. Seine Höhe ist deutlich geringer und statt einer länglichen Form weist er eine annähernd regelmäßige sechseckige Struktur auf. Bei genauerer Betrachtung und auch beim Vergleich mit höheren Zyklenzahlen ist zu erkennen, dass die Struktur der länglichen Kristalle der Sechseckstruktur entspricht, die auf einer Seitenfläche aufgewachsen ist. Diese Kristallmorphologien, sowohl liegend als auch stehend, sind für alle weiteren Beschichtungszyklen zu beobachten. Sowohl die Größe der Kristalle, als auch die Bedeckung der Oberfläche nehmen mit steigender Zyklenzahl immer weiter zu. Im Gegensatz zu $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristallen kommt es hier deutlich häufiger zu Agglomerationen und zu verwachsenen Kristallen. Aus diesem Grund wurde mit einer Zyklenzahl von 200 versucht das Zusammenwachsen der Kristalle zu einer kristallinen Schicht zu erreichen. Wie in der Abbildung zu sehen, ist kaum noch unbedeckte Goldoberfläche vorhanden. Es hat sich jedoch keine geschlossene Schicht gebildet.

Über alle Zyklenzahlen lässt sich erkennen, dass die liegenden Kristalle nur einen kleinen Anteil an der Gesamtanzahl besitzen, aber auch, dass sie bei jeder Beschichtung vorhanden sind. Es können dementsprechend zwei Orientierungen der Kristalle auf der Oberfläche beobachtet werden, von denen die vertikalen/stehenden Kristalle deutlich häufiger auftreten.

Bevor näher auf die beiden Kristallorientierungen eingegangen wird, werden die gemessenen AFM-Bilder erneut quantitativ hinsichtlich der mittleren Höhe, der projizierten Fläche und des Volumens der abgeschiedenen Kristallschicht untersucht (Abbildung 4.23). Anstatt der gezeigten $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM-Bilder, die einen besseren Eindruck von der Morphologie geben, werden zur Berechnung dieser statistischen Größen $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ AFM-Bilder verwendet. Aufgrund der größeren Anzahl an auf den Bildern enthaltenen Kristallen steigt daher die Genauigkeit für kleinere Zyklenzahlen.

Alle drei untersuchten Größen steigen mit steigender Zyklenzahl an. Die Streuung ist im Vergleich mit den Ergebnissen des $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ geringer. Die mittlere Höhe steigt anfangs etwas stärker an, bevor sie sich einem linearen Verlauf nähert. Die von den Kristallen bedeckte Fläche steigt vor allem am Anfang stärker an, nähert sich aber bei größeren Zyklenzahlen einem Grenzwert. Dieses Verhalten ist auf die bei 200 Zyklen fast vollständige Bedeckung der Goldoberfläche zurückzuführen, es kann kaum mehr Fläche durch Kristalle bedeckt werden. Ähnlich wie bei $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ ist am linearen Verlauf des abgeschiedenen Kristallvolumens zu sehen, dass mit jedem Beschichtungszyklus eine konstante Menge an Koordinationspolymer auf der Oberfläche abgeschieden wird. Ein Unterschied besteht darin, dass es bereits bei geringen Zyklenzahlen zu einem auswertbaren Wachstum an Kristallvolumen auf der Oberfläche kommt und das Wachstum weniger stark von der Bildung von geeigneten

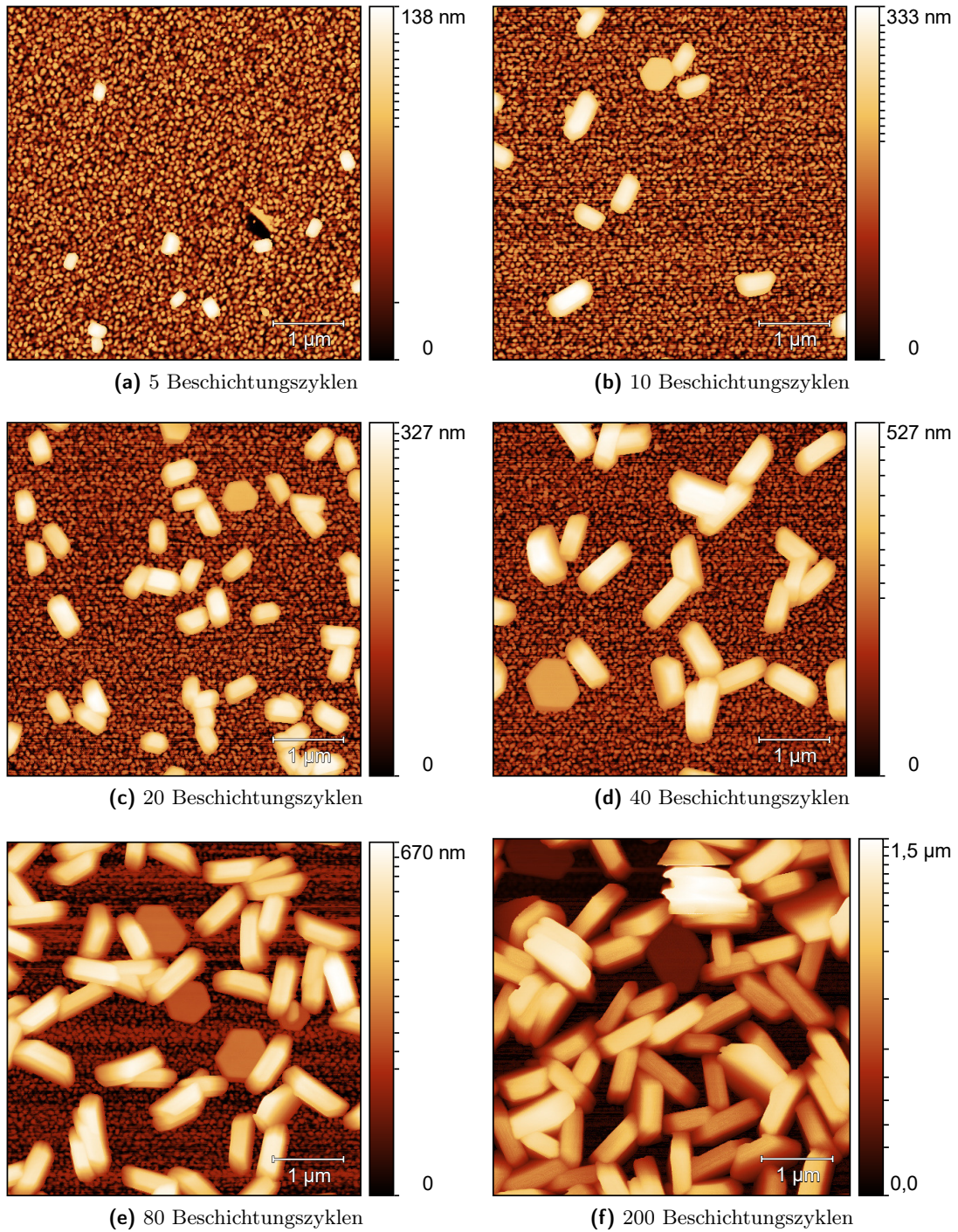


Abb. 4.22: $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ beschichteten Waferstücke. Darstellung mit einer nicht linearen Skala, um einen größeren Höhenbereich abzudecken.

Kristallisationskeimen in den ersten Beschichtungszyklen beeinflusst wird. Des Weiteren kann auch für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ keine Steigerung des pro Zyklus abgeschiedenen Materials aufgrund einer Einlagerung in Poren, wie zum Beispiel bei HKUST-1, beobachtet werden.^[125,126]

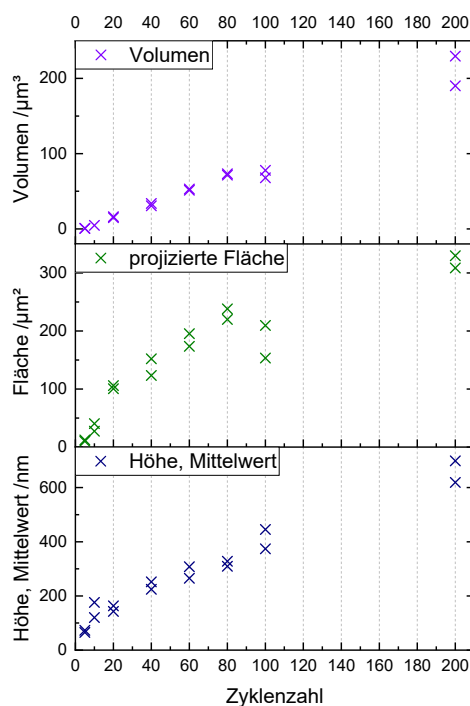


Abb. 4.23: Überblick über den Verlauf der mittleren Höhe, der projizierten Fläche und des Volumens der abgeschiedenen Kristalle in $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ AFM-Bildern (jeweils Doppelbestimmung).

Neben der Betrachtung der Morphologie der gebildeten Kristalle in Abbildung 4.22 wird in Abbildung 4.25 die Bildung und das Vorhandensein von Kristallkeimen in $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM-Bildern untersucht. Diese sind in ihrer Farbskala auf einen Bereich von 0 nm bis 20 nm begrenzt, um sowohl die Goldoberfläche, als auch kleine aufwachsende Partikel besser erkennen zu können.

Neben der Bildung erster kristallartiger Partikel kommt es bei der Beschichtung mit 5 Zyklen auch zur Bildung kleiner Inseln, die als Kristallisationskeime dienen können. Kleinere Inseln haben eine Höhe zwischen 5,5 nm und 6,0 nm und entsprechen damit bereits einer Koordination von mehreren Rhodium-*Paddle-Wheel*- und Triazinelementen. Die Verteilung der Inseln auf der Oberfläche ist gleichmäßig. Ihre Anzahl ist im Vergleich zur Anzahl der Inseln bei $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ aber deutlich geringer. Neben den kleinen Inseln bilden sich auch größere Inseln mit einer Höhe von 15 nm, die mit weiteren Beschichtungszyklen scheinbar zu Kristallen wachsen. Für 10 Zyklen nimmt die Anzahl an Inseln nicht weiter zu und auch die Größe der Inseln stagniert. Stattdessen kommt es, wie anhand der AFM-Bildern mit einem größeren Scanbereich gezeigt, bevorzugt zum Wachstum der bereits vorhandenen Kristalle. Mit steigender Anzahl an gewachsenen Kristallen ab 20 Beschichtungszyklen sinkt gleichzeitig die Anzahl an Inseln, die als Kristallisationskeime auftreten können. Trotz dieser Entwicklung der Inseln sind auch bis Zyklusanzahlen von 80 noch kleine Strukturen mit einer Höhe von 1 nm vorhanden, die nicht der Goldoberfläche entsprechen und ein Ausgangspunkt für die Bildung

weiterer Inseln und damit weiterer Kristallisationskeime sein können.

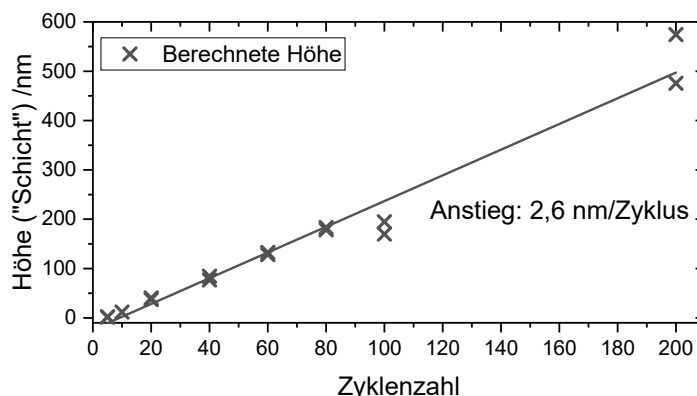


Abb. 4.24: Bestimmung der berechneten (Quotient aus abgedichtetem Volumen und untersuchter Fläche) Schichthöhe auf der Oberfläche.

In Abbildung 4.24 wird die berechnete Schichthöhe (Quotient aus Volumen an abgedichtetem Material und Bildfläche) gegen die Anzahl an Beschichtungszyklen aufgetragen. Diese Höhe unterscheidet sich von der in Abbildung 4.23 dargestellten Höhe (mittlere Höhe der Partikel), da sie auf die gesamte Messfläche normiert ist. Der Anstieg der linearen Regression der Datenpunkte beträgt 2,6 nm/Zyklus und liegt damit deutlich über dem von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$. Der Schnittpunkt mit der x-Achse liegt außerdem nahe dem Koordinatenursprung. Es findet bereits bei geringen Zykluszahlen eine Abscheidung von messbaren Mengen an Koordinationspolymer statt, wie auch in den zugehörigen AFM-Bildern (Abbildung 4.22) zu sehen ist.

Der größere Wert des Anstiegs der Regressionsgeraden lässt sich möglicherweise auf die erwartbare Art des Koordinationspolymerwachstums zurückführen. Erfolgt das Wachstum ausgehend von einer Koordination des Rhodium-*Paddle-Wheel* an der Oberfläche, so ergeben sich nach der Koordination des Triazins als Linker an der axialen Position zwei neue Koordinationsstellen für das im folgenden Zyklus angebotene Rhodium-*Paddle-Wheel*. Durch die größere Vielfalt an Koordinationsstellen scheint das Kristallwachstum im Allgemeinen gefördert zu werden. Das Wachstum pro Beschichtungszyklus ist damit auch deutlich größer als bei HKUST-1 (1,7 nm/Zyklus), obwohl bei diesem auch die Porosität den Wert beeinflusst.^[88]

Für LbL-Beschichtungen bei konstanter Wachstumsrate wird in der Literatur ein Aufwachsen senkrecht zur Substratoberfläche diskutiert.^[20,88,124,129] Für die Beschichtungen mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ ist aus chemischer Sicht aufgrund der Koordinationsstellen von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ und Triazin auch von einem vertikalen Aufwachsen auszugehen. Diese Vermutung ergibt sich aufgrund der Morphologie der auf der Oberfläche abgedichteten Kristalle. Die sechseckige Struktur der Kristalle mit den charakteristischen Winkeln von 120° findet sich auch im Linker Triazin und dessen Koordinationstopologie wieder. Dementsprechend würden die gebildeten $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ -Schichten parallel zur sechseckigen Struktur verlaufen. Das heißt, nur in den flach liegenden Kristallen wächst $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ parallel zur Oberfläche auf. In den vertikalen ausgerichteten Kristallen verlaufen die $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ -Schichten dagegen entsprechend des linearen Schichtwachstums, der chemischen Struktur und der Morphologie der Kristalle auch vertikal zur Oberfläche.

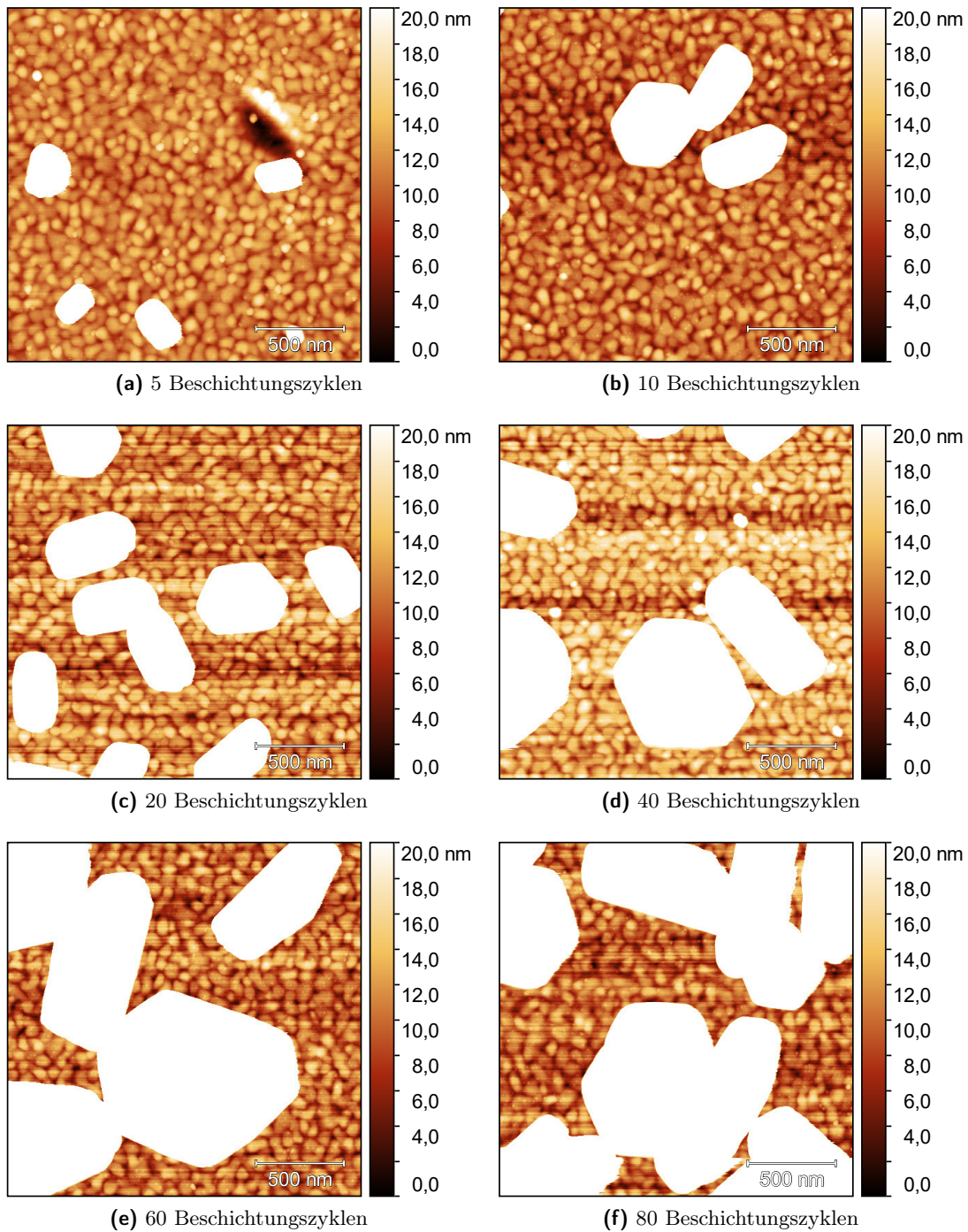


Abb. 4.25: $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ beschichteten Waferstücke. Darstellung mit einer fixen Höhe von 20 nm, um kleine Partikel auf der Goldoberfläche gut zwischen unterschiedlichen Beschichtungszyklen vergleichen zu können.

Mittels Körnungsanalyse der abgeschiedenen Kristalle lassen sich zum Beispiel die mittlere Höhe, die projizierte Fläche, der mittlere Radius der Kristalle und das Volumen auswerten. Dabei ist zu beachten, dass im Vergleich zu Abbildung 4.23 nicht allgemein alles oberhalb eines Schwellwerts betrachtet wird, sondern Informationen für jeden einzelnen Kristall vorliegen und die Verteilung der untersuchten Kristalle als Histogramm dargestellt werden kann. Nicht betrachtet werden Kristalle, die an den Rand des AFM-Bildes angrenzen, da sie meist nur unvollständig abgebildet sind und damit vor allem die Verteilung des Kristallvolumens, der Kristallfläche und des mittleren Kristallradius verfälschen können.

Die Ergebnisse der Untersuchung sind am Beispiel der mittleren Höhe der Kristalle in Abbildung 4.26 dargestellt. Die Verteilung der mittleren Höhe der Kristalle ist annähernd symmetrisch und verschiebt sich mit höheren Zyklenzahlen zu größeren mittleren Höhen. Liegende Kristallite sind als Ausreißer bei geringeren mittleren Höhen zu erkennen. Für 20, 100 und 200 Zyklen sind die liegenden Kristalle in Form eines zweiten lokalen Maximums erkennbar. In den anderen Histogrammen der untersuchten Größen können die liegenden Kristalle nicht eindeutig aufgrund der Verteilung zugeordnet werden.

Es lässt sich sagen, dass die bevorzugte Orientierung der Kristalle auf der Oberfläche durch die Untersuchung der Körnung beschrieben werden kann. Anhand von quantitativen Daten lässt sich belegen, dass nur ein geringer Teil der Kristallite auf der Oberfläche liegt und der Großteil vertikal aufwächst.

Die XRD-Daten der beschichteten Oberflächen (Abbildung 4.27) zeigen, dass ab 10 Beschichtungszyklen erste Änderungen erkennbar sind. Diese liegen im Bereich der intensivsten Reflexe von $12^\circ 2\theta$ bis $15^\circ 2\theta$ und zeigen sich als sehr breite und unscharfe Reflexe. Je nach untersuchter Probe kommt es zur Ausbildung etwas intensiverer Reflexe in diesem Bereich. Dieses Auftreten ist jedoch zufällig und kann keiner speziellen Oberflächentopographie zugeordnet werden.

Der Reflex bei $6,6^\circ 2\theta$ ist, vermutlich aufgrund seiner geringeren Intensität, erst ab 60 Zyklen zu erkennen. Die Reflexform zeigt, dass es sich nicht nur um einen einzelnen Reflex, wie im Pulverdiffraktogramm zu sehen, sondern um mindestens zwei Reflexe handelt.

Eine Zuordnung der Reflexe zu definierten Netzebenen im $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ -Kristall ist aufgrund der fehlenden Kristallstrukturdaten nicht möglich.

Zusätzlich zur Untersuchung der Beschichtung in Abhängigkeit von der Zyklenzahl sind an ausgewählten Proben weitere Untersuchungen durchgeführt worden.

Da die $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ -Kristalle auf der Oberfläche in zwei Orientierungen aufgewachsen sind, bietet es sich an diese näher zu untersuchen. Abbildung 4.28 zeigt Übersichtsaufnahmen, in denen die Ausschnitte der jeweiligen Detailaufnahmen untersucht worden sind. An der Probe, die mit 60 Beschichtungszyklen hergestellt worden ist, ist die Oberfläche eines liegenden Kristalls und eines vertikal aufgewachsenen Kristalls untersucht worden. Beispiele der diskutierten Linienprofile und Histogramme sind im Anhang in Abbildung A.4 dargestellt.

Die sehr ebene sechseckige Kristallfläche des liegenden Kristalls eignet sich besonders gut für hochauflösende AFM-Messungen. Die messbaren Höhendifferenzen sind sehr gering und betragen für einen $200 \text{ nm} \times 200 \text{ nm}$ Scanbereich 4 nm. Es sind unterschiedlich hohe Ebenen

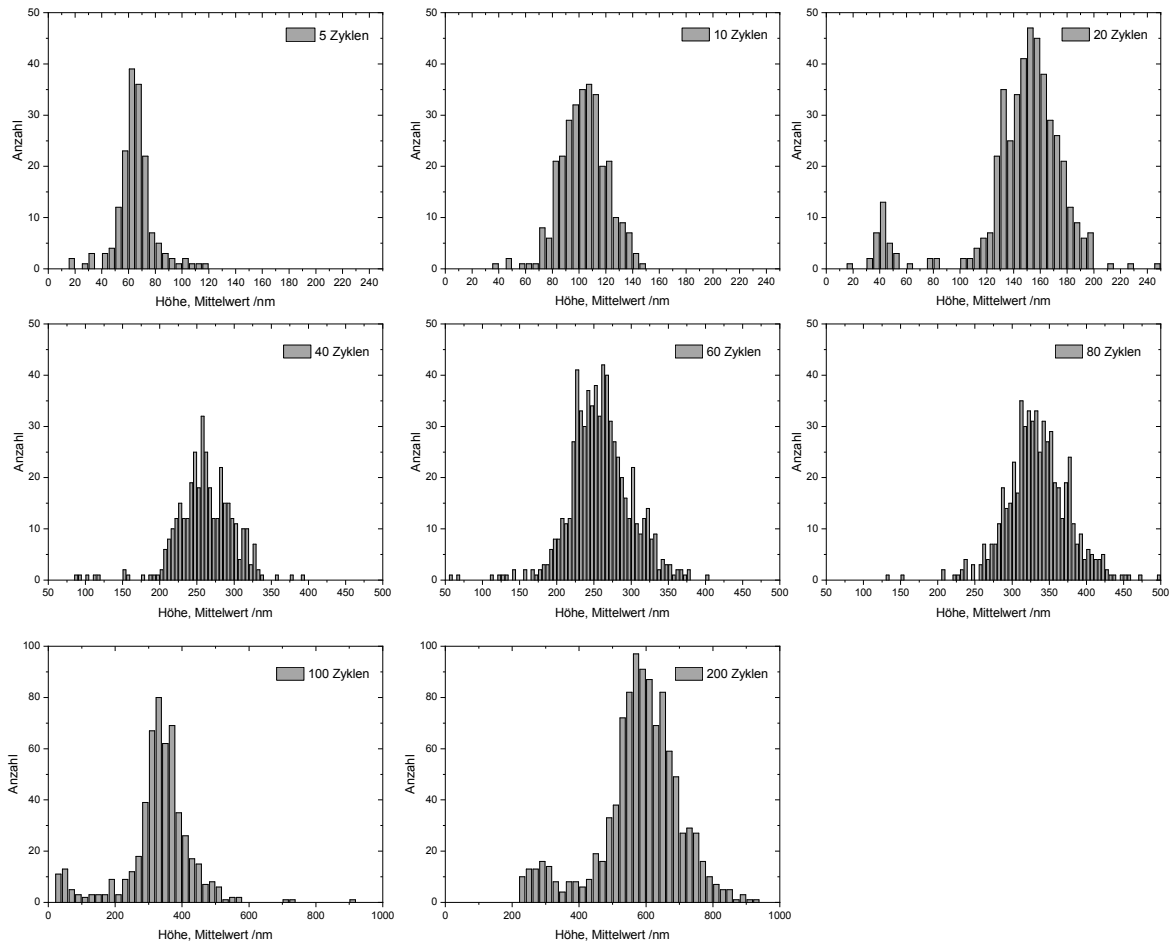


Abb. 4.26: Vergleich der Höhenverteilung der mittels Körnungsanalyse untersuchten Kristalle.

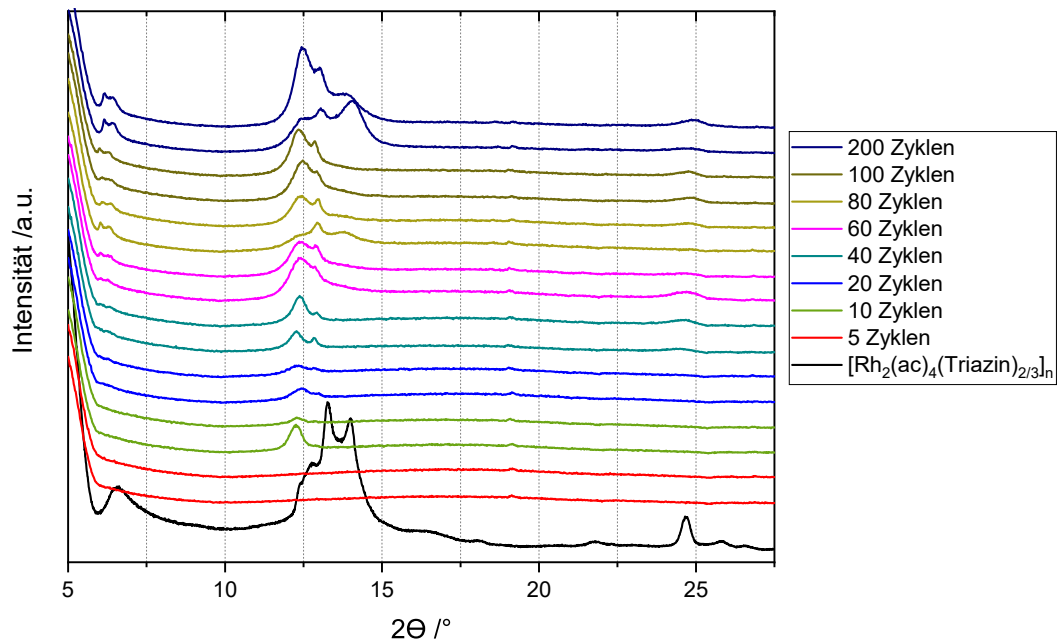


Abb. 4.27: Vergleich der Diffraktogramme der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ beschichteten Waferstücke untereinander und mit dem Pulverdiffraktogramm.

zu erkennen, die jedoch nicht so scharf getrennt sind wie bei $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristallen. Die Höhendifferenzen zwischen benachbarten Ebenen betragen 0,5 nm bis 0,6 nm und unterscheiden sich je nach ihrer Bestimmungsart (Histogramm oder Linienprofil) nur gering. Die ermittelte Höhendifferenz von deutlich weniger als 1 nm unterstützt die vorher diskutierte Ausrichtung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Schichten im Kristall, da es in dieser Richtung nicht zu einer Koordination von *Paddle-Wheel*- oder Linkermolekülen senkrecht zur Oberfläche kommen kann. Das Ausbilden neuer Schichten geht dementsprechend von mittelschwacher Wechselwirkungen an der Oberfläche gebundenen Molekülen aus.

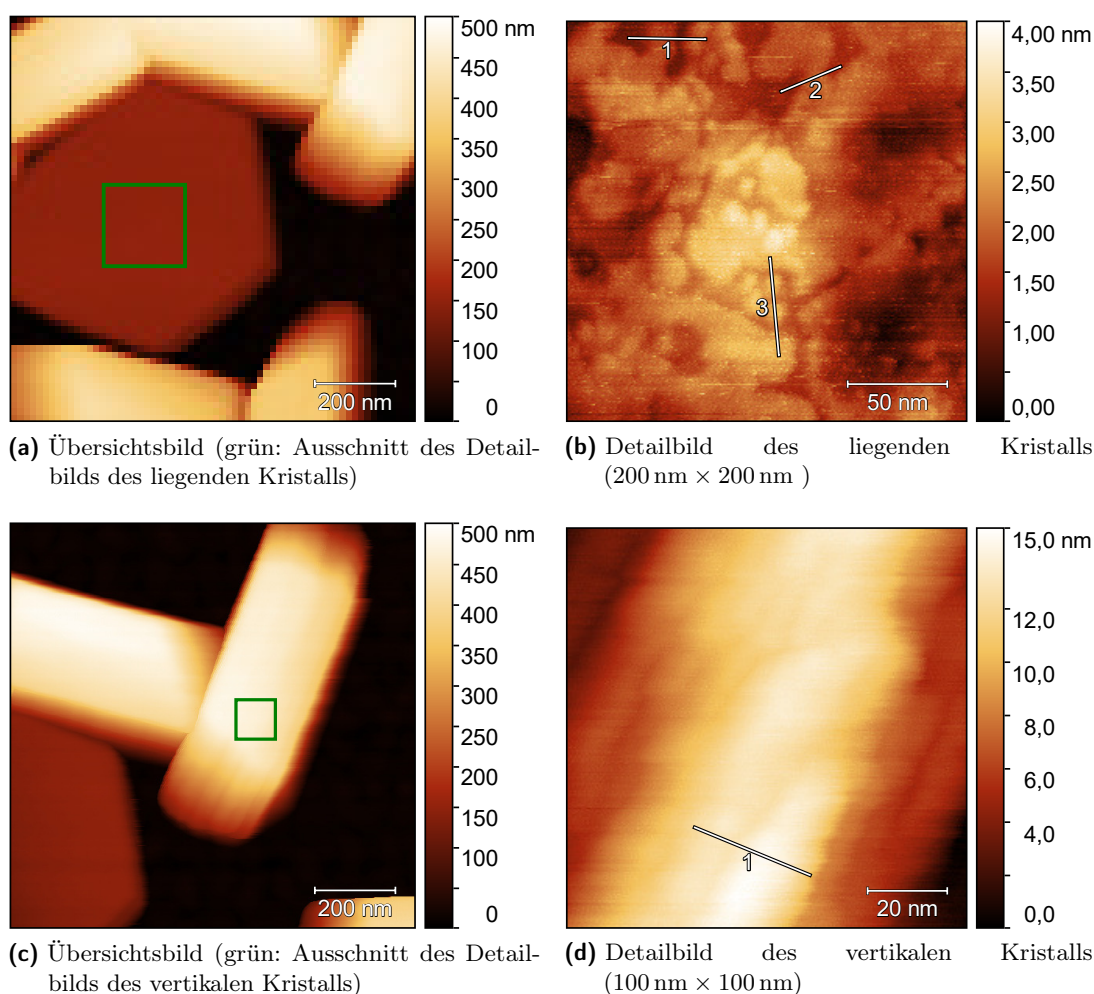


Abb. 4.28: Detailaufnahmen charakteristischer $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Kristallflächen (60 Beschichtungszyklen).

Im Gegensatz dazu können für die obere Kristallfläche des vertikalen Kristalls größere Höhenunterschiede vermutet und auch gemessen werden. Diese ergeben sich aus dem unterschiedlich starken Wachstum der Schichten durch eine unregelmäßige Koordination an den Bindungsstellen. In Abbildung 4.28d ist gut zu erkennen, dass die Kristalloberfläche aus parallel angeordneten Streifen besteht. Dieses Muster kann sich aufgrund der parallelen Anordnung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Schichten ausbilden. Außerdem ist zu sehen, dass sich keine einheitliche Kristallfläche bildet. Stattdessen kommt es zu einem bevorzugten Wachstum in der Mitte der Kristallfläche. Aufgrund dieser Wölbung ist eine Auswertung mittels Linienprofilen nur

eingeschränkt und mittels Histogrammen nicht möglich. Für die in der Abbildung dargestellten Linie ergibt sich eine Höhendifferenz von 1,6 nm zwischen der höchsten und der zweithöchsten Struktur.

Ein großer Vorteil des Vorhandenseins sowohl der flach auf der Oberfläche, als auch vertikal aufgewachsenen Kristalle ist, dass temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen in Abhängigkeit von der Ausrichtung des Kristalls durchgeführt werden können. Gleichzeitig bedeutet das auch, dass mittels dieser C-AFM-Messungen geprüft werden kann, ob sowohl entlang der Schichten, also entlang der koordinativen Bindung, als auch parallel zu diesen und damit vertikal zu den Schichten und den aromatischen Ringen des Linkers, ein Ladungstransport stattfindet.

Die Kurven in Abbildung 4.29 zeigen jedoch, dass die Kristalle in beiden Orientierungen bei Temperaturen bis 70 °C Isolatoren sind. Auch bei dem liegenden Kristall, der mit 185 nm deutlich flacher als der vertikale Kristall ist, ist selbst bei Spannungen von 10 V kein Stromfluss messbar. Der Austausch des axialen Liganden und dadurch das Aufbauen einer konjugierten Netzstruktur ist nicht ausreichend um einen messbaren Stromfluss zu erreichen.

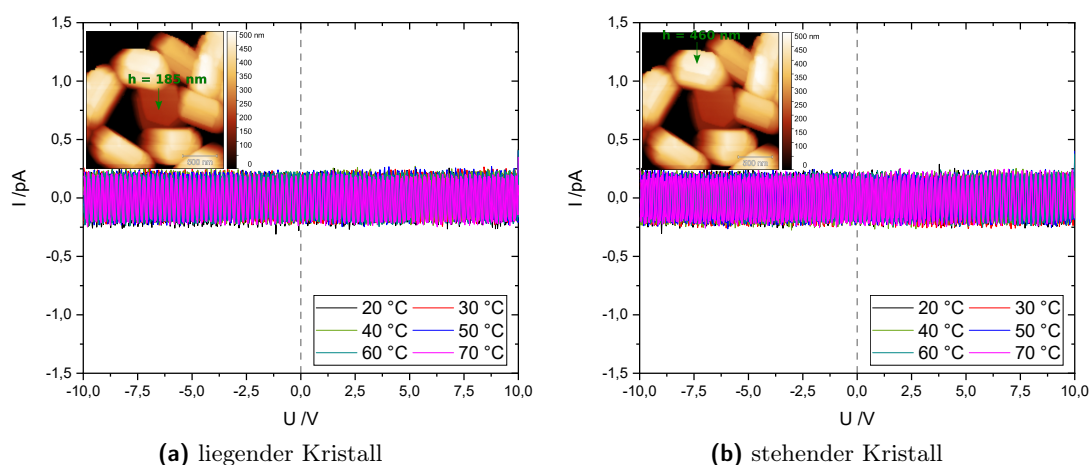


Abb. 4.29: Temperaturabhängige C-AFM-Messungen im Bereich von 20 °C bis 70 °C an $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Kristallen. Inset: jeweiliger Messpunkt im AFM-Bild.

In Vorbereitung auf EDX-Untersuchungen an einem mit 100 Zyklen $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstück sind REM-Bilder aufgenommen worden (Beispiel siehe Abbildung 4.30). Diese bestätigen die bereits in den AFM-Bildern zu sehende Orientierung der Kristalle auf der Oberfläche. Aufgrund des Blickwinkels ist noch eindeutiger zu erkennen, dass es sich bei den vertikalen Kristallen um die gleiche Morphologie wie bei den Liegenden handelt. Es ist zu erkennen, dass ein Großteil der Kristalle senkrecht aufwächst, aber ein weiterer Teil auch leicht angewinkelt. Deshalb lassen sich keine Rückschlüsse über den Winkel der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ -Schichten auf der Goldoberfläche treffen.

Die Ergebnisse der EDX-Untersuchung sind neben den Ergebnissen der XPS-Untersuchung in Tabelle 4.2 vergleichend dargestellt. Mittels EDX-Messungen ist es möglich die Zusammensetzung der liegenden und der vertikal aufgewachsenen Kristalle gegenüberzustellen. Die

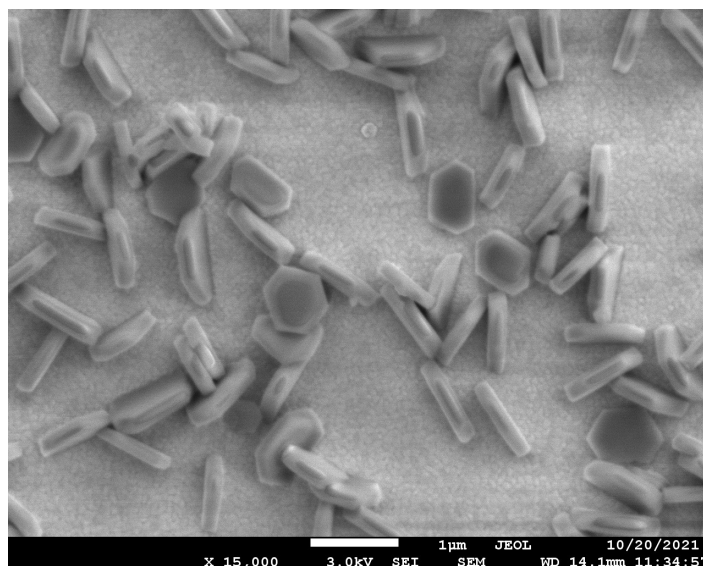


Abb. 4.30: REM-Aufnahme eines mit 100 Zyklen beschichtetem Waferstücks (15 000-fache Vergrößerung).

Anteile der enthaltenen Elemente weichen nur gering voneinander ab. Der Stickstoffanteil entspricht dem theoretisch erwarteten. Der Rhodiumanteil ist dagegen leicht geringer (2% vertikal und 3% liegend). Starke Abweichungen sind, sowohl für Sauerstoff, welcher stark unterrepräsentiert ist, als auch für Kohlenstoff, welcher überrepräsentiert ist, zu finden. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann nicht gegeben werden.

In der mittels XPS-Untersuchungen erhaltenen Zusammensetzung ist dagegen nur der Kohlenstoffanteil erhöht, was sich aber mit der starken Empfindlichkeit der XPS-Messungen für an der Oberfläche anhaftende Verunreinigungen aus der Atmosphäre und von der Beschichtung erklären lässt. Der Sauerstoffanteil liegt nah an dem theoretisch errechnetem Wert von 36%. Der Anteil an Stickstoff ist im Vergleich mit den EDX-Messungen etwas geringer, weicht aber auch von dem theoretisch erwarteten Wert nur sehr gering ab. Der Rhodiumanteil ist in den XPS-Ergebnissen noch geringer als in den EDX-Messungen. Eine mögliche Ursache ist, dass Rhodiumatome an der Oberfläche leicht unterrepräsentiert sind, da die Probe vor dem letzten Spülen in die Linkerlösung eingetaucht worden ist und Koordinationsstellen am Rhodium-*Paddle-Wheel* entsprechend mit Triazin belegt sind. Durch die geringe Eindringtiefe der verwendeten Röntgenstrahlung kann der Rhodiumanteil geringer erscheinen.

Tab. 4.2: Vergleich der mittels REM-EDX und XPS erhaltenen Zusammensetzung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Kristalle auf der Oberfläche mit der theoretischen Zusammensetzung (in Atomprozent).

$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$	XPS	EDX liegend	EDX vertikal	theoretisch
Rh	5 %	6 %	7 %	9 %
O	33 %	10 %	11 %	36 %
N	8 %	11 %	9 %	9 %
C	54 %	73 %	73 %	45 %

Die Auswertung der Bindungsenergien (Spektren siehe Abbildung 4.31) erfolgt nach einer Kalibrierung auf den Gold 4f Peak bei 84,0 eV, da das Gold des Substrats gut im Spek-

trum erkennbar ist. Die Bindungsenergie des Rhodium 3d 5/2 Peaks beträgt 310,5 eV und liegt damit bei einer deutlich größeren Bindungsenergie als $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$. Je nach Literatur werden Bindungsenergien größer als 310 eV für Rhodium(III)- und $\text{Rh}_2^{2,5+}$ -Spezies beobachtet.^[54,127,130] Eine Oxidation der Rhodium-*Paddle-Wheel*-Einheit durch den Linker Triazin ist jedoch nicht zu erwarten. Möglicherweise entsteht die Verschiebung der Bindungsenergie durch das Ausbilden zweidimensionaler Strukturen bei der Koordination von Triazin als Linker. Die Bindungsenergien der drei Kohlenstoffspezies im C 1s Detailspektrum lassen sich aliphatischen Spezies (284,8 eV), einer im Triazin an Stickstoff gebundenen Spezies (286,4 eV) und einer Carboxylatspezies (289,6 eV) zuordnen. Die Carboxylatspezies weist eine höhere Bindungsenergie als zu erwarten auf. Im O 1s Detailspektrum sind, anders als nach den XPS-Ergebnissen von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ zu erwarten, zwei Spezies vorhanden (531,8 eV, 533,7 eV). Wie beim Sauerstoff sind im Stickstoff 1s Detailspektrum zwei Spezies (400,3 eV, 402,4 eV) zu erkennen, von denen eine eine größere Bindungsenergie als erwartet aufweist.

Die Ergebnisse der XPS-Untersuchungen zeigen, dass die Bindungsenergie der Rhodiumatome und gleichzeitig die Bindungsenergie der an die Rhodiumatome gebundenen Atome um mindestens 1 eV zu höheren Bindungsenergien verschoben sind und es bei Sauerstoff und Stickstoff zur Aufspaltung in zwei Spezies kommt. Die gleichmäßige Verschiebung über alle auf der Oberfläche gebundenen Spezies hinweg deutet auf eine nur unvollständige Ladungskompensation hin, die sich nicht mittels Anpassen der Floodgun-Einstellungen beheben lässt.

Zusammenfassend lässt sich für die Synthese und Charakterisierung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ auf Oberflächen sagen, dass mikroskopisch homogene Schichten hergestellt worden sind, die ein besonders schnelles Schichtwachstum von 2,6 nm/Zyklus und ein homogenes Kristallwachstum aufweisen. Es ist bereits bei sehr kleinen Zyklenzahlen zur Bildung von Kristallen aus Inseln gekommen, die als Kristallisationskeime fungieren. Die Orientierung der Kristalle auf der Oberfläche erfolgt bevorzugt vertikal, in seltenen Fällen sind jedoch auch flach liegende Kristalle zu beobachten. Leitfähigkeitsmessungen bis 70 °C haben gezeigt, dass das Koordinationspolymer in diesem Bereich ein Isolator ist. XPS-Untersuchungen weisen eine auffällige Verschiebung der Bindungsenergien von Rhodium und an Rhodium gebundenen Atomen auf.

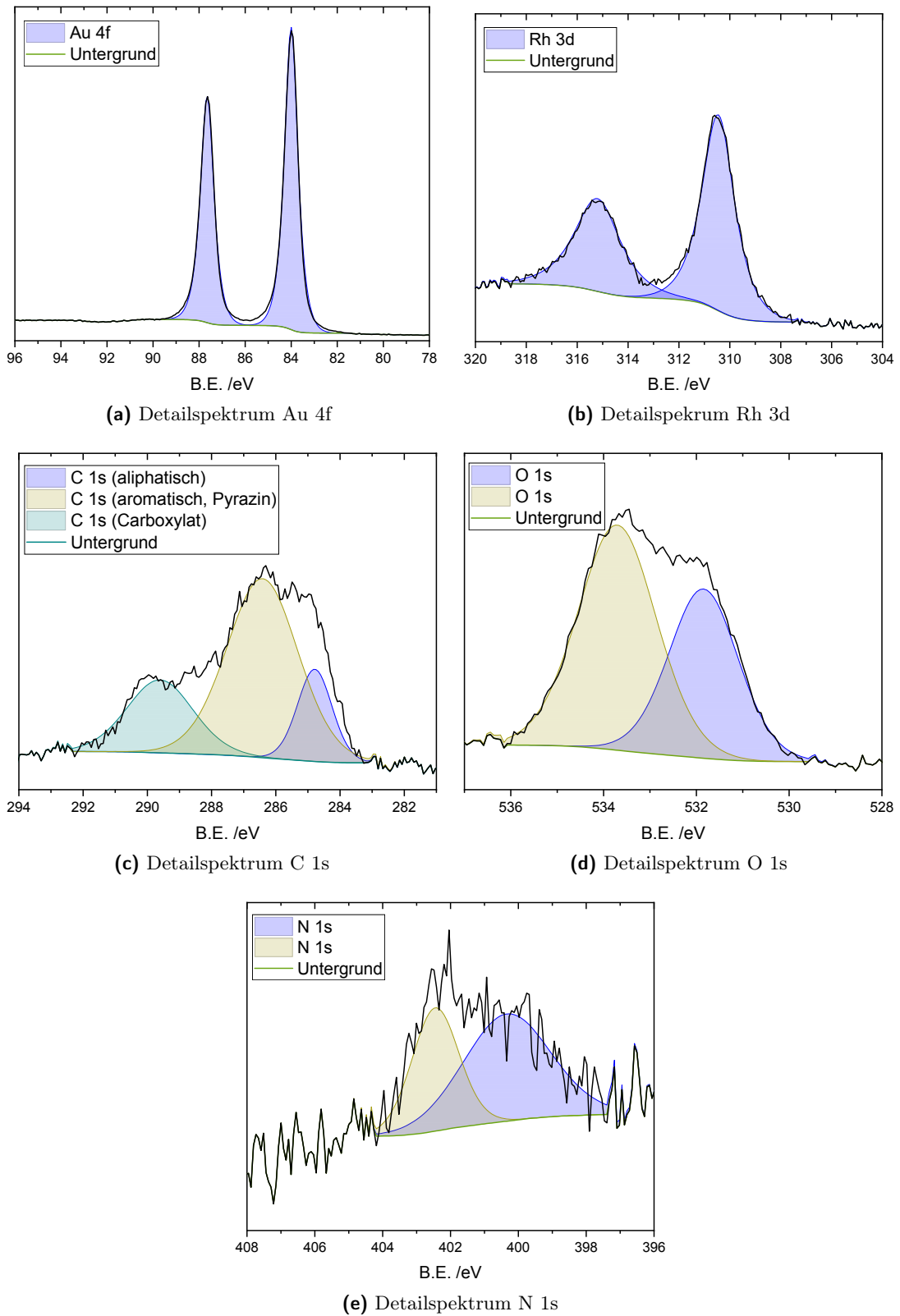


Abb. 4.31: Darstellung der XP-Spektren für eine mit 80 Zyklen beschichtete $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Oberfläche.

4.1.3 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$

Im folgenden Kapitel wird die Beschichtung des Koordinationspolymers $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ auf den funktionalisierten Goldoberflächen untersucht. Melamin als axial gebundener Ligand weist dabei als Derivat des Triazins ebenfalls drei Koordinationsstellen im aromatischen Ring auf. Die drei am Ring gebundenen Aminogruppen haben zum einen eine sterische Auswirkung auf diese Koordinationsstelle und zum anderen verändern sie durch ihren +M-Effekt die Elektronendichte im aromatischen System.

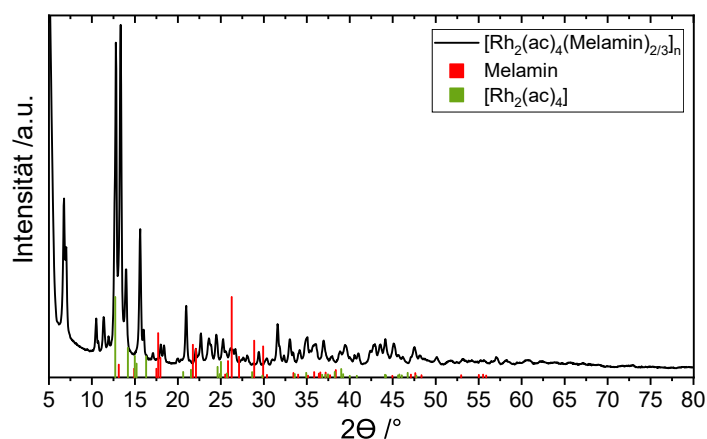


Abb. 4.32: Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe.^[47,131]

Die Ergebnisse der XRD-Untersuchungen des blauen Pulvers sind in Abbildung 4.32 vergleichend mit den Ausgangsstoffen dargestellt. Im Diffraktogramm des Produkts sind keine Eduktreflexe mehr vorhanden. Für große Netzebenenabstände sind zwei Reflexe bei $6,8^\circ 2\Theta$ und $7,0^\circ 2\Theta$ zu erkennen. Ähnlichkeiten mit der Lage der Reflexe von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ bei niedrigen Glanzwinkeln lassen auf vergleichbare Netzebenenabstände ($6,5 \text{ \AA}$) schließen, die im Allgemeinen für Koordinationspolymere üblich sind. Die Untersuchung ausreichend langer einkristalliner Nadeln ist an der zu geringen Breite dieser gescheitert (Länge: $300 \mu\text{m}$, Breite: $30 \mu\text{m}$). Mangels einer geeigneten Verbindung als Vorlage für eine Rietveldverfeinerung ist es nicht möglich die Kristallstruktur auf diesem Weg zu lösen.

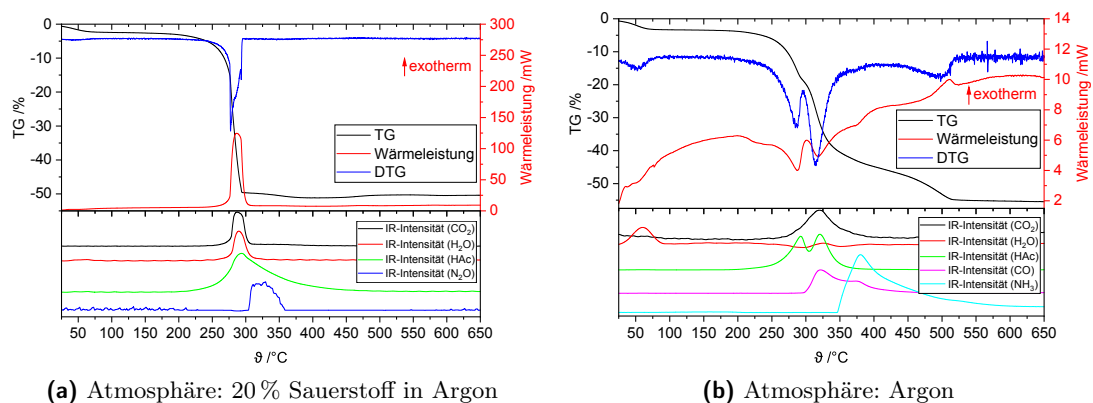


Abb. 4.33: Thermogravimetrische Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.

Die thermische Stabilität von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ ist mittels TG-DSC-Messungen untersucht worden, deren Ergebnisse in Abbildung 4.33 dargestellt sind. Die Onset-Zersetzungstemperatur beträgt in 20 % Sauerstoff in Argon 255 °C und in reiner Argonatmosphäre 270 °C. Die thermische Stabilität ist damit geringer als die von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$.

In beiden Abbildungen ist zu erkennen, dass das $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ -Pulver leicht hygroskopisch ist, da es jeweils unterhalb von 100 °C zur Abgabe von 2,5 w% Wasser kommt. Die Zersetzung in sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt in einem scharfen exothermen Reaktionsschritt. Es sind Maxima in den IR-Signalen der Zersetzungsprodukte CO_2 , H_2O , HAC und N_2O zu beobachten. Da das Maximum des N_2O -Signals etwas zu höheren Temperaturen versetzt auftritt, erfolgt zuerst ein Abspalten der äquatorialen Liganden bevor es zur Zersetzung des axialen Liganden kommt. XRD-Untersuchungen des Rückstands der TG-DSC-Messungen zeigen, dass es sich wie zu erwarten um Rh_2O_3 handelt.

Im Gegensatz dazu sind bei der Zersetzung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ in reiner Argonatmosphäre drei Zersetzungsstufen zu erkennen. Die ersten beiden Stufen sind durch das Auftreten zweier Minima in der DTG-Kurve besonders gut zu unterscheiden. Parallel zu diesen Peaks sind zwei endotherme Signale in der DSC-Kurve sichtbar. Aufgrund der ebenfalls parallel verlaufenden Maxima im HAC-IR-Signal kann auf eine zweistufige Abspaltung der äquatorial koordinierten Liganden geschlossen werden. Die dritte Zersetzungsstufe kann wegen des zugehörigen Maximums des NH_3 -IR-Signals der Abspaltung und Zersetzung des axialen Liganden zugeordnet werden. Der nach der Zersetzung im Tiegel verbleibende Rückstand ist elementares Rhodium.

In Vorbereitung auf geplante temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen lässt sich sagen, dass $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ im möglichen Messbereich thermisch stabil ist und untersucht werden kann.

Zur Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ auf Oberflächen sind diese mit 17, 40, 60, 80 und 100 Zyklen beschichtet worden. In Abbildung 4.34 sind Lichtmikroskopaufnahmen der beschichteten Oberflächen beispielhaft dargestellt. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Koordinationspolymeren sind in den Mikroskopaufnahmen keine homogenen Beschichtungen in Form regelmäßig verteilter Partikel zu erkennen. Bei 40 Schichten sind im Mikroskopbild kaum Änderungen im Vergleich zu einer unbeschichteten Oberfläche festzustellen. Obwohl es im beim Dip-Coating eingetauchten Bereich nicht zur sichtbaren Abscheidung gekommen ist, ist im Bereich des Meniskus (Definition des Bereichs siehe Abbildung 3.3) die Abscheidung von Material zu erkennen. Mit steigender Zyklenzahl nimmt die Menge an sichtbaren Abscheidungen im eingetauchten Bereich zu. Neben Partikeln sind nach und nach auch nadelförmige Kristalle zu erkennen. Für 100 Zyklen zeigt sich, dass die Nadeln bereits die eingetauchte Fläche dominieren. Noch besser ist die Ausbildung von Nadeln im zugehörigen Bild des Meniskus zu sehen. Viele Nadeln liegen auf der Oberfläche auf, zeigen aber keine bevorzugte Orientierung ihrer Längskante zum Beispiel in Eintauchrichtung.

Die Untersuchung der Oberflächen mittels AFM-Messungen bestätigt die Erkenntnisse aus den lichtmikroskopischen Aufnahmen. Neben den in Abbildung 4.35 beispielhaft gezeigten $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ großen AFM-Bildern des eingetauchten Bereichs sind an unterschiedlichen

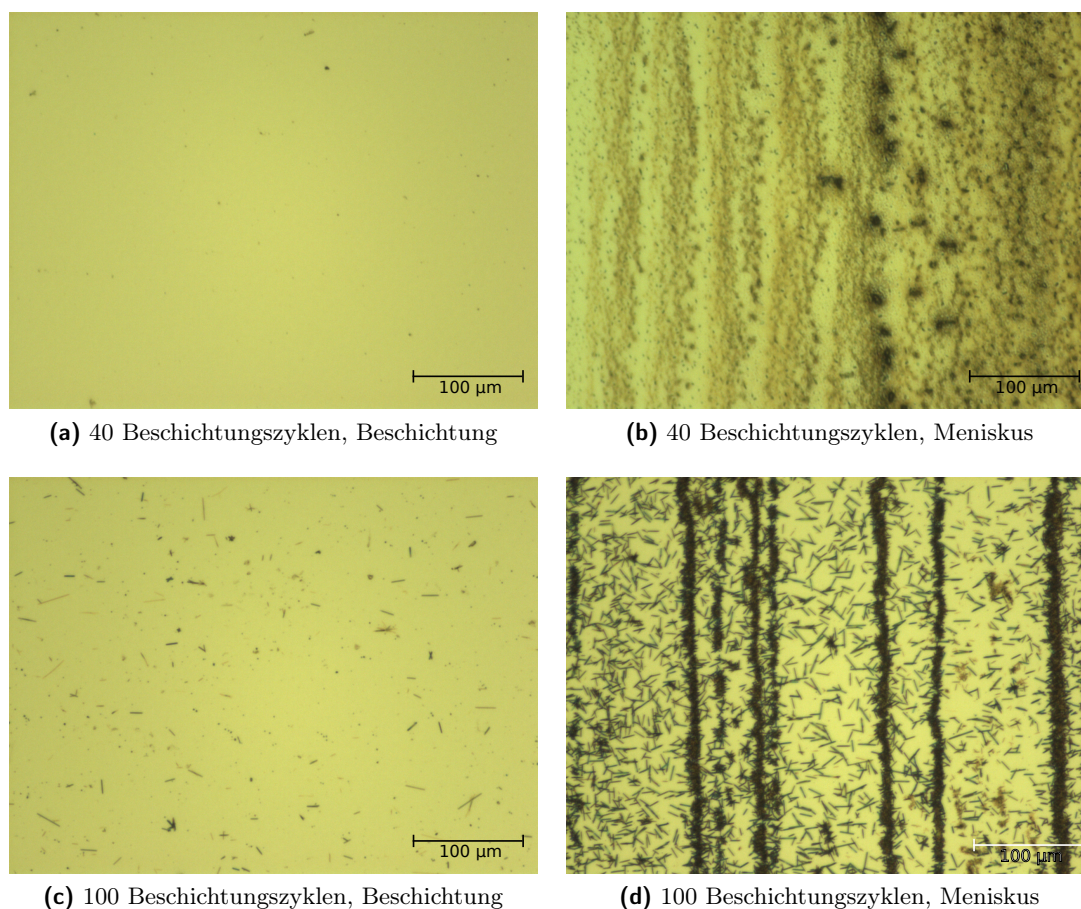


Abb. 4.34: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstücke. Die jeweils linke Bildkante zeigt in Richtung der Unterseite des eingetauchten Waferstücks.

Stellen auch $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ Bilder aufgenommen worden. Für 40 Beschichtungszyklen sind keine abgeschiedenen Kristalle oder Schichten zu beobachten, sondern nur die Goldoberfläche. Das für 100 Beschichtungszyklen aufgenommene AFM-Bild zeigt zwei auf der Oberfläche abgeschiedene aneinander gewachsene Nadeln mit einer Länge von $5\ \mu\text{m}$ und $10\ \mu\text{m}$ und einer Höhe von $190\ \text{nm}$ (lange Nadel) und $160\ \text{nm}$ (kurze Nadel). In den AFM-Bildern sind erst ab 80 Zyklen nadelförmige Kristalle im eingetauchten Bereich zu finden. Wie in der Abbildung zu sehen, bilden sich bereits bei 40 Zyklen nadelförmige Kristalle im Bereich des Meniskus. Mit steigender Zyklenzahl wachsen diese Nadeln deutlich und lagern sich nicht nur parallel zur Oberfläche an, sondern bilden Haufen.

Die Ergebnisse dieser AFM-Messungen zeigen, dass die Abscheidung und Kristallisation von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ auf den funktionalisierten Oberflächen im Vergleich mit den anderen Koordinationspolymeren stark gehemmt ist. Eine Ursache dafür kann eine langsamere Koordination des Melamins an axialer Position sein, die aufgrund der im Vergleich zu den Wasserstoffatomen beim Triazin sterisch anspruchsvolleren Aminogruppen gehemmt wird. Im Bereich des Meniskus treten aufgrund von Konzentrationsunterschieden und Grenzflächeneffekten für die Kristallisation geeignetere Bedingungen auf, sodass es zur gehäuften Bildung von Nadeln kommt. Möglicherweise kommt es trotz tieferem Eintauchen in die Spüllösung zu einem unvollständigen Spülen im Bereich des Meniskus und dadurch zum Ausfallen von Koordinations-

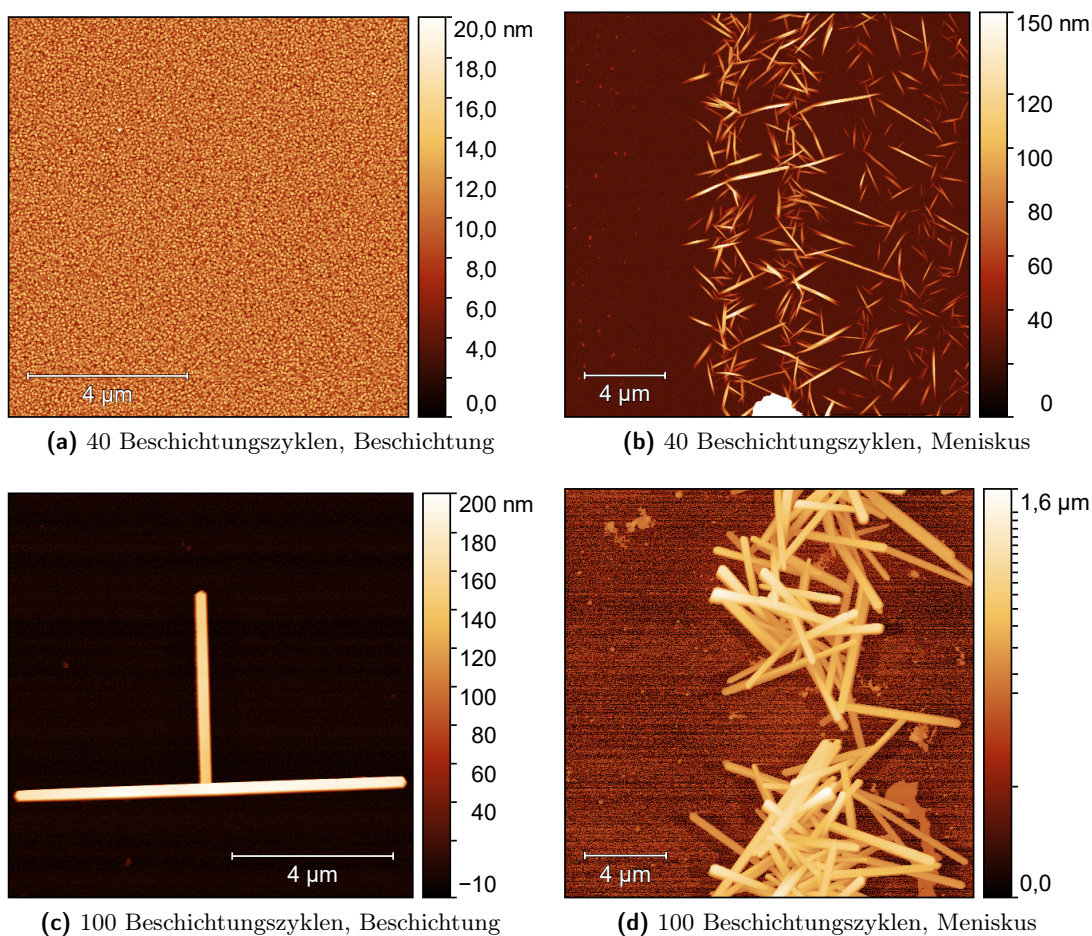


Abb. 4.35: $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ (Beschichtung) und $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ (Meniskus) AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstücke. Darstellung teilweise mit einer nicht linearen Skala, um einen größeren Höhenbereich abzudecken.

polymer nach Kontakt der Eduktlösungen und einer Adsorption der Kristalle an der Oberfläche.

AFM-Bilder mit einer geringeren Scangröße (siehe Abbildung 4.36) und einer entsprechend höheren Auflösung ermöglichen es Aussagen über die anfängliche Phase der Kristallisation zu treffen. Für 17 Beschichtungszyklen ist das Ausbilden kleiner Inseln zu erkennen. Diese sind circa 2,5 nm hoch und gleichmäßig über das gesamte Bild verteilt. An den Goldkorn Grenzen bilden sich vereinzelt größere Inseln mit einer Höhe von 5 nm. Auffällig ist, dass die Inselbildung im Vergleich zu $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ noch nicht weiter fortgeschritten ist und sich keine größeren Inseln gebildet haben. Das Vergrößern der Inseln ist erst für 40 Zyklen zu beobachten, bei denen sich bei den anderen Koordinationspolymeren bereits eine Vielzahl an Kristallen gebildet hat. Die Höhe der Inseln an den Korn Grenzen hat sich mehr als verdoppelt. Außerdem haben sie nicht mehr die Form eines einzelnen runden Partikels, sondern weisen eine unregelmäßigere Struktur auf, die einem Aneinanderwachsen mehrerer Partikel ähnelt. Neben dem Wachstum der größeren Inseln ist die Oberfläche noch stärker mit sehr kleinen Inseln bedeckt. Für 60 Zyklen ändert sich die Höhe und Anzahl der Zyklen kaum. Deutlich auffälliger ist aber, dass es zur Ausbildung erster nadelförmiger Kristalle kommt,

deren Länge zwischen $0,5\ \mu\text{m}$ und $0,8\ \mu\text{m}$ und deren Höhe zwischen $12\ \text{nm}$ und $18\ \text{nm}$ beträgt. Diese weisen noch keine scharfen Kanten auf, sind aber schon deutlich als Vorstufe der in Abbildung 4.35 gezeigten Nadeln erkennbar. AFM-Bilder mit einem größeren Scanbereich von $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$ zeigen, dass diese Stelle die Einzige ist, an der diese Nadelbildung erkennbar ist. Durch die Seltenheit kann diese Bildung auch für andere Zyklenzahlen übersehen werden, da der Messbereich des AFM begrenzt ist. Das zeigt sich auch für 80 Zyklen. Es sind keine nadelförmigen Kristalle erkennbar, sondern nur die aus 40 Zyklen bekannten kleinen und großen Inseln.

Das Kristallisationsverhalten von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ ähnelt stark dem Kristallisationsverhalten von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$, wobei die Kristallisation deutlich verspätet und in geringerem Umfang einsetzt. Der allgemeine Verlauf der Inselbildung und des anschließenden Kristallwachstums aus diesen Inseln ist ebenfalls mit der für MOFs beschriebenen Literatur vergleichbar.^[88]

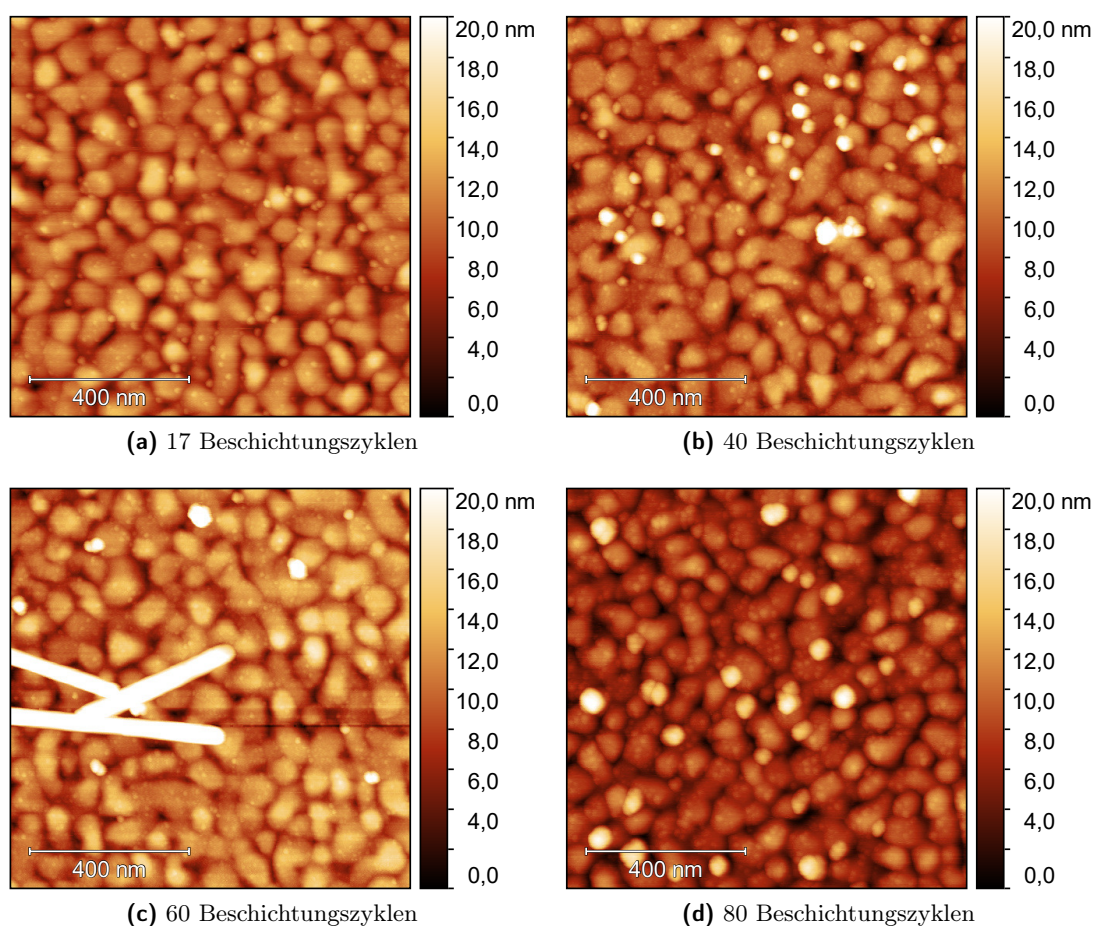


Abb. 4.36: $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstücke. Darstellung mit einer fixen Höhe von $20\ \text{nm}$, um kleine Partikel auf der Goldoberfläche gut zwischen unterschiedlichen Beschichtungszyklen vergleichen zu können.

Die Untersuchungen der beschichteten Proben mittels XRD sind in Abbildung 4.37 vergleichend mit den Daten des Pulvers dargestellt. Von 40 bis 100 Beschichtungszyklen sind keine Reflexe vorhanden. Für niedrige Zyklenzahlen ist das aufgrund des Mangels an kristalliner Strukturen zu erwarten. Die Proben mit 100 Beschichtungszyklen enthalten zwar kristallines Material, die Menge ist allerdings zu gering, um sichtbare Reflexe zu erhalten.

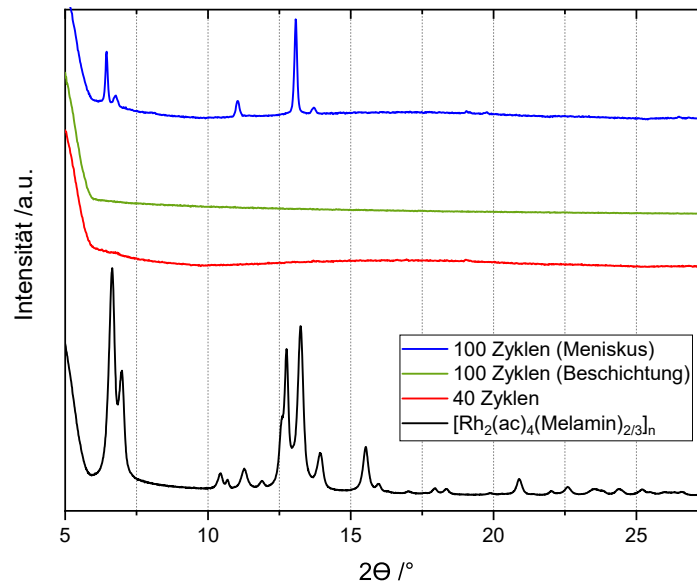


Abb. 4.37: Vergleich ausgewählter Diffraktogramme der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstücke untereinander und mit dem Pulverdiffraktogramm.

In Ergänzung zu den Diffraktogrammen des eingetauchten Bereichs ist in der Abbildung auch ein Diffraktogramm des Meniskus der mit 100 Zyklen beschichteten Probe enthalten. In diesem sind scharfe Reflexe zu erkennen, wie aufgrund der Menge an nadelförmigen Kristallen erwartet werden kann. Ein Teil der Reflexe der Pulverprobe sind ausgelöscht. Eine zugrundeliegende Vorzugsorientierung kann wegen der Nadelform der Kristalle angenommen werden. In den AFM-Bildern ist diese Vorzugsorientierung darin zu sehen, dass die Nadeln flach oder mit nur einem Winkel deutlich kleiner als 90° auf der Oberfläche liegen.

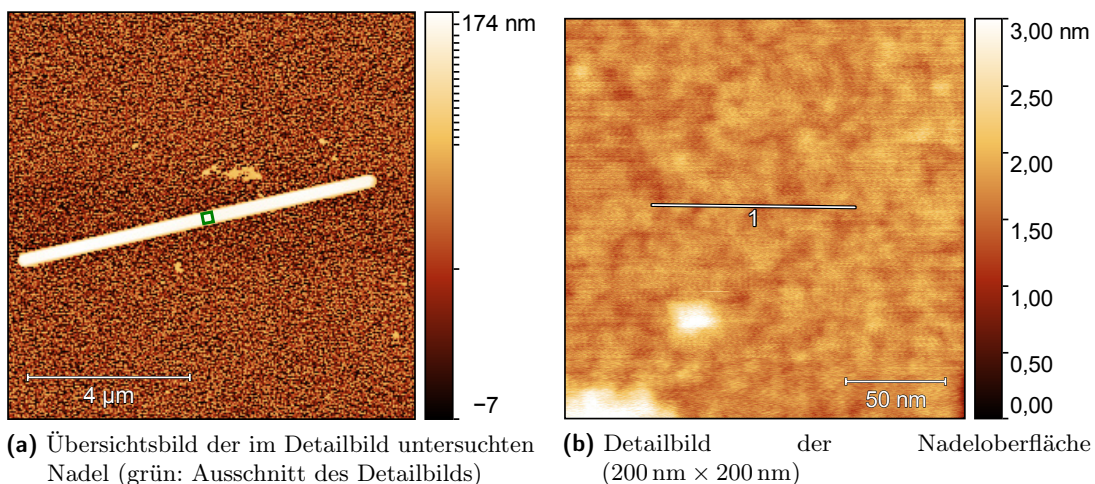


Abb. 4.38: Detailaufnahme einer charakteristischen $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ -Kristallfläche (100 Beschichtungszyklen).

Um einen Eindruck der Oberflächenstruktur der Kristallflächen der Nadeln zu erhalten sind hochauflösende AFM-Messungen durchgeführt worden. In Abbildung 4.38 ist zu erkennen, dass die Oberfläche der Nadel sehr regelmäßig ist und keine Stufen oder Terrassen aufweist. Stattdessen besitzt die Oberfläche eine sehr gleichmäßige und glatte Berg-Tal-Struktur auf,

die sich aber aufgrund der geringen Höhenunterschiede nicht mittels eines Histogramms der Höhenwerte in Zahlen fassen lässt. Eine Auswertung des Linienprofils (Anhang Abbildung A.5) ergibt eine Höhendifferenz von etwa 0,4 nm (kritische Dimensionen) bis 0,5 nm (manuell), wobei Erstere aufgrund des vergleichsweise ungünstigen Fits kritisch zu betrachten ist. Aufgrund der fehlenden Kristallstruktur ist es schwierig diese Höhendifferenz zuzuordnen. Die Größenordnung entspricht etwa der Hälfte einer $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ -Melamin-Einheit.

Die Ergebnisse der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen sind in Abbildung 4.39 dargestellt. $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ ist selbst bei Temperaturen von 80 °C und Spannungen von 10 V ein Isolator. Der Einfluss der Aminogruppen auf die elektronische Struktur des Triazinrings beeinflusst nicht die Leitfähigkeit des Koordinationspolymers.

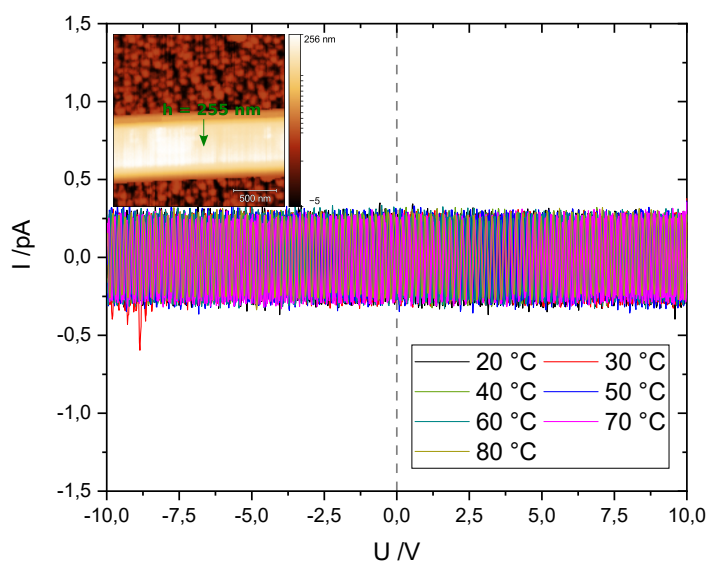
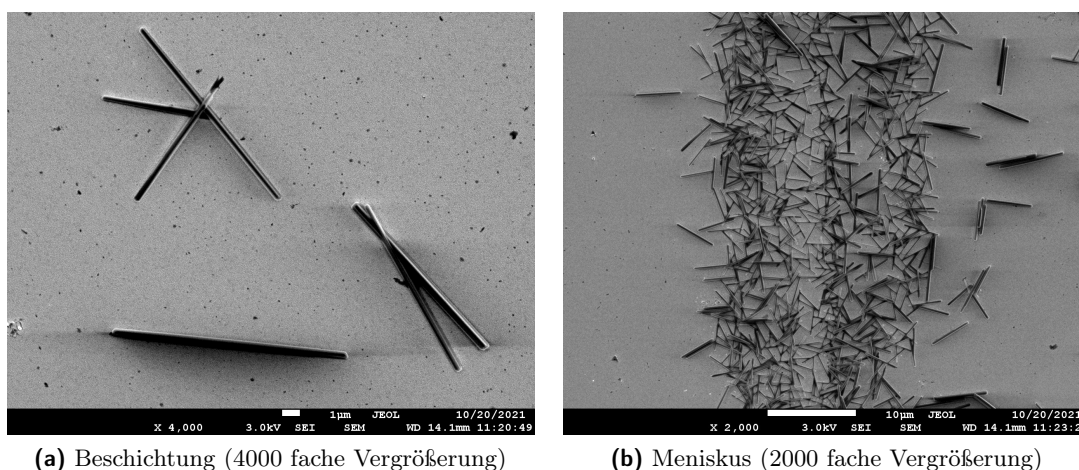


Abb. 4.39: Temperaturabhängige C-AFM-Messungen im Bereich von 20 °C bis 80 °C an einer $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ -Nadel. Inset: Messpunkt im AFM-Bild.

Die in Vorbereitung auf EDX-Messungen aufgenommenen REM-Bilder (Abbildung 4.40) zeigen ebenfalls nadelförmige Kristalle, die zum Teil einzeln auf der Oberfläche aufwachsen und zum Teil auch miteinander verwachsen sind. In der REM-Aufnahme der Kristalle am Meniskus ist besser als im AFM-Bild zu sehen, dass die Nadeln mit ihrer langen Seite parallel oder nur in kleinen Winkeln zur Oberfläche liegen.

In Tabelle 4.3 sind die Ergebnisse der EDX-Messung der aus den XPS-Messungen erhaltenen und der theoretischen Zusammensetzung gegenübergestellt. Sowohl der Rhodiumanteil, als auch der Stickstoffanteil weichen nur gering von den theoretisch erwarteten Werten ab. Wie schon bei den anderen Koordinationspolymeren zu beobachten kommt es zu einer Überbestimmung an Kohlenstoff und einer Unterbestimmung von Sauerstoff.

Größere Abweichungen sind bei der anhand der XPS-Messung erhaltenen Zusammensetzung zu beobachten, die nur für einen Messpunkt im Bereich des Meniskus ausgewertet worden ist. Aufgenommene Spektren an Messpunkten im eingetauchten Bereich zeigen zwar Peaks der vier untersuchten Elemente, eine Auswertung ist aufgrund des schlechten Signal-Rausch-



(a) Beschichtung (4000 fache Vergrößerung)

(b) Meniskus (2000 fache Vergrößerung)

Abb. 4.40: REM-Aufnahme eines mit 100 Zyklen beschichtetem Waferstücks.

Verhältnisses nicht sinnvoll.

Sowohl der Rhodiumgehalt als auch der Stickstoffgehalt liegen deutlich unter den erwarteten Werten. Das kann auf den Einfluss adsorbierter Verunreinigungen zurückgeführt werden, die den Kohlenstoffanteil erhöhen. Das Verhältnis zwischen Rhodium- und Stickstoffanteil entspricht trotz des zu niedrigen absoluten Werts dem theoretischen Verhältnis. Der Anteil an Sauerstoff weicht nur gering vom Theoriewert ab.

Tab. 4.3: Vergleich der mittels REM-EDX und XPS erhaltenen Zusammensetzung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ -Nadeln auf der Oberfläche mit der theoretischen Zusammensetzung (in Atomprozent).

$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$	XPS	EDX	theoretisch
Rh	4 %	7 %	8 %
O	30 %	13 %	33 %
N	9 %	19 %	17 %
C	57 %	61 %	42 %

In den in Abbildung 4.41 dargestellten Detailspektren ist auch das Gold 4f Spektrum dargestellt, dessen Au 4f 7/2 Peak zur Kalibration der Bindungsenergien verwendet worden ist. Die Bindungsenergie des Rhodium 3d 5/2 Peaks beträgt 308,9 eV und ist damit nur geringfügig größer als die Bindungsenergie in $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$.^[54] Die in der Abbildung zu sehende Schulter ist vermutlich auf die bereits für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]$ beschriebenen Aufladungseffekte zurückzuführen, die hier deutlich weniger stark ausgeprägt auftreten. Ein Fit mit einer zweiten Spezies ermöglicht aber keine sinnvolle Auswertung. Das Kohlenstoffdetailspektrum zeigt die drei zu erwartenden Spezies in Form von aliphatischem Kohlenstoff des Acetats und von Verunreinigungen (284,7 eV), aromatischem Kohlenstoff im Melamin (285,8 eV) und Carboxylatkohlenstoff des Acetats (288,2 eV). Im Sauerstoffdetailspektrum sind zwei Spezies zu erkennen, obwohl nur eine Spezies aus der Carboxylatgruppe erwartet wird. Das Auftreten der zweiten Spezies kann, wie vorher beschrieben, durch Aufladungseffekte entstehen. Die Bindungsenergien beider Spezies (531,9 eV und 532,8 eV) liegen im Bindungsenergiebereich von Carboxylatkohlenstoff. Im Stickstoffdetailspektrum ist nur eine Spezies (399,2 eV) vorhanden,

die anhand ihrer Bindungsenergie einer Aminospezies zugeordnet werden kann. Wegen der chemischen Struktur des Melamins mit zwei unterschiedlich gebundenen Stickstoffatomen hätten zwei Spezies erwartet werden können. Da die Bindungsenergien der Aminostickstoffe jedoch sehr ähnlich sind, kommt es zu einer Überlagerung.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ anhand der durchgeführten Experimente nicht geeignet ist, homogene (Kristall-)Schichten auf funktionalisierten Goldoberflächen auszubilden. Inseln, die als Kristallisationskeime dienen können, entstehen erst nach vielen Beschichtungszyklen. Zur Ausbildung von Kristallen auf der Oberfläche kommt es selbst nach 100 Beschichtungszyklen nur sporadisch. Eine Abscheidung in Form von Kristallen erfolgt am Meniskus. Einzelne Nadeln auf der Oberfläche sind genauer untersucht worden. Dabei hat sich gezeigt, dass $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ ein Isolator ist.

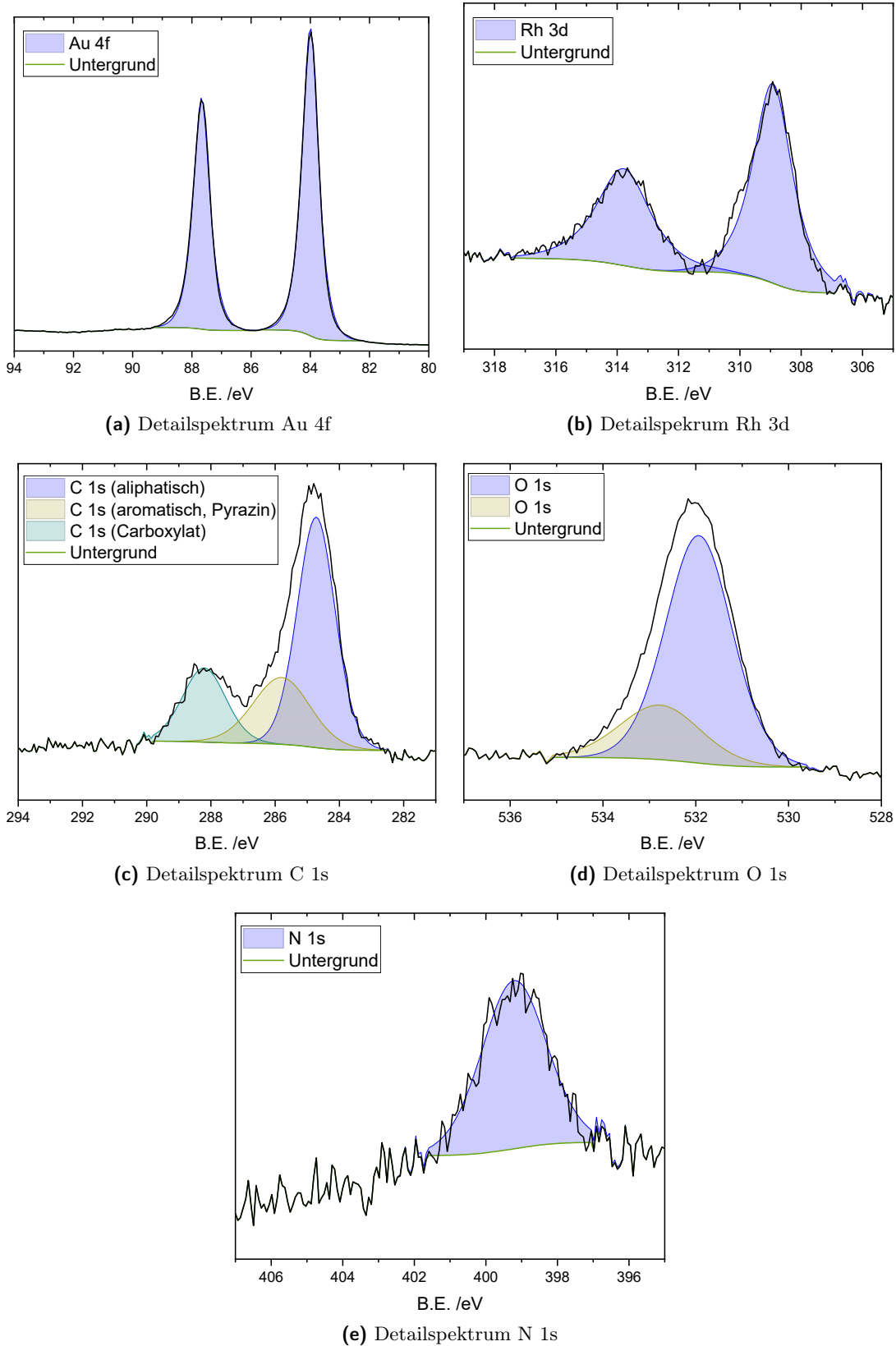


Abb. 4.41: Darstellung der XP-Spektren für eine mit 100 Zyklen beschichtete $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ -Oberfläche.

4.1.4 Vergleich und Zusammenfassung

Alle drei in den vorherigen Kapiteln untersuchten Koordinationspolymere weisen ein strukturell ähnliches Grundgerüst auf. Zentraler Bestandteil ist dabei jeweils die $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ -*Paddle-Wheel*-Struktur. Es unterscheiden sich nur die zur Ausbildung des Koordinationspolymers gewählten Linker, die alle auf einem Stickstoff enthaltenden Heterozyklus basieren. Die thermische Stabilität liegt für alle drei Koordinationspolymere oberhalb von 200 °C.

Unterschiede zeigen sich vor allem in der Kristallmorphologie der auf der Oberfläche abgechiedenen Schichten und allgemein auch im Kristallisationsverhalten. $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ bildet vorwiegend quaderförmige, $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ hexagonale und $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ nadelförmige Kristalle aus. Sowohl für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ als auch für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ kann eine konstante Zunahme an abgechiedenem Material pro Beschichtungszyklus beobachtet werden, die in Kombination mit der Orientierung der Kristalle auf ein vertikales Aufwachsen der Koordinationspolymerketten und -schichten deutet. Für $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ kann das mittels XRD-Untersuchungen aufgrund der Reflexauslöschung bewiesen werden. Ein endgültiger Beweis ist aufgrund mangelnder Kristallstrukturdaten von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ in diesem Fall nicht möglich. Eine weitere Auffälligkeit im Beschichtungsverhalten liegt darin, dass bei der Beschichtung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ mit 2,6 nm/Zyklus deutlich mehr Material abgechieden wird als bei $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ (0,7 nm/Zyklus) und sich das auch in der Inselbeziehungsweise Kristallkeimbildung zeigt. Eine Erklärung hierfür ist die größere Anzahl an Koordinationsstellen bei $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ aufgrund des Ausbildens zweidimensionaler Netzwerke. Mehr Koordinationsstellen erlauben entsprechend auch das Abscheiden von mehr Material.

Wird das mit dem Triazin strukturell ähnliche Melamin als Linker verwendet, so kann nur eine sporadische Kristallisation beobachtet werden, die auf eine sterische Hemmung durch die enthaltenen Aminogruppen zurückgeführt werden kann.

Die Variation des axial koordinierten Linkers beeinflusst die Leitfähigkeit der Koordinationspolymere nicht. Alle untersuchten Kristalle weisen selbst bei erhöhten Temperaturen von bis zu 90 °C keine Leitfähigkeit auf und sind alle elektrische Isolatoren.

Die Bestimmung der Zusammensetzung der Kristalle auf der Oberfläche mittels EDX und XPS eignet sich vor allem zur Bestimmung des Rhodium-Stickstoffverhältnisses, das für alle untersuchten Koordinationspolymere nah am theoretischen Wert liegt oder diesem entspricht. Die Bestimmung von Sauerstoff und Kohlenstoff in den EDX-Messungen und des Kohlenstoffs in den XPS-Messungen weist jedoch große Abweichungen auf.

Da die Variation des axial gebundenen Linkers keine Änderung der gemessenen Leitfähigkeit bewirkt hat, werden im Folgenden die äquatorial gebundenen Acetate ausgetauscht, um den Einfluss der äquatorialen Liganden auf die Leitfähigkeit und das Kristallisationsverhalten zu untersuchen.

4.2 Acetamidathaltige Koordinationspolymere

Nachdem in dem vorherigen Kapitel ausführlich der Einfluss des axialen Linkers auf das Kristallisationsverhalten und die Leitfähigkeit untersucht worden ist, wird im Folgenden der Einfluss des äquatorialen Linkers untersucht. In der Literatur wird bereits der Austausch der Acetatliganden im $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$ mit Acetamidat beschrieben und das synthetisierte $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ -*Paddle-Wheel* untersucht.^[52–54] Dabei zeigt sich eine Verschiebung des Halbwellenpotentials der Redoxreaktion $\text{Rh}_2^{4+} \rightleftharpoons \text{Rh}_2^{5+}$ zu niedrigeren Potentialen, je mehr Acetat durch Acetamidat ausgetauscht ist. Die elektronische Struktur der *Paddle-Wheel*-Einheit und damit die Oxidierbarkeit ändert sich durch die größere Elektronendichte an den Rhodiumatomen aufgrund der Amidate.

Die Synthese des Koordinationspolymers $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ und eine sehr eingeschränkte Charakterisierung ist von Handa et al. beschrieben.^[32] Die für diese Arbeit wichtigste Erkenntnis ist, dass das Koordinationspolymer leitfähig ist, wie mittels Untersuchungen an gepressten Pulvertabletten gezeigt worden ist. Diese Messungen erlauben jedoch keine Untersuchungen hinsichtlich eines auftretenden Leitfähigkeitsmechanismus und können stark durch Korngrenzeffekte beeinflusst werden. Abscheidungen des Koordinationspolymers auf Oberflächen sind nicht in der Literatur beschrieben.

Deshalb wird nachfolgend das Beschichtungsverhalten und die Leitfähigkeit der entsprechend abgeschiedenen Kristalle und vergleichend auch von $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ untersucht. Die vermuteten Strukturformeln der untersuchten Koordinationspolymere sind in Abbildung 4.42 dargestellt.

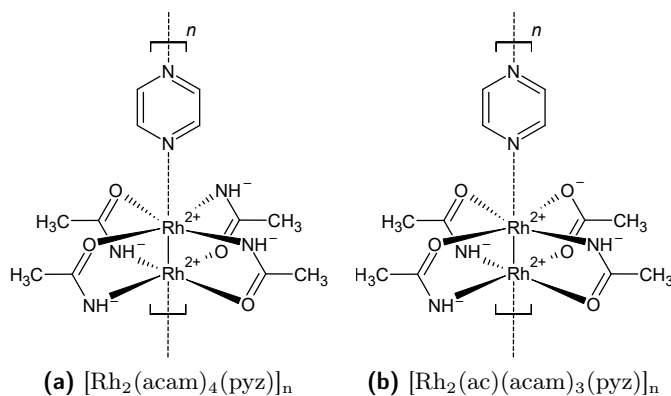


Abb. 4.42: Strukturformeln der acetamidathaltigen Koordinationspolymere.

4.2.1 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ -Präparation

Da die Synthese des Edukts $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ von der Literatur leicht abweicht, wird kurz auf die Vorteile und Ergebnisse der durchgeführten Synthese eingegangen. Die Soxhletsynthese nach Doyle et al. soll nach einer Reaktionszeit von sieben Tagen zur alleinigen Bildung des vierfachsubstituierten $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ führen.^[52] Die Untersuchungen haben jedoch gezeigt, dass es während der Reaktionszeit zu unerwünschten Nebenreaktionen in Form eines schwarzen viskosen Produkts gekommen ist. In diesem ist zwar auch das gewünschte Produkt $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$

enthalten gewesen, gleichzeitig aber auch noch das Isomer $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3]$. Der hohe apparative Aufbau und die immer noch nötige Trennung des Produktgemischs inklusive Abtrennen des Nebenprodukts der Zersetzung stehen somit in keinem Verhältnis.

Stattdessen ist der Aufwand für eine Synthese in der Schmelze nach Ahsan et al. und einer anschließenden Trennung der Produkte geringer.^[54] Bereits nach fünf Tagen Reaktionszeit konnte mittels DC gezeigt werden, dass ebenfalls nur noch ein Produktgemisch aus $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3]$ und $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ vorhanden gewesen ist (siehe Abbildung 4.43). Bei Ahsan et al. ist gezeigt worden, dass es sich bei den Produkten jeweils um die in Abbildung 4.42 gezeigten Isomere handelt.^[54]

Abb. 4.43: Verlauf der R_f -Faktoren der unterschiedlichen Isomere während der Reaktion in der Schmelze.

Isomer	Tag 1	Tag 2	Tag 3	Tag 5	Tag 7	Tag 10
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4]$	0,788	0,804				
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_3(\text{acam})]$	0,673	0,686	0,814			
$[\text{Rh}_2(\text{ac})_2(\text{acam})_2]$	0,577	0,569	0,667			
$[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3]$	0,384	0,392	0,556	0,456	0,300	0,500
$[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$	-		0,296	0,254	0,175	0,204

Der Aufwand für die Kontrolle und Durchführung des Experiments ist dabei deutlich geringer gewesen. Die in Vorbereitung auf die Trennung des Isomerengemischs durchgeführten TLC-MS-Messungen haben ein Masse-Ladungsverhältnis von $m/z = 437,94$ für das Hauptprodukt $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ (berechnet: $m/z = 437,99$) ergeben. Die Trennung der Isomere mittels Säulenchromatographie hat gegenüber der Trennung mittels präparativer HPLC den Vorteil, dass der Aufbau und die Parameterwahl deutlich einfacher ist und die Säule leicht der synthetisierten Produktmenge angepasst werden kann.

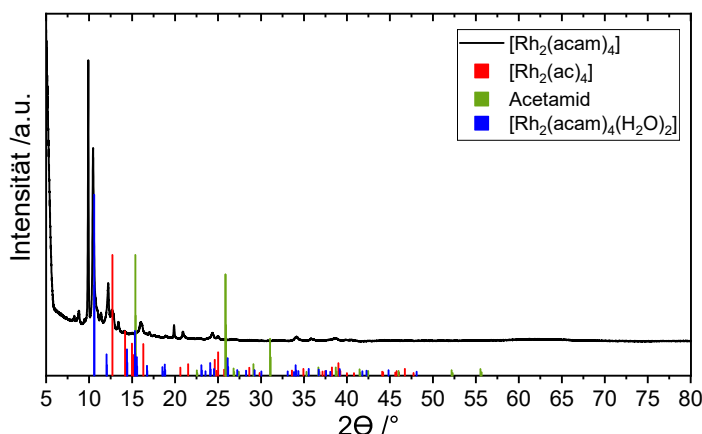


Abb. 4.44: Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe und dem Diffraktogramm von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$.^[47,54,132]

Die Ergebnisse der XRD-Messung von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ zeigen, dass das gebildete Produkt kristallin ist. Es sind keine Reflexe der Edukte zu erkennen. Auffällig ist, dass sich die Reflexe und damit auch die Kristallstruktur von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ und dem synthetisiertem $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ unterscheiden. In der Literatur liegen jedoch nur Kristallstrukturdaten mit axial koordiniertem Wasser vor, da zur Einkristallsynthese aus diesem umkristallisiert worden ist.^[54]

Das Edukt $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ ist erfolgreich synthetisiert worden. Gleichzeitig ist eine effektivere Syntheseroute durch Anpassung der in der Literatur beschriebenen etabliert worden.

4.2.2 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$

Das aus dem synthetisierten $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ hergestellte Koordinationspolymer ist wie in Abbildung 4.45 zu sehen kristallin. Es ist in Bezug auf die Ausgangsstoffe phasenrein und weist einen für Koordinationspolymere charakteristischen Reflex unter $10^\circ 2\Theta$ auf, welcher sehr breit ist. Obwohl das Koordinationspolymer bereits in der Literatur beschrieben wird, finden sich weder Einkristallstrukturdaten noch Pulver-XRD-Daten, die vergleichend hinzugezogen werden können. Die Kristallstruktur kann aufgrund der nicht erfolgreichen Synthese von Einkristallen nicht gelöst werden. In der Literatur findet sich kein Hinweis auf Versuche Einkristalle herzustellen. Es wird nur die Kristallstruktur eines Edukts diskutiert.

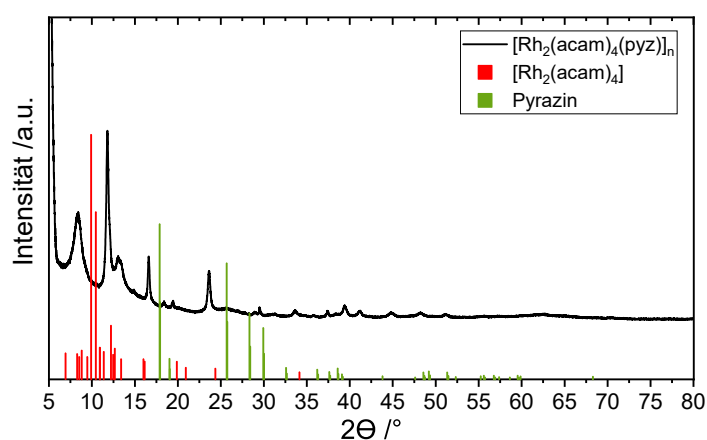


Abb. 4.45: Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe ($[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ siehe Abbildung 4.44).^[123]

In Vorbereitung auf temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen ist die thermische Stabilität von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ mittels TG-DSC-Messungen untersucht worden, deren Ergebnisse in Abbildung 4.46 dargestellt sind. Die Onset-Temperatur der großen Zersetzungsstufe beträgt in 20 % Sauerstoff in Argon 274°C und in reiner Argonatmosphäre 291°C . Im Gegensatz zu den acetathaltigen Koordinationspolymeren ist für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ in beiden Fällen bereits eine geringe Masseabnahme zu beobachten, die oberhalb von 100°C nicht mehr der Abgabe von Wasser zugeordnet werden kann.

In sauerstoffhaltiger Atmosphäre erfolgt die Zersetzung in einem exothermen Reaktionsschritt, dem anhand der DTG-Kurve jedoch zwei Abschnitte mit unterschiedlichem Anstieg zugeordnet werden können. Die IR-Intensitäten der für Kohlenstoffdioxid, Kohlenstoffmonoxid und Wasser charakteristischen Banden weisen in diesem Bereich ihre Maxima auf, wobei für Kohlenstoffmonoxid ein zweites Maximum zum Ende der Stufe zu erkennen ist. Anhand der Daten ist es nicht möglich die Zersetzung beziehungsweise Abspaltung axialer und äquatorialer Liganden zu unterscheiden. Der Rückstand der Zersetzung ist Rh_2O_3 .

Auch in reiner Argonatmosphäre ist eine besonders große Stufe, die einem endothermen Reaktionsschritt zugeordnet werden kann, zu erkennen. Die DTG-Kurve zeigt wiederum, dass sich diese Stufe aus zwei Bereichen mit leicht unterschiedlichem Anstieg zusammensetzt. Das IR-Signal der Kohlenstoffmonoxidbande weist nur ein Maximum auf. Im Signal der NH_3 -Bande

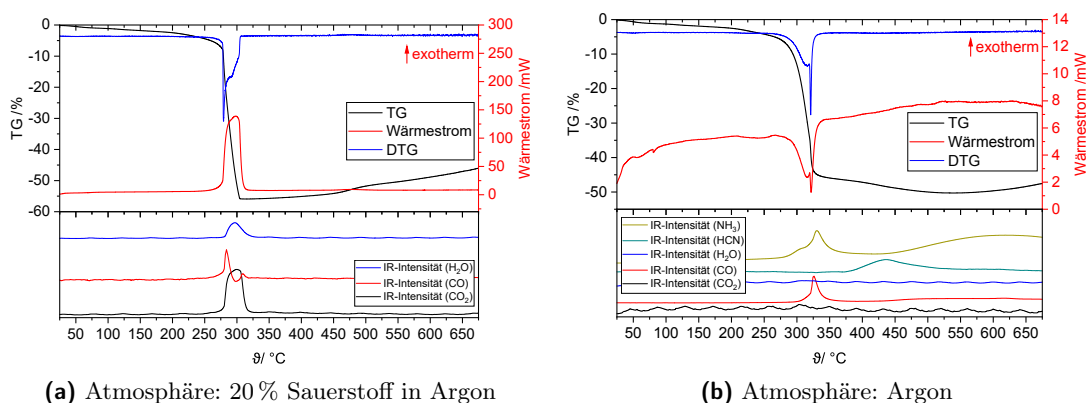


Abb. 4.46: Thermogravimetrische Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.

sind jedoch ein breites und ein scharfes Maximum zu erkennen, die mit dem Verlauf der DTG- und DSC-Kurve übereinstimmen. Die Zersetzung der äquatorialen Liganden erfolgt also in zwei Stufen. Auffällig ist, dass bereits vor der großen Stufe eine etwas kleinere auftritt, die den Beginn der Zersetzung markieren könnte. In diesem Bereich kann jedoch anhand der ausgewerteten IR-Signale kein für die Zersetzung erwartetes Produkt beobachtet werden. Die Zersetzung des axial koordinierten Linkers findet im Anschluss an die große Stufe über einen weiten Temperaturbereich unter der Freisetzung von HCN statt. Der Masseanstieg oberhalb von 600 °C ist auf geringe Undichtigkeiten im Gerät zurückzuführen, die eine Oxidation des verbleibenden Rhodiums durch Luftsauerstoff verursachen.

Für die geplanten Leitfähigkeitsmessungen lässt sich sagen, dass $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ an Luft grundsätzlich bis 274 °C stabil ist. Aufgrund des bereits für geringe Temperaturen beobachteten leichten Masseverlusts sollten Temperaturen oberhalb von 100 °C sicherheitshalber vermieden werden und die Topographiebilder auf Auffälligkeiten geprüft werden, um ungewollte Einflüsse auf die C-AFM-Messungen zu vermeiden.

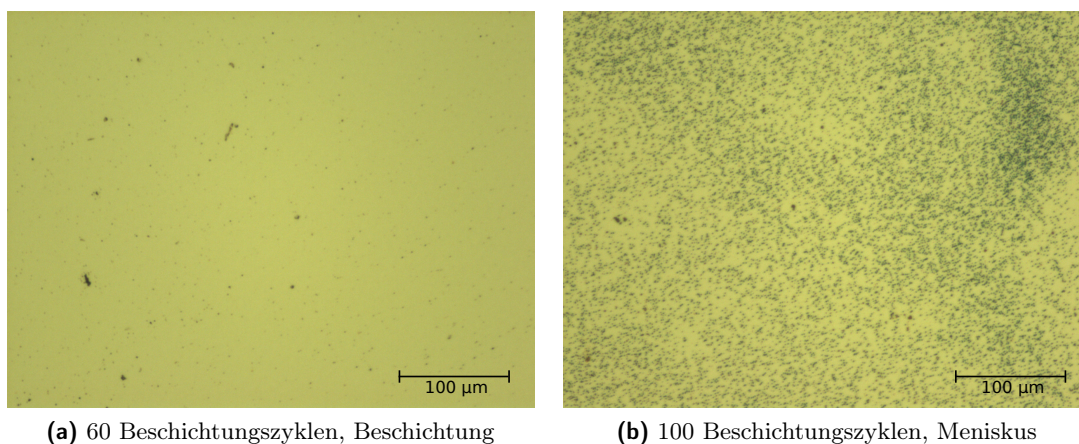


Abb. 4.47: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.

Auch $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ ist mittels Dip-Coating auf Oberflächen abgeschieden worden. Hierzu sind 20, 40, 60 und 100 Beschichtungszyklen untersucht worden. Abbildung 4.47 zeigt

beispielhaft zwei Lichtmikroskopaufnahmen der beschichteten Goldoberfläche. Die Oberflächen sind generell sehr inhomogen beschichtet. So sind in den Mikroskopbildern größere und kleinere Partikel in unterschiedlichen Formen, sowie Bereiche mit einer orangenen Färbung zu erkennen. Für 60 Zyklen ist ein noch vergleichsweise homogener Abschnitt dargestellt, der in vielen Bereichen des beschichteten Waferstücks zu finden ist. Neben größeren Partikeln, die auch Verunreinigungen sein können, finden sich viele kleine über den ganzen Ausschnitt verteilte Punkte. Diese Punkte sind auch für Zyklenzahlen unter 60 zu finden, wenn auch in einer geringeren Anzahl. Bei 100 Zyklen ist die Menge an dunklen Punkten deutlich größer. Zumeist ist noch Goldoberfläche um die Punkte herum erkennbar. Es ist zu erkennen, dass die Beschichtung nicht homogen ist. Es gibt Bereiche, in denen die Dichte an Punkten höher und Bereiche, in denen sie niedriger ist.

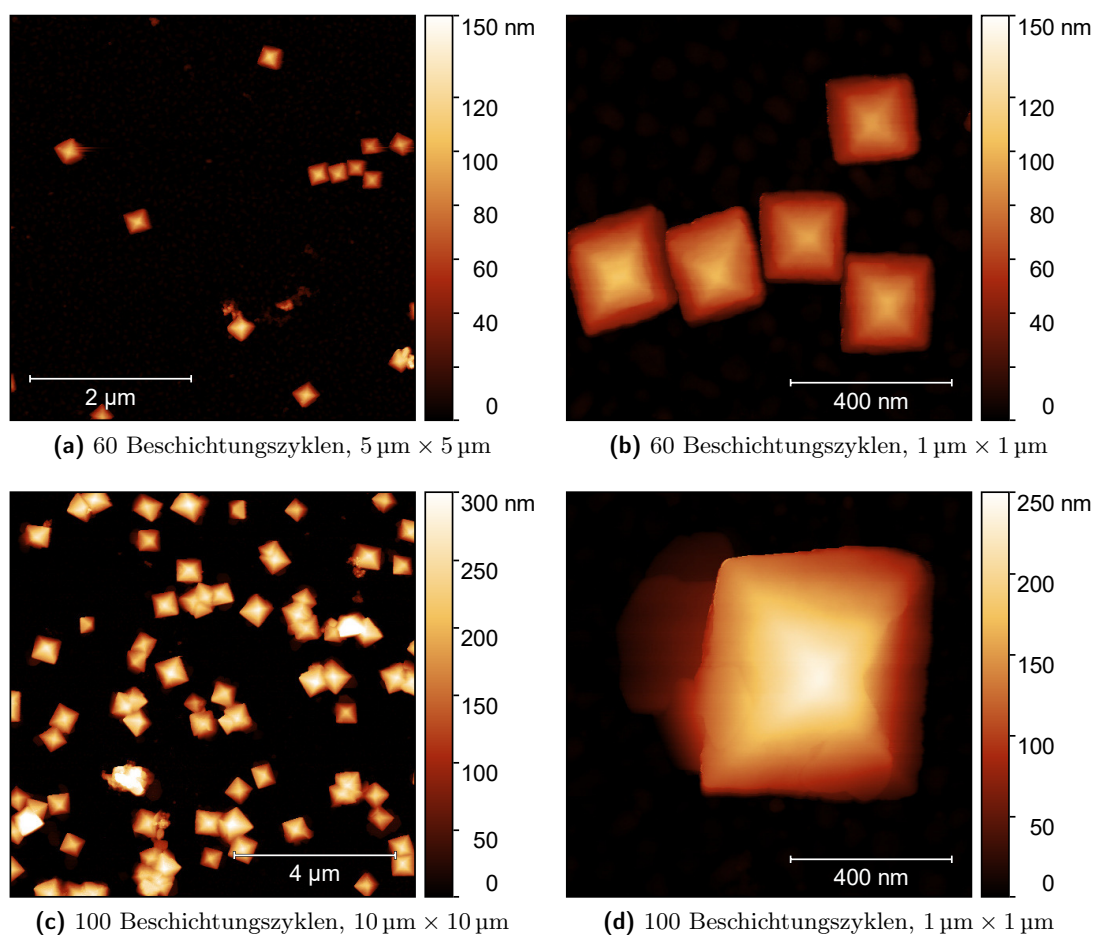


Abb. 4.48: AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.

Ein Vergleich mit den in Abbildung 4.48 dargestellten AFM-Bildern lässt erkennen, dass es sich bei den beschriebenen Punkten um pyramidenförmige Kristalle handelt. Bei 60 Zyklen ist die Menge an im Bildausschnitt zu sehenden Pyramiden gering. Körnungsanalysen zeigen, dass die Höhe der Pyramiden um 100 nm und die Kantenlänge zwischen 180 nm und 280 nm beträgt. Im Detailausschnitt ist zu erkennen, dass die Pyramiden eine sehr regelmäßige Form mit einer etwa quadratischen Grundfläche besitzen. Die Kanten sind nicht scharf, sondern

weisen leichte Unregelmäßigkeiten auf. Obwohl die Pyramiden sehr eng nebeneinander auf der Oberfläche aufgewachsen sind, sind sie noch nicht miteinander verwachsen.

Bei 100 Beschichtungszyklen ist zu sehen, dass sowohl die Anzahl als auch die Größe der Pyramiden zugenommen hat. Die Körnungsanalyse zeigt, dass die Höhe der Pyramiden zwischen 200 nm und 300 nm liegt. Die Kantenlänge der meisten Pyramiden beträgt zwischen 500 nm und 600 nm. Viele der Pyramiden sind bereits zusammengewachsen und teilweise haben sich auch neue Pyramiden an bestehenden Pyramidenflächen gebildet. Die Detailaufnahme zeigt, dass die Beispielpyramide etwas weniger regelmäßig ist, die Kanten und Flächen dafür schärfer sind. Es scheint, dass das Wachstum auch zur Behebung von Defekten im Kristall führen kann.

Die in den weniger homogenen Bereichen zu beobachtenden Strukturen sind länglich und flach oder amorphe Berge. Daneben gibt es auch Bereiche, in denen sehr große Partikel entstanden sind, die zwar die Grundform einer Pyramide aufweisen, aber sehr brüchige und teilweise eingefallene Flächen haben. Da sich diese beiden Strukturen nicht reproduzierbar und in ähnlicher Größe auf der Oberfläche wiederfinden lassen, werden sie für die nachfolgenden C-AFM-Messungen nicht weiter betrachtet.

Das initiale Kristallwachstum findet auch bei $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ in Form von Inseln als Kristallisationskeimen statt. Das Wachstum der Pyramiden aus diesen lässt sich aufgrund der schlechten Homogenität der beschichteten Oberfläche jedoch nicht genauer betrachten.

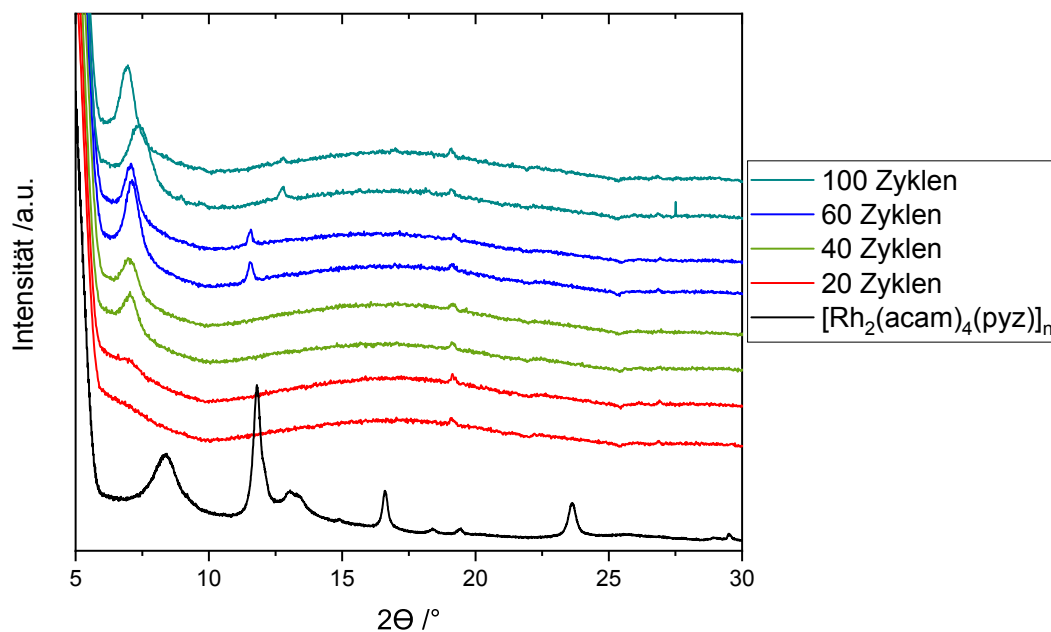


Abb. 4.49: Vergleich der Diffraktogramme der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke untereinander und mit dem Pulverdiffraktogramm.

In den in Abbildung 4.49 dargestellten Ergebnissen der XRD-Messungen ist zu erkennen, dass ab 40 Zyklen ein Reflex bei circa $7,5^\circ 2\theta$ zu sehen ist. Die Intensität des Reflexes nimmt mit steigender Zyklenzahl zu. Die Reflexlage variiert je nach Messung um bis zu einem Grad. Das kann auf Höhenunterschiede der Probe infolge der Präparation zurückzuführen sein. Die

meisten anderen Reflexe der Pulverprobe sind ausgelöscht. Die $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalle wachsen mit einer Vorzugsorientierung auf. Aufgrund fehlender Einkristallstrukturdaten kann nicht eindeutig gezeigt werden, in welcher Richtung die Ketten aufwachsen. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ lassen jedoch auf ein Aufwachsen der Ketten vertikal zur Oberfläche schließen.

Raman-Messungen sowohl am $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pulver als auch an $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Schichten (Abbildung A.6) zeigen, dass sowohl das Pulver als auch die Schicht jeweils untereinander an verschiedenen Messpunkten die gleichen Banden aufweisen. Außerdem sind die für das Pulver und für die Schicht beobachteten Banden identisch. Unterschiede aufgrund der Inhomogenität der Schicht zeigen sich nur in der Intensität des Spektrums. Die Banden sind identisch.

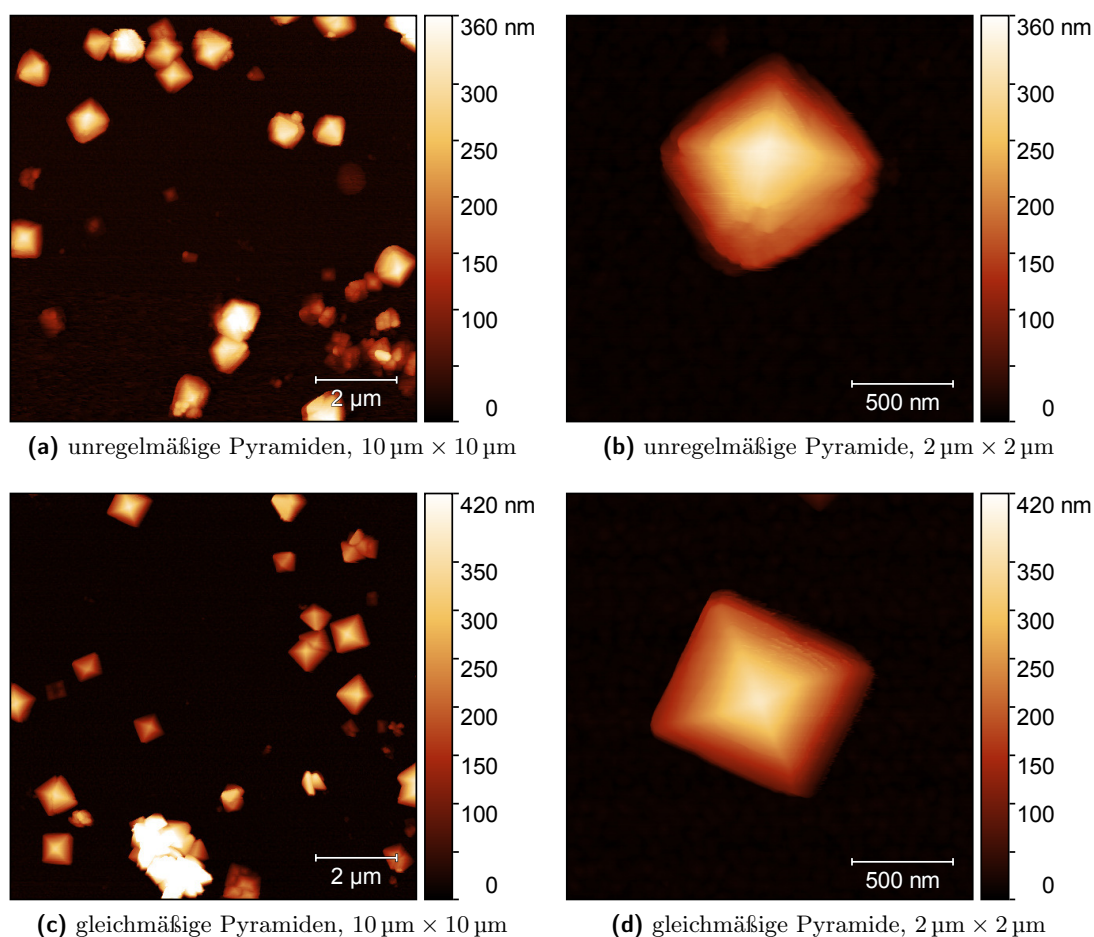


Abb. 4.50: AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke (100 Zyklen) in Vorbereitung auf C-AFM-Messungen.

Während der Leitfähigkeitsmessungen ist beobachtet worden, dass es zwei unterschiedliche Pyramidenstrukturen gibt, die einen Einfluss auf den Messablauf haben. Eine Unterscheidung der Pyramiden während der C-AFM-Messungen ist nicht möglich, da zum einen die Bildauflösung aufgrund der PinPointTM-Messungen verringert wird, um praktikable Messzeiten zu

erhalten und zum anderen Cantilever mit einem großen Spitzenradius (zum Beispiel CDT-NCLR) verwendet worden sind, mit denen Details nicht aufgelöst werden können. Im Zuge der Fehlersuche hat sich herausgestellt, dass sich die Inhomogenität der Beschichtung auch in der Qualität der Pyramiden wiederfindet. Abbildung 4.50 stellt zwei dieser Bereiche, die im Lichtmikroskop nicht unterschieden werden können, mittels AFM-Messungen gegenüber.

Die Verteilung und allgemeine Form der Pyramiden ist im Vergleich der $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ großen Bilder noch sehr ähnlich. Es gibt in beiden Fällen einzelne Pyramiden, verwachsene Pyramiden und kristalline Anhäufungen. Hier auftretende Unterschiede hätten auch während der Vorbereitung der Leitfähigkeitsmessungen erkannt werden können. Die Unterschiede in den NCM-Modus Detailbildern lassen sich, wie bereits erwähnt, mit speziell ausgewählten Cantilevern im Kontaktmodus nicht auflösen. Es ist zu erkennen, dass beide Pyramiden eine ähnliche Höhe und Grundfläche besitzen. Auch die allgemeine Form als gleichseitige Pyramide mit quadratischer Grundfläche ist identisch. Unterschiede zeigen sich jedoch in der Art, in der die Pyramiden kristallisiert sind. Die Pyramide in Abbildung 4.50b besitzt unscharfe Kanten und strukturierte Flächen. Die Pyramide in Abbildung 4.50d dagegen hat scharfe Kanten und ebene Flächen, die klar definiert sind. Es scheint, als wäre die Kristallisation der ersten Pyramide noch nicht abgeschlossen und sie noch voller Fehlernungen.

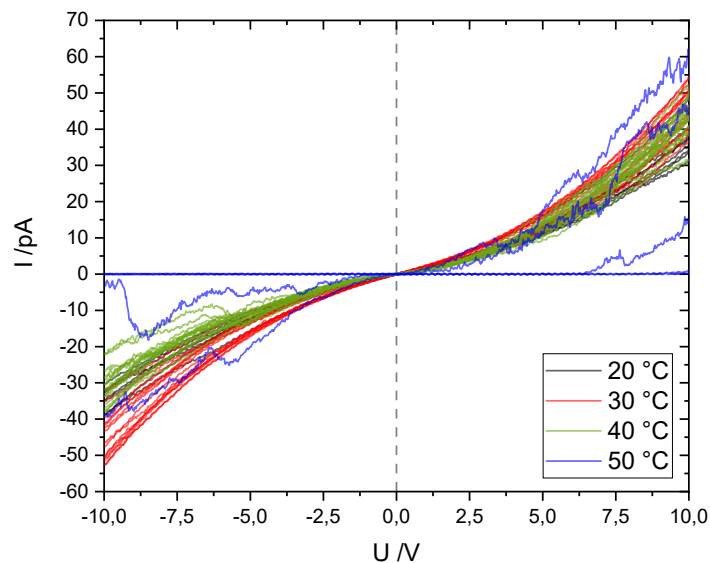


Abb. 4.51: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen einer unregelmäßig kristallisierten Pyramide.

Problematisch ist, dass sich diese Struktur auf die temperaturabhängigen C-AFM-Messungen auswirkt. Im Laufe der Messreihen sind mehrfach Pyramiden aufgefallen, an denen bereits bei $50\ \text{°C}$ keine reproduzierbaren Messungen mehr durchgeführt werden konnten. Ein Beispiel für eine solche Messung ist in Abbildung 4.51 dargestellt. Die I-U-Kurven, die bei einer Temperatur von $50\ \text{°C}$ aufgenommen worden sind, weisen eine starke Streuung und einen unregelmäßigen Verlauf auf. Die letzte Kurve dieser Messreihe zeigt bereits keine Leitfähigkeit mehr. Auffällig ist außerdem, dass sich die Kurven der anderen Temperaturen überlagern und keine Temperaturabhängigkeit festzustellen ist. Der Verlauf von I-U-Kurven der gleichmäßigen Pyramiden wird im späteren Verlauf dieses Abschnitts ausführlich diskutiert.

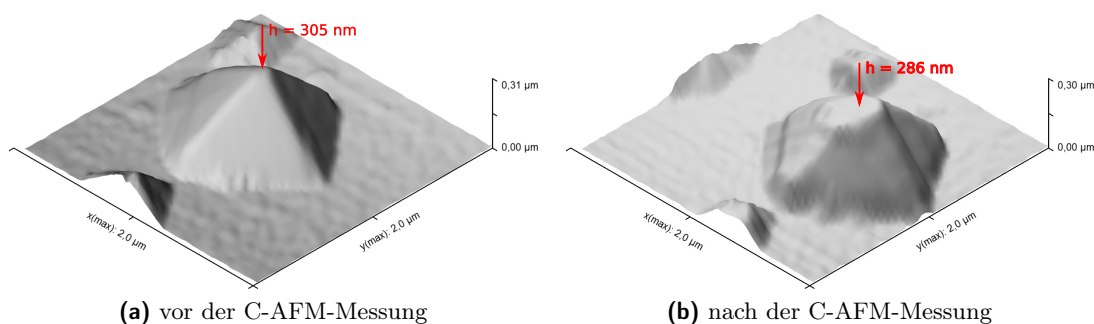


Abb. 4.52: AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke (100 Zyklen) am Beispiel einer unregelmäßigen Pyramide vor und nach der temperaturabhängigen C-AFM-Messung (Unregelmäßigkeit aufgrund des Messmodus, des verwendeten Cantilevers und der Auflösung nicht wie im NCM-Modus erkennbar).

Der Grund für den Kurvenverlauf der Messungen an unregelmäßigen Pyramiden lässt sich durch einen Vergleich der Topographie vor und nach der temperaturabhängigen C-AFM-Messung zeigen. In Abbildung 4.52 ist zu erkennen, dass die Spitze der Pyramide, an welcher der Cantilever diese kontaktiert hat, nach der Messung deformiert ist und ein Plateau aufweist. In weiteren ähnlichen Messungen kann gezeigt werden, dass nach der Deformation an der Messstelle keine Leitfähigkeit mehr beobachtet werden konnte. Dies liegt möglicherweise an den sich nun auf der Pyramide befindenden Bruchstücken, die nicht leitfähig sind und daher isolierend wirken. Durch Schäden im Kristallgitter können die Leitfähigkeitspfade ebenfalls ge- oder zerstört sein. Der Beginn der Deformation während der temperaturabhängigen C-AFM-Messung kann keiner klaren Temperatur zugeordnet werden. Sie findet zwischen $30\text{ }^\circ\text{C}$ bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ statt.

Die Ursache dieses Verhaltens kann nicht eindeutig zugeordnet werden. Vorstellbar ist jedoch, dass die unregelmäßig kristallisierten Pyramiden eine geringe mechanische Stabilität aufweisen und die für die Leitfähigkeitsmessung benötigten Kräfte nicht aushalten. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass der in den TG-DSC-Messungen beobachtete Masseverlust bei geringen Temperaturen auf eine besonders geringe thermische Stabilität solcher unregelmäßig kristallisierten Pyramiden hinweist und infolgedessen die mechanische Stabilität zusätzlich zur unregelmäßigen Kristallisation verringert wird.

Nachdem das nicht reproduzierbare Leitfähigkeitsverhalten den unregelmäßigen Pyramiden zugeordnet worden ist, sind ausführliche Untersuchungen an regelmäßig kristallisierten Pyramiden durchgeführt worden, die zum Einschätzen der Reproduzierbarkeit der Messungen notwendig sind. In Abbildung 4.53 ist der Verlauf der I-U-Kurven beispielhaft für Messungen bei Raumtemperatur gezeigt. Die in der Abbildung dargestellten Kurven entsprechen 20 Messungen, die nacheinander an derselben Stelle der Pyramide durchgeführt worden sind. Über die gesamte Messzeit von circa einer Stunde kann keine signifikante Veränderung festgestellt werden. Die Streuung der Kurven ist sehr gering. In rot sind zum einen der Mittelwert der Kurven (durchgängige Linie) und zum anderen die dreifache Standardabweichung als Fehler (gestrichelte Linie) dargestellt. Mit steigender Stromstärke nimmt die Standardabweichung etwas zu. Im Vergleich zu häufig in der Literatur gezeigten I-U-Kurven lässt sich sagen, dass

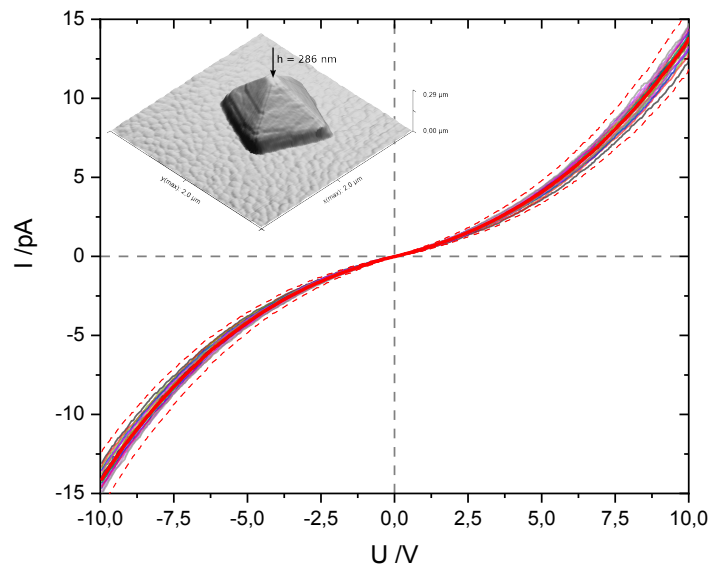


Abb. 4.53: Wiederholung von 20 I-U-Messungen an der gleichen Position auf einer $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramide bei Raumtemperatur (Inset: untersuchte Pyramide, rot: Mittelwert, rot-gestrichelt: dreifache Standardabweichung).

das auftretende Rauschen nur sehr gering ist und die Reproduzierbarkeit der Messung als sehr gut einzuschätzen ist. Der für die AFM-Messung nötige Laser und die Beleuchtung des Auflichtmikroskops beeinflussen die Messung nicht. Das kann mit Vergleichsmessungen gezeigt werden, bei denen beide Lichtquellen deaktiviert worden sind und die Probe im Dunklen gemessen worden ist. Es ist keine Veränderung des Kurvenverlaufs und des Betrags der Messwerte feststellbar. Das gibt gleichzeitig einen Hinweis darauf, dass die Leitfähigkeit nicht photoinduziert ist.

Die bei Raumtemperatur gemessenen maximalen Stromstärken von etwa 15 pA sind sehr gering aber deutlich oberhalb des Rauschlevels des verwendeten Stromverstärkers ($< 0,3$ pA). Der Verlauf der Kurve ist exponentiell. Für geringe Spannungen zwischen $-1,25$ V und $1,25$ V kann zusätzlich ein linearer Verlauf angenommen werden. Der Kehrwert des Anstiegs in diesem linearen Bereich entspricht dem Ohmschen Widerstand der Pyramide. In diesem Beispiel beträgt der Widerstand R bei Raumtemperatur (≈ 24 °C) $2 \text{ T}\Omega$. Die spezifische Leitfähigkeit lässt sich mittels folgender Gleichung berechnen:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R \cdot A \cdot l^{-1}} = \frac{1}{2,0 \cdot 10^{12} \Omega \cdot 1,4 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2 \cdot 2,86 \cdot 10^5 \frac{1}{\text{cm}}} = 1,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}. \quad (4.1)$$

Die Höhe h der Pyramide wird aus den AFM-Bildern erhalten. Die Fläche A ist die Kontaktfläche zwischen C-AFM-Spitze und Pyramide und wird nach dem Hertz-Modell berechnet. Für alle untersuchten $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden liegt die Leitfähigkeit zwischen $1,1 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ und $9,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Die Berechnungen zeigen, dass die spezifische Leitfähigkeit eine ähnliche Größenordnung wie die in der Literatur zu findende ($1,6 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$) hat.^[32] Eine Streuung der Ergebnisse an den Pulverproben wird in der Literatur nicht untersucht oder diskutiert. Außerdem werden keine Angaben zur Temperatur gemacht, bei der die Leitfähigkeit bestimmt wird. Sowohl die mittels C-AFM ermittelte Leitfähigkeit als auch die in der Literatur beschrie-

bene Leitfähigkeit lassen sich in einen Bereich zwischen Halbleiter und Isolator einordnen. Die Leitfähigkeit ist etwas höher als die der Rhodiumacetamidatverbindungen, die Halogenide als Linker besitzen (circa $10^{-7} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$) und liegt im sehr weit gestreuten Feld der Leitfähigkeiten von *Metal-Organic-Frameworks* ($10^{-1} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ bis $10^{-14} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$).^[6,51]

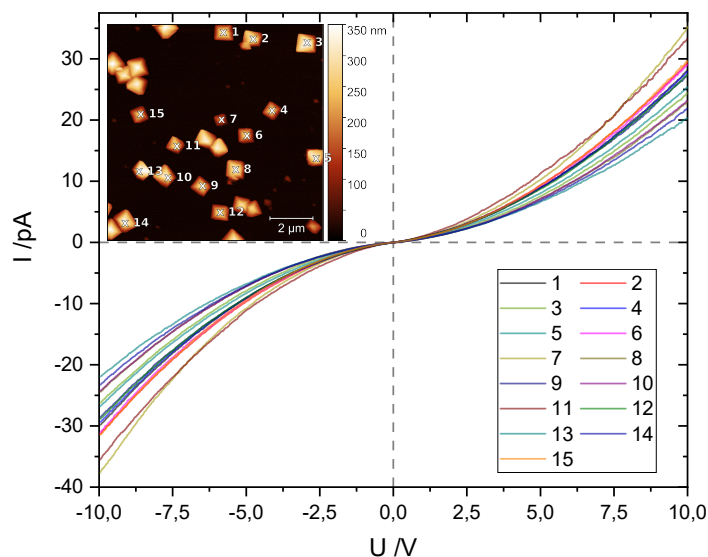


Abb. 4.54: Vergleich der I-U-Kurven mehrerer $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden. (Inset: Zuordnung der untersuchten Pyramiden zur dargestellten Kurve, jede dargestellte I-U-Kurve ist das Mittel von 5 Messungen).

Nachdem die Reproduzierbarkeit am Beispiel von Messungen an einer einzelnen Pyramide gezeigt worden ist, sind 15 gleichmäßig gewachsene Pyramiden vergleichend auf ihre Leitfähigkeit untersucht worden. Die in Abbildung 4.54 dargestellten Kurven können jeweils einer Pyramide zugeordnet werden und stellen das Mittel aus fünf aufgenommenen I-U-Kurven dar. Der Kurvenverlauf zwischen den untersuchten Pyramiden ist sehr ähnlich. Abweichungen in der gemessenen Stromstärke treten auf, sind aber erst bei höheren Spannungen besonders gut erkennbar. Mit dieser Messung kann gezeigt werden, dass die Wahl der Pyramide keinen Einfluss auf den Verlauf der I-U-Kurve hat, vorausgesetzt es wird auf die gezeigte Unterscheidung zwischen gleichmäßigen und unregelmäßigen Pyramiden geachtet.

Des Weiteren kann auf Grundlage der in Abbildung 4.54 enthaltenen Daten die Abhängigkeit des Stromflusses von der Pyramidenhöhe aufgetragen werden (siehe Abbildung 4.55). Mit steigender Pyramidenhöhe nimmt die Leitfähigkeit ab. Dieses Verhalten ist nach Gleichung (4.1) zu erwarten. Voraussetzung ist dabei, dass die Höhe der Pyramide beziehungsweise ihr Wachstum nicht zu einer Änderung der für den Ladungstransport nötigen Strukturen, zum Beispiel Defekten im Kristall, führt. Für Pyramiden zwischen einer Höhe von 180 nm und 360 nm sind keine Auffälligkeiten zu beobachten. Wird der Widerstand berechnet und gegen die Höhe aufgetragen, kann anhand des Anstiegs der Geraden und der Hertzschen Kontaktfläche des Cantilevers eine spezifische Leitfähigkeit von $7,7 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ berechnet werden.

In Anlehnung an die Diskussion der Leitfähigkeit in der Literatur kann aus der logarithmi-

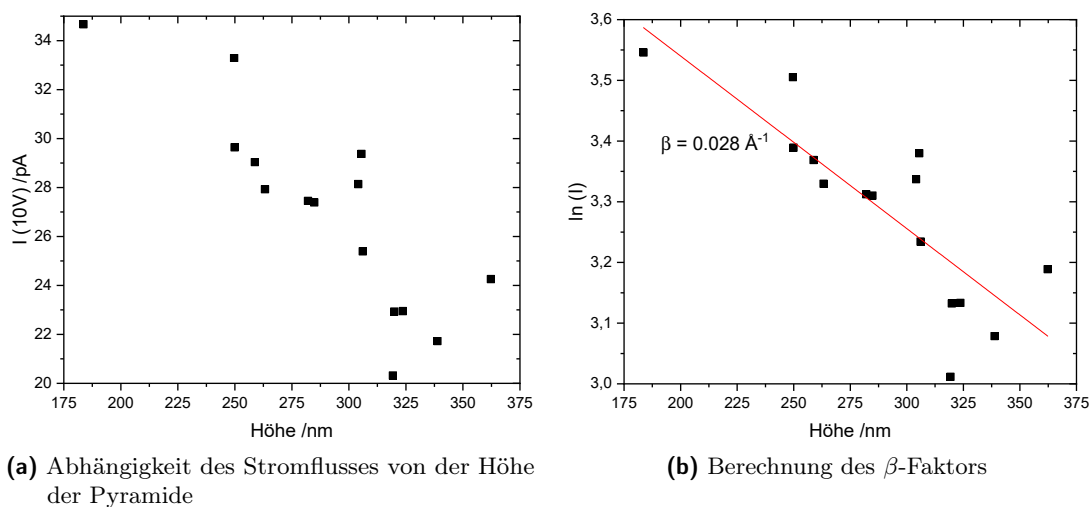


Abb. 4.55: Gemessene Stromstärke bei 10 V in Abhängigkeit der Pyramidenhöhe.

schen Auftragung des Stroms gegen die Pyramidenhöhe der sogenannte β -Faktor bestimmt werden. Dieser beträgt für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ $0,028 \text{ \AA}^{-1}$. Diese Art der Auswertung wird vor allem für molekulare Ketten und kettenförmige Koordinationspolymere bis zu einer Dicke von 40 nm angewandt.^[109,118,133] Es sind aber auch dickere HKUST-1-Schichten damit charakterisiert worden, weshalb sich ein Vergleich des hier untersuchten Koordinationspolymers mit der Literatur anbietet.^[100,134] Werte im Bereich von 30 \AA^{-1} sind für Tunnelmechanismen typisch. Werte unterhalb von 1 \AA^{-1} weisen auf Hopping-Mechanismen hin. Für mit Ferrocen beladenes HKUST-1 ist ein β -Faktor von $0,006 \text{ \AA}^{-1}$ ermittelt worden.

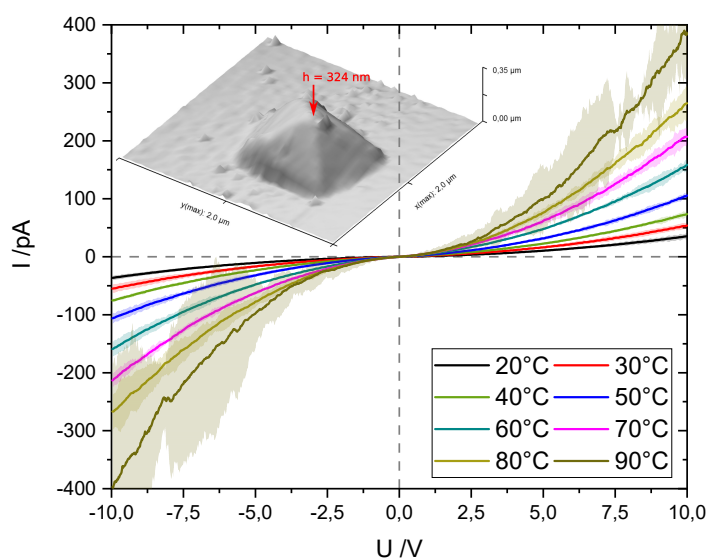


Abb. 4.56: Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen an einer $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramide. Jede Kurve ist das Mittel von mindestens 5 Messungen. Der helle Bereich zeigt die dreifache Standardabweichung (Inset: untersuchte Pyramide).

Eine bessere Aussage über die in $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ auftretenden Leitfähigkeitsmechanismen lässt sich anhand der in Abbildung 4.56 gezeigten temperaturabhängigen Leitfähigkeits-

messungen treffen. Wie bereits in den vorherigen Abbildungen sind das Mittel der gemessenen I-U-Kurven und die dreifache Standardabweichung dargestellt. Mit steigender Temperatur steigt auch die maximale Stromstärke an. Zugleich wird der Fehlerbereich etwas größer. Mit Ausnahme der Kurve für 90 °C weisen alle Kurven eine gleiche Form auf und die Fehlerbereiche überlappen sich nicht. Die Messungen sind reproduzierbar und klar voneinander abgegrenzt und ermöglichen es deshalb Rückschlüsse auf den unterliegenden Leitfähigkeitsmechanismus zu ziehen.

Eine Ausnahme bilden die Messungen bei 90 °C, bei denen ein größeres Rauschen, ein deutlich größerer Fehlerbereich und Sprünge im Kurvenverlauf erkennbar sind. Die dieser mittleren Kurve zugrunde liegenden Messkurven weisen eine große Streuung und Artefakte auf, weshalb sie für nachfolgende Diskussionen und Berechnungen vernachlässigt werden. Ein Grund für die schlecht reproduzierbaren Ergebnisse bei 90 °C ist, dass die Belastung der Pyramide durch die von der Spitze aufgewendete Kraft in Kombination mit der erhöhten Temperatur zu groß gewesen ist. Es kommt zur einer Plateaubildung an der Spitze der Pyramide, wie sie auch für die unregelmäßigen Pyramiden zu beobachten ist. Auch die regelmäßigen Pyramiden sind nur bis zu einem gewissen Maß stabil. Ein genauer Zusammenhang von maximaler Messtemperatur in Abhängigkeit von den Eigenschaften der Pyramide kann nicht gefunden werden. Bei weiteren Untersuchungen hat die maximale erreichbare Temperatur, bei der die Kurven sinnvoll ausgewertet werden können, mindestens 60 °C betragen. Bei Temperaturschritten von 10 K stehen somit immer mindestens Kurven bei fünf unterschiedlichen Temperaturen bereit.

Aufgrund des mit steigender Temperatur exponentiell steigendem Stromflusses beziehungsweise sinkendem Widerstands besitzt $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ halbleitende Eigenschaften. Diese Temperaturabhängigkeit schließt direktes Tunneln und Fowler-Nordheim-Tunneln als dominierenden Leitfähigkeitsmechanismus aus. Eine Auftragung der I-U-Kurven nach Gleichung (2.3) zeigt keinen linearen Bereich mit negativem Anstieg und bestätigt diese Annahme.

Generell ist es möglich elektrodenlimitierende Leitfähigkeitsmechanismen als Hauptladungstransportmechanismen auszuschließen. Die I-U-Kurven verlaufen symmetrisch. Es gibt keinen signifikanten Unterschied zwischen positiven oder negativen Spannungen, obwohl die $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramide durch zwei sich stark unterscheidende Materialien kontaktiert ist. Die auf der funktionalisierten Goldoberfläche aufgewachsene Pyramide wird entsprechend von dieser kontaktiert. Die Spitze des Cantilevers wiederum besitzt eine leitfähige Diamantbeschichtung. Beide Elektroden weisen stark unterschiedliche Fermi-Niveaus auf. Im Falle eines elektrodenlimitierten Leitfähigkeitsmechanismus, wie der Schottky-Emission oder der thermionischen Feldemission, würde das einen vom Vorzeichen des Feldes / der Spannung abhängigen Kurvenverlauf zur Folge haben.

Wahrscheinlicher ist das Auftreten von bulk-limitierten Ladungstransportmechanismen, wie der Poole-Frenkel-Emission oder eines Hopping-Mechanismus. Ohmsches Leiten kann aufgrund des fehlenden linearen Zusammenhangs zwischen Strom und Spannung als dominierender Mechanismus ausgeschlossen werden. Nur für kleine Spannungen unterhalb des Betrags von 1,25 V liegt ein annähernd lineares Verhalten vor, sodass hier Ohmsches Leiten am Ladungstransport beteiligt sein kann.

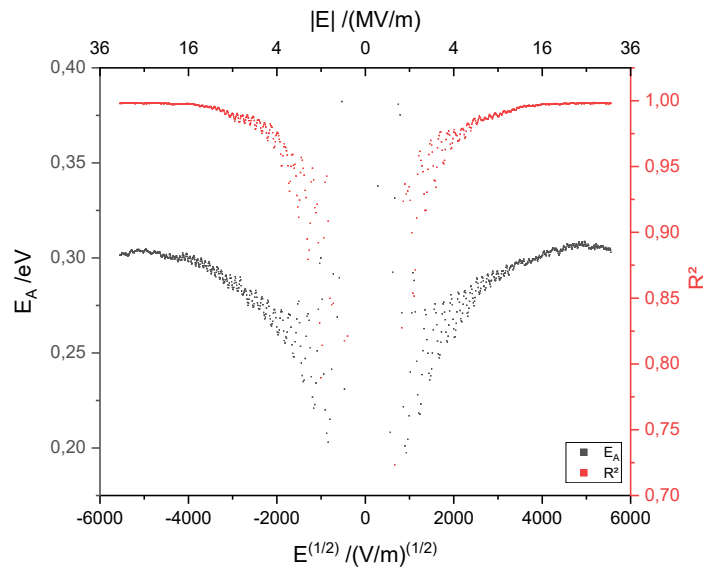


Abb. 4.57: Auftragung der für den Ladungstransport in $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ berechneten Aktivierungsenergie und dem jeweils zugehörigem Bestimmtheitsmaß gegen die Wurzel des elektrischen Felds (basierend auf den Daten von Abbildung 4.56).

Die Berechnung der Aktivierungsenergie des Ladungstransports erfolgt durch Auftragen von $\ln |I|$ gegen $\frac{1}{T}$ und Berechnen der Aktivierungsenergie aus dem Anstieg der linearen Regression nach folgender Gleichung (Beispiel für ausgewählte Spannungen siehe Anhang Abbildung A.7):

$$\ln |I| = -\frac{E_A}{k} \cdot \frac{1}{T} + \text{const.} \quad (4.2)$$

Da die Berechnung für jede einzelne Spannung durchgeführt werden kann, wird sie mittels eines Pythonskripts automatisiert. Zur besseren Diskussion der Leitfähigkeitsmechanismen erfolgt die Auftragung der Aktivierungsenergie gegen die Wurzel des elektrischen Felds (Abbildung 4.57). Zusätzlich ist das Bestimmtheitsmaß der Regression mit angegeben, um die Güte des Fits abschätzen zu können.

Die Abbildung zeigt, dass die Aktivierungsenergie mit steigender Feldstärke ansteigt und für hohe Feldstärken annähernd konstant bleibt. Für niedrige Feldstärken weisen die berechneten Aktivierungsenergien eine starke Streuung auf, die aufgrund des größeren Rauschens bei den resultierenden geringen Stromstärken auftritt. Dieses Rauschen und die damit verbundene Streuung der Messwerte bei niedrigen Spannungen/Feldern zeigt sich auch in der Güte der linearen Regression. Das Bestimmtheitsmaß, das für hohe Spannungen Werte von 0,99 annimmt, nimmt für geringe Spannungen stark ab.

Da die C-AFM-Messungen aufgrund der geringen Höhe der Pyramiden und der bis 10 V hohen Spannung sehr starke Feldstärken bewirken, liegt die Möglichkeit nahe, dass zum Beispiel die Poole-Frenkel-Emission, die vor allem bei hohen Feldstärken beobachtet werden kann, Teil des Ladungstransports sein kann. Die Unabhängigkeit der Aktivierungsenergie von der elektrischen Feldstärke bei hohen Feldern spricht jedoch gegen das Auftreten eines Leitfähigkeitsmechanismus nach Poole-Frenkel und auch der bereits vorher als unwahrscheinlich erachteten thermionischen Emission.

In Tabelle 4.4 (weitere Abbildungen Abbildung A.8 bis A.10) sind die für positive und negative Felder erhaltenen Aktivierungsenergien dargestellt. Die Werte liegen zwischen 0,29 eV und 0,54 eV und damit in einem für organische Verbindungen und Koordinationspolymere üblichem Bereich.^[51] Die Aktivierungsenergien des Ladungstransports unterscheiden sich je nach Vorzeichen des elektrischen Felds, passend zur Symmetrie der I-U-Kurven, kaum. Der Ladungstransportmechanismus ist für beide Feldrichtungen der Gleiche.

Es ist keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Pyramidenhöhe erkennbar, die Streuung der Werte ist hoch. Die mit einer platinbeschichteten AFM-Spitze durchgeführte Vergleichsmessung zeigt ebenfalls gleiche Aktivierungsenergien für positive und negative Felder und bekräftigt damit, dass es sich nicht um einen elektrodenlimitierten Leitfähigkeitsmechanismus handelt.

Tab. 4.4: Vergleich der konstanten Aktivierungsenergien des Ladungstransports bei hohen Feldern, die aus Messungen an $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden mit unterschiedlichen Höhen erhalten worden sind.

Höhe /nm	E_A (pos. Felder) /eV	E_A (neg. Felder) /eV	Bemerkung
204	0,40	0,36	
232	0,45	0,42	
304	0,54	0,51	Pt beschichteter Cantilever
324	0,30	0,29	

Photolumineszenzmessungen an $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ zeigen eine breite, asymmetrische Bande bei 500 nm (2,45 eV), die eine geringe Intensität aufweist und eine intensivere, symmetrische Bande bei 900 nm (1,4 eV). Aufgrund der Größenordnung der Aktivierungsenergie könnte die Bande bei 1,4 eV der Bandlücke von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ zugeordnet werden.

Anhand der bisher gezeigten Untersuchungen ist nur noch das Auftreten eines Hopping-Mechanismus wahrscheinlich. Für mit TCNQ beladenes HKUST-1 wird in der Literatur ein an die Marcus-Theorie angelehntes Hopping-Modell vorgeschlagen.^[100] Die beobachtete Feldunabhängigkeit der Aktivierungsenergie bei hohen Feldstärken könnte mit diesem Modell beschrieben werden. Da die Grundlage der Leitfähigkeit bei Neumann et al. jedoch auf einem Hopping über die eingelagerten Moleküle basiert, treffen viele der in der Literatur im Vorfeld getroffenen Annahmen nicht zu. Ein Vergleich scheint demnach nicht sinnvoll.

Ein weiteres für Koordinationspolymere diskutiertes Modell ist das *Variable Range Hopping* (VRH) Modell.^[6,135,136] Bei diesem verändert sich die Hopping-Länge mit sich ändernder Temperatur, da sich sowohl die thermische Energie der Elektronen, als auch die Phononenfrequenz ändert. Die Leitfähigkeit σ kann dabei mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^a}. \quad (4.3)$$

σ_0 und T_0 hängen dabei mit der Phononenfrequenz, der sogenannten Lokalisierungslänge und der elektronischen Zustandsdichte am Fermi-Niveau zusammen. a beschreibt die Dimensionalität der Probe. Für ein-, zwei- und dreidimensionale Systeme ist a entsprechend 1/2, 1/3 und 1/4. Untersuchungen an den Leitfähigkeitsdaten von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ zeigen, dass

in der linearisierten Gleichung ein Fit für $a = 1/2$ ein besseres Bestimmtheitsmaß aufweist als die Fits für $1/3$ und $1/4$ (siehe Anhang Abbildung A.11). Diese Erkenntnis passt zu der Annahme, dass die $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Ketten vertikal zur Oberfläche stehen und somit im C-AFM-Aufbau eine Leitfähigkeit entlang der eindimensionalen Ketten gemessen wird.

Abschließend lässt sich aufgrund des kristallinen Materials, das untersucht worden ist und den hohen Feldstärken das *Small Polaron* Hopping Modell besonders gut auf die Messdaten anwenden.^[137,138] Die Berechnungen zeigen, dass die Hopping-Länge von 1,8 nm bei 20 °C auf 2,1 nm bei 80 °C ansteigt. Im Kontext mit dem VRH-Modell ist dieses Verhalten plausibel.

Nachdem die Leitfähigkeit von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ gezeigt und beschrieben werden konnte, wird im Folgenden geprüft, ob die XPS-Untersuchungen (Abbildung 4.58) speziell für Rhodium charakteristische Änderungen im Vergleich zu den nicht leitenden Acetaten aufweisen. Die Elementzusammensetzung an der Oberfläche beträgt Rh 7 %, O 20 %, N 19 % und C 54 %. Für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ wird eine Zusammensetzung von Rh 8 %, O 17 %, N 25 % und C 50 % erwartet.

Im Rhodium 3d Detailspektrum ist zu erkennen, dass nur eine Spezies vorhanden ist, deren 3d 5/2 Peak eine Bindungsenergie von 308,2 eV (Literatur: 308,0 eV) aufweist.^[54] Im Vergleich mit den Acetatproben ist zu erkennen, dass die Rhodium 3d 5/2 Bindungsenergie im Koordinationspolymer abgenommen hat, wie es in der Literatur auch für die Monomere beschrieben wird. Durch den Austausch der Acetate mit Amidaten steigt die Elektronendichte am Rhodiumdimer. Im Kohlenstoff 1s Detailspektrum liegen die Bindungsenergien der gefundenen Spezies von aliphatischem Kohlenstoff (284,7 eV), aromatischen an Stickstoff gebundenem Kohlenstoff (285,4 eV) und Amidatkohlenstoff (286,8 eV) im in der Literatur beschriebenen Bereich.^[54,122] Anstatt der zwei im Sauerstoffdetailspektrum auftretenden Spezies wird nur eine Spezies, die im Amidat enthalten ist, erwartet. Das Auftreten von zwei Spezies kann auf eine bereits vorher beschriebene unvollständige Ladungskompensation zurückzuführen sein. Die zwei im Stickstoff 1s Detailspektrum zu erkennenden Spezies können zum einen der Amidatspezies (398,3 eV) und zum anderen der Pyrazinspezies (399,6 eV) zugeordnet werden. Die Bindungsenergie der Amidatspezies weicht nur sehr gering von der in der Literatur 398,2 eV zu Findenden ab.^[54] Die Bindungsenergie der Pyrazinspezies liegt im gleichen Bereich wie bei den Rhodiumacetatverbindungen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ deutlich weniger homogen auf der Oberfläche abgeschieden worden ist als $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$. Es haben sich sowohl kristalline als auch amorphe Bereiche gebildet. Charakteristische $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalle haben die Form einer Pyramide. Die Leitfähigkeitsmessungen haben gezeigt, dass zu beachten ist, wie regelmäßig die Pyramide kristallisiert ist, da es sonst bei unregelmäßig kristallisierten Pyramiden zu nicht reproduzierbaren Messungen kommen kann. $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ weist halbleitende Eigenschaften auf und die Leitfähigkeit ist stark temperaturabhängig. Der Ladungstransport kann einem Hopping-Mechanismus zugeordnet werden.

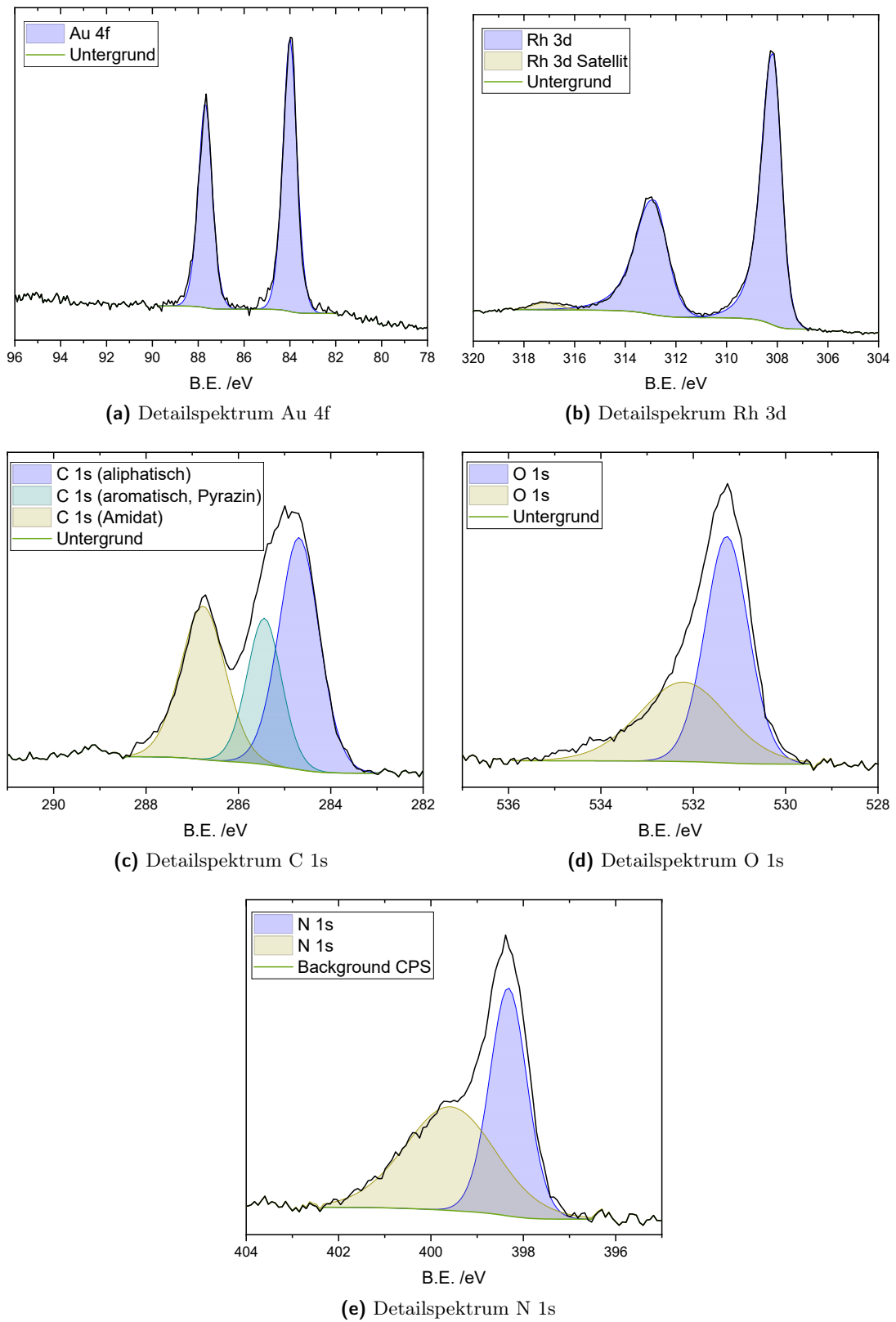
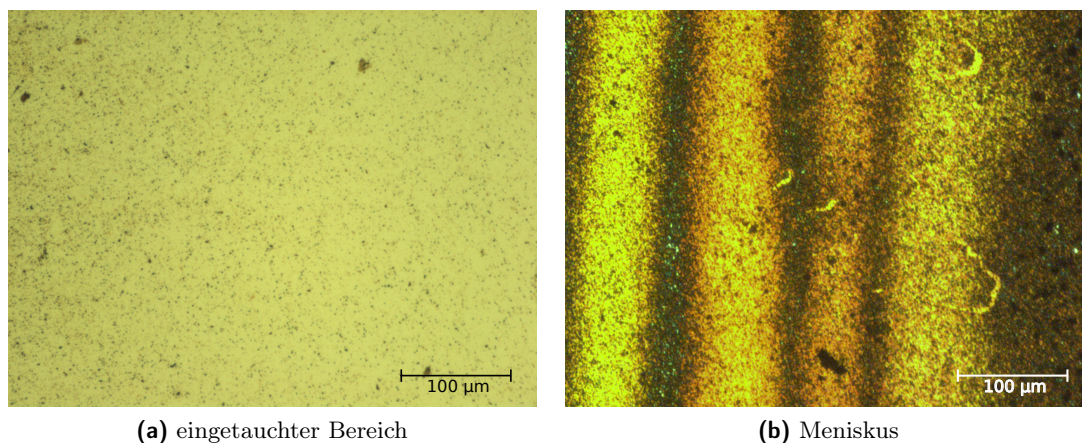


Abb. 4.58: Darstellung der XP-Spektren für eine mit 100 Zyklen beschichtete $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Oberfläche.

4.2.3 $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$

Da die $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalle nicht leitfähig sind und die Pyramiden des vierfach mit Acetamid substituierten $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ gut auf ihre Leitfähigkeit untersucht werden konnten, sind zusätzlich Oberflächen mit dem dreifach substituierten $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ präpariert und untersucht worden. Die in Abbildung 4.59 dargestellten Lichtmikroskopaufnahmen für mit 100 Zyklen beschichtete Oberflächen können in den eingetauchten Bereich und den Bereich des Meniskus unterschieden werden. Im Vergleich zu $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ fällt auf, dass die gesamte eingetauchte Goldoberfläche gleichmäßiger beschichtet ist. Es ist zu erkennen, dass sich hier ebenfalls Punkte auf der Oberfläche gebildet haben, die von der noch sichtbaren Goldoberfläche umgeben sind. Im vergleichend gezeigtem Mikroskopbild im Bereich des Meniskus ist zu erkennen, dass die Oberfläche vollständig und bis auf die durch das Eintauchen entstandenen Streifen gleichmäßig bedeckt ist.



(a) eingetauchter Bereich

(b) Meniskus

Abb. 4.59: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit 100 Zyklen $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.

Untersuchungen mittels AFM (Abbildung 4.60) zeigen, dass sich wie bei $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ pyramidenförmige Strukturen gebildet haben. Es haben sich sowohl klar abgegrenzte einzelne Pyramiden als auch miteinander verwachsene gebildet. Körnungsanalysen zeigen, dass die meisten Pyramiden eine Höhe von 220 nm und eine Kantenlänge von 580 nm besitzen. In den aufgenommenen Detailbildern ist zu erkennen, dass die Pyramiden sehr unregelmäßig kristallisiert sind. Sie weisen keine durchgängig scharfen Kanten oder ebene Flächen auf. Die Morphologie der Pyramiden ist an verschiedenen Punkten auf der Probenoberfläche identisch. Keine der Pyramiden weisen scharfe Kanten auf. Auffällig ist, dass besonders im unteren Bereich der Pyramiden die Kristallisation noch nicht abgeschlossen ist und Kanten und Flächen hier besonders unregelmäßig sind. Der Bereich um die Spitze weist im Gegensatz dazu gleichmäßigere Flächen auf, die jedoch noch nicht mit denen der regelmäßigen $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden vergleichbar sind.

Die Bilder aus dem Bereich des Meniskus zeigen eine vollständig mit zusammengewachsenen Pyramiden bedeckte Oberfläche. Der Untergrund ist nicht mehr erkennbar. Die Ausrichtung der Pyramiden zeigt ein bevorzugtes Wachstum mit der Spitze nach oben. Nur wenige weichen

von dieser Orientierung ab. Detailaufnahmen zeigen, dass größere Pyramiden neben vielen kleineren Pyramiden aufgewachsen sind. Im Vergleich mit den Pyramiden auf der normal beschichteten Fläche weisen diese zum Großteil definierte Kanten und Flächen auf, die aber trotzdem noch auf eine schlechtere Kristallisation als bei $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ hinweisen.

Ein Grund für dieses schlechtere Kristallisationsverhalten kann darin liegen, dass das Koordinationspolymer aufgrund des unvollständigen Ligandenaustauschs weniger Symmetrien besitzt und dies die Kristallisation beeinträchtigt.

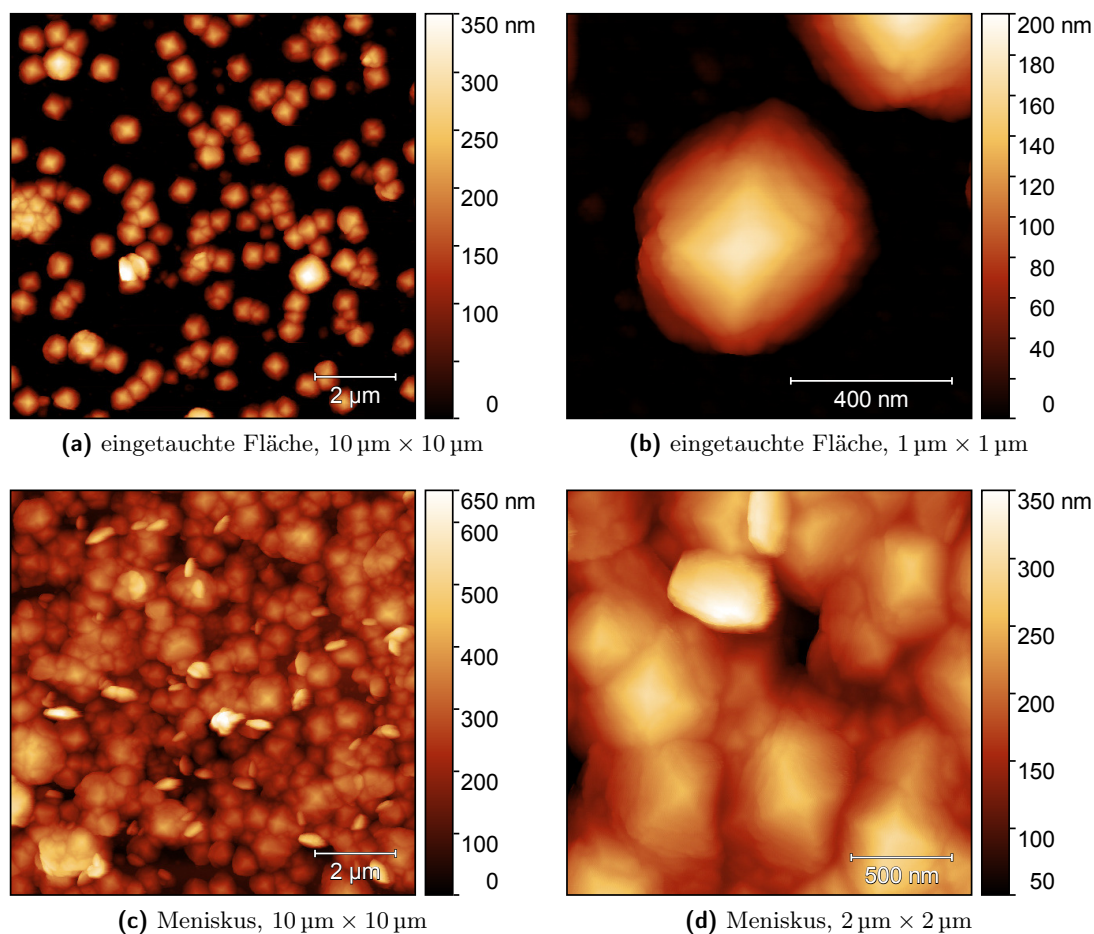


Abb. 4.60: AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke (100 Zyklen) in Vorbereitung auf C-AFM-Messungen.

Nach den Erkenntnissen aus dem vorherigen Kapitel bezüglich der Stabilität der unregelmäßig kristallisierten Pyramiden ist es wichtig, die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten. In Abbildung 4.61 sind die Daten der temperaturabhängigen C-AFM-Messung dargestellt. Je Temperatur sind acht I-U-Kurven nacheinander aufgenommen worden. In der Abbildung ist zum einen zu erkennen, dass die Streuung der Kurven innerhalb einer Temperatur sehr gering ist und zum anderen der Kurvenverlauf über alle Temperaturen hinweg gleich ist. Im Vergleich zu den $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden lassen sich unregelmäßig kristallisierte $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden sehr gut mittels temperaturabhängigen C-AFM-Messungen untersuchen.

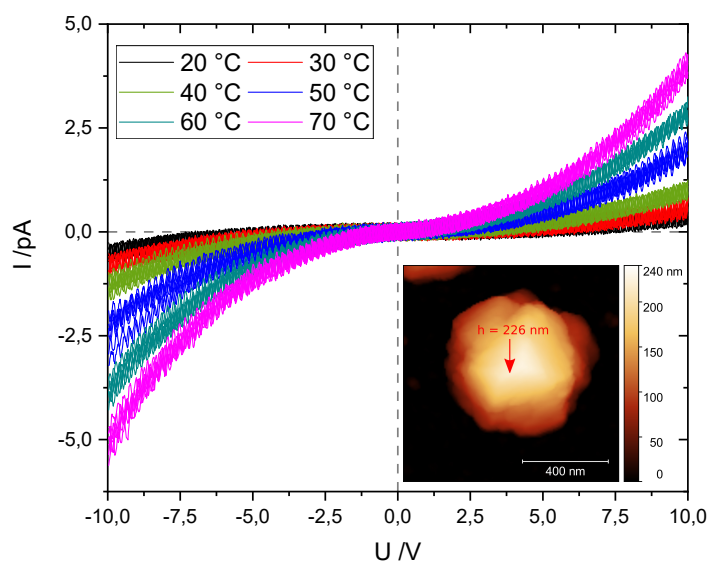


Abb. 4.61: Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen an einer $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramide (Inset: untersuchte Pyramide).

Eine übersichtlichere Darstellung der Ergebnisse mit gemittelten Kurven und der dreifachen Standardabweichung als Fehler ist in Abbildung 4.62 zu sehen. Auffällig ist das bereits in Abbildung 4.61 zu sehende regelmäßige Rauschen mit einer Frequenz von 1,2 Hz, dessen Amplitude durch apparative Änderungen wie dem Einsatz besser geschirmter Kabel verringert worden ist, aber sich nicht vollständig vermeiden lässt. Der Betrag des gemessenen Stroms liegt besonders bei niedrigen Temperaturen von 20 °C und 30 °C nahe dem Rauschlevel des Stromverstärkers ($<0,3$ pA). Da der Stromfluss für diese Temperaturen so gering ist, sind die Kurven im Inset vergrößert dargestellt. Ein Unterschied zwischen den Kurven ist sichtbar, der gemessene Strom nimmt bei 30 °C im Vergleich zu 20 °C leicht zu. Aufgrund des Rauschens sind die Fehlerbereiche jedoch sehr groß und überlappen sich beinahe vollständig. Die Temperaturabhängigkeit ist erst bei höheren Temperaturen gut erkennbar, der Stromfluss steigt dann deutlich stärker an, wie von einem Halbleiter zu erwarten. Die Fehlerbereiche bei höheren Temperaturen und höheren Spannungen überlappen sich nur noch gering. Der maximal beobachtete Stromfluss liegt in diesem Beispiel mit 5 pA (Höhe: 226 nm) trotz etwa gleicher Dimensionen der untersuchten Pyramiden noch deutlich unter dem für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ (<700 pA bei 232 nm Höhe) gemessenen. Insgesamt lässt sich sagen, dass die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit beobachtet werden kann und die Qualität der Daten ausreichend für weitere Auswertungen ist.

Die Leitfähigkeit bei Raumtemperatur beträgt zwischen $2,5 \cdot 10^{-5} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$ und $4 \cdot 10^{-6} \frac{\text{S}}{\text{cm}}$. Aufgrund des geringen Stromflusses sind die Angaben vergleichsweise ungenau und weisen eine Streuung über eine Zehnerpotenz auf. Die Leitfähigkeit im Ohmschen Bereich ist im Vergleich zu $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ ähnlich groß. Diese Beobachtung stützt die bereits getroffene Aussage, dass der Anteil von Ohmschen Leitern am Gesamtladungstransport eher gering ist. Bei höheren Spannungen ist der Unterschied in der Leitfähigkeit deutlich erkennbar.

Die Berechnung der feldabhängigen Aktivierungsenergie ist in Abbildung 4.63 dargestellt. Das starke Rauschen macht sich vor allem in der Streuung der errechneten Aktivierungsenergien bei

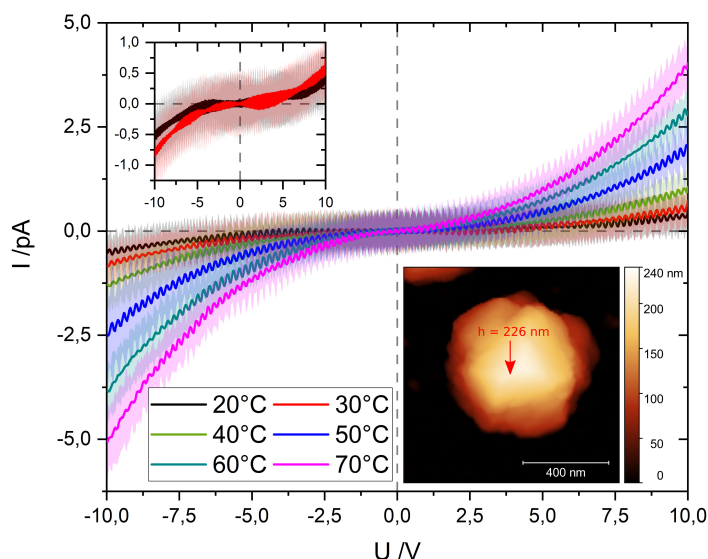


Abb. 4.62: Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen an einer $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramide. Jede Kurve ist das Mittel von 8 Messungen. Der helle Bereich zeigt die dreifache Standardabweichung (Inset 1: untersuchte Pyramide, Inset 2: Detailansicht von 20°C und 30°C).

geringen Feldstärken bemerkbar und zeigt sich auch im Bestimmtheitsmaß der entsprechenden Fits. Bei hohen Feldstärken ist die Aktivierungsenergie konstant. Die Symmetrie der I-U-Kurven und die gleiche Aktivierungsenergie für positive und negative Felder weisen auf einen nicht elektrodenlimitierten Leitfähigkeitsmechanismus hin. Die fehlende Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Feldstärke lässt einen Einfluss der Poole-Frenkel-Emission unwahrscheinlich sein.

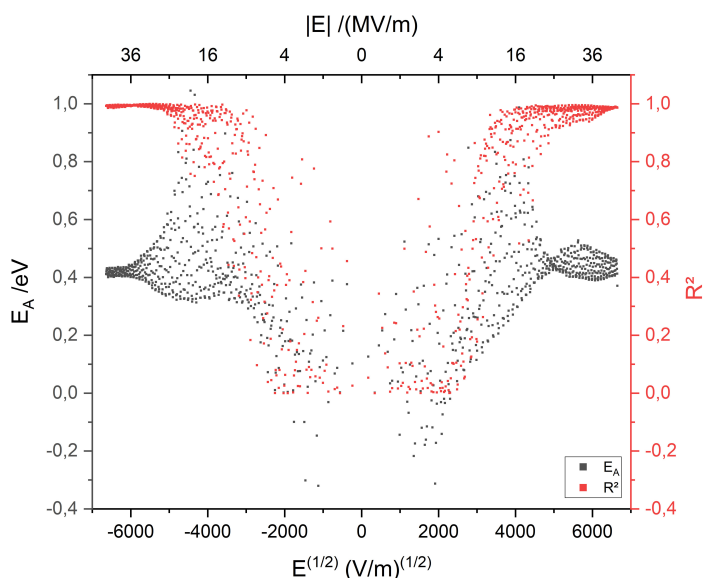


Abb. 4.63: Auftragung der für den Ladungstransport in $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ berechneten Aktivierungsenergie und dem jeweils zugehörigem Bestimmtheitsmaß gegen das elektrische Feld (basierend auf den Daten von Abbildung 4.62).

Ein Überblick über die Aktivierungsenergien für alle drei untersuchten Pyramiden ist in Tabelle 4.5 gegeben (weitere Abbildungen: Anhang Abbildung A.12 und Abbildung A.13).

Es ist keine Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Pyramidenhöhe erkennbar. Die Aktivierungsenergie bei der mittleren, 226 nm hohen Pyramide weicht im Vergleich zu den anderen Werten etwas nach unten ab. Die Aktivierungsenergie des Ladungstransports ist etwas größer als für die $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.

Tab. 4.5: Vergleich der konstanten Aktivierungsenergien des Ladungstransports bei hohen Feldern, die aus Messungen an $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden mit unterschiedlichen Höhen erhalten worden sind.

Höhe /nm	E_A (pos. Felder) /eV	E_A (neg. Felder) /eV
204	0,60	0,57
226	0,44	0,42
257	0,69	0,65

Bevor auf die Hopping-Mechanismen, die auch für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ untersucht worden sind, eingegangen wird, kann der β -Faktor berechnet werden. Da nur drei Datenpunkte ausgewertet werden können und die Werte der mittleren Pyramide leicht abweichen, eignet sich der berechnete β -Faktor nur für eine grobe Abschätzung. Der Wert des β -Faktors beträgt $0,042 \text{ \AA}^{-1}$ und liegt damit in einem Bereich, in dem kein Tunnel-, sondern ein Hopping-Mechanismus dominierend ist.

Untersuchungen auf das VRH-Modell gestalten sich aufgrund des großen Rauschens besonders für kleine Spannungen/Feldstärken schwierig. Für hohe Spannungen/Feldstärken lässt sich sagen, dass die lineare Regression für eine Auftragung gegen $\frac{1}{T^{1/2}}$ das beste Bestimmtheitsmaß aufweist. Ein eindimensionaler Hopping-Mechanismus würde den Erwartungen an den Ladungstransport in den Koordinationspolymerketten entsprechen, wie auch für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ zu beobachten ist.

Die Anwendung des *Small Polaron* Hopping Modells ergibt mit steigender Temperatur steigende Hopping-Längen von 1,5 nm bei 20 °C bis hin zu 1,7 nm bei 70 °C. Das Verhalten der Hopping-Länge in Abhängigkeit von der Temperatur passt zu dem vom VRH-Modell vorhergesagten. Die Hopping-Länge ist geringer als bei $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ und kann durch ihre Änderung mit der Temperatur keiner charakteristischen Länge im Molekül zugeordnet werden.

4.2.4 Vergleich und Zusammenfassung

Werden die Ergebnisse der Untersuchungen von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ verglichen, zeigt sich, dass beide Verbindungen in Form von Pyramiden kristallisieren. Die Morphologie beziehungsweise die Güte der Kristallisation hat auf die mechanische Stabilität und damit auch die Reproduzierbarkeit der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen bei $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ einen großen Einfluss. Dieser Effekt hat sich bei den auch schlecht kristallisierten $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden nicht beobachten lassen. Mit diesem Wissen sind sehr gut reproduzierbare I-U-Kurven erhalten worden. Bei beiden Verbindungen weisen sie eine starke Temperaturabhängigkeit und Feldabhängigkeit auf und haben einen symmetrischen Verlauf. Sie besitzen halbleitende Eigenschaften.

Die Symmetrie der I-U-Kurven lässt vermuten, dass keine elektrodenlimitierten Leitfähigkeitsmechanismen den Ladungstransport dominieren. Die Poole-Frenkel-Emission, die aufgrund der starken Feldabhängigkeit des Stroms Anteil am Ladungstransport haben könnte, ist wegen der fehlenden Feldabhängigkeit der Aktivierungsenergie ebenfalls zu vernachlässigen. Für sehr geringe Spannungen verläuft der Stromfluss proportional zur Spannung. In diesem Bereich kann Ohmsches Leiten am Ladungstransport beteiligt sein.

Der Wert des in der Literatur häufig diskutierten β -Faktors schließt auftretende Tunnelmechanismen zusätzlich aus. Am wahrscheinlichsten ist das Auftreten eines Hopping-Mechanismus. Mittels des VRH-Modells lässt sich für $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ zeigen, dass das Hopping eindimensional und damit entlang der Koordinationspolymerkette stattfindet. Für $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ ist dies ebenfalls wahrscheinlich, kann jedoch aufgrund des Rauschens der Messdaten nicht eindeutig gezeigt werden. Die vom Modell vorausgesagte Temperaturabhängigkeit kann durch Berechnungen nach dem *Small Polaron Hopping* Modell gezeigt werden.

Der dem Ladungstransport in $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ zugrunde liegende Mechanismus scheint grundlegend identisch zu sein, wie die Untersuchungen zeigen. Abweichungen zwischen den Verbindungen sind eine geringere Leitfähigkeit und eine höhere Aktivierungsenergie aufseiten des $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$. Die Unterschiede lassen sich auf den vorhandenen Acetatliganden zurückführen, durch welchen die Elektronendichte am Rhodiumdimer verringert ist. Dieses Dimer ist aber neben dem konjugierten Linker das zentrale Element der Kette, entlang der der Ladungstransport stattfindet. Durch die geringere Elektronendichte verändert sich auch die energetische Lage der für das Hopping notwendigen Störstellen und der Ladungstransport wird beeinflusst.

Bemerkenswert ist, dass bereits ein Acetatligand ausreicht, um den gemessenen Strom drastisch zu reduzieren. Die Art der äquatorialen Liganden ist in diesem Fall der limitierende Faktor für die Leitfähigkeit des Koordinationspolymers.

4.3 $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$

Wie in Abschnitt 4.1.1 bereits beschrieben worden ist, stellt $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ das Kupferanalogon von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ dar. Als kurzer Exkurs wird im Folgenden die Beschichtung der bereits bekannten Verbindung auf einer mit 4-Mercaptopyridin funktionalisierten Goldoberfläche mit der Beschichtung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ verglichen.^[41] Beide Verbindungen kristallisieren in der gleichen Raumgruppe und weisen nur geringe Unterschiede hinsichtlich der in der Kristallstruktur auftretenden Winkel auf. Die Strukturformel von $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ ist in Abbildung 4.64 dargestellt.

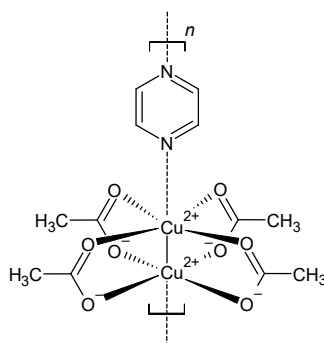


Abb. 4.64: Strukturformel von $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$.

In den Mikroskopbildern sind weder auffällige Partikel noch Schichten zu sehen. Doch bereits AFM-Bilder (Abbildung 4.66) von nur 10 Beschichtungszyklen zeigen, dass $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ ganz anders auf der beschichteten Goldoberfläche aufwächst. Statt dass sich Kristalle oder einzelne Kristallisationskeime bilden, kommt es zu einer Abscheidung von Material auf der ganzen Fläche. Mit steigender Zyklenzahl nimmt die Größe der gebildeten amorphen Partikel deutlich ab. Die Verteilung auf der Oberfläche wird immer regelmäßiger und die Höhendifferenzen geringer. Bereits nach 40 Beschichtungszyklen ist die Oberfläche glatter als die Goldunterlage.

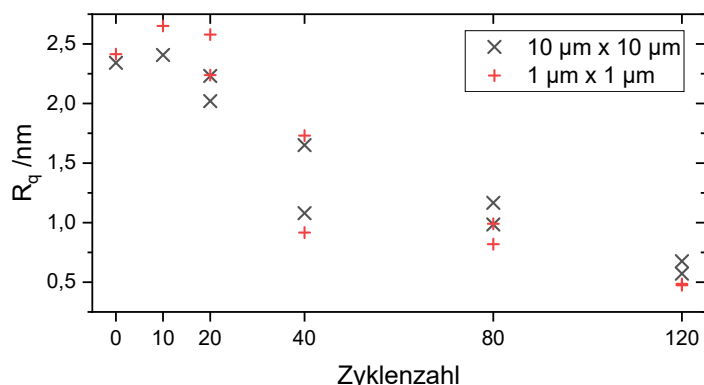


Abb. 4.65: Auftragung der RMS-Rauigkeit gegen die Anzahl der Beschichtungszyklen.

Aufgrund der Homogenität der Oberfläche bietet es sich in diesem Fall an die RMS-Rauigkeit in Abhängigkeit von der Anzahl an Beschichtungszyklen zu untersuchen. In Abbildung 4.65 ist zu erkennen, dass die Rauigkeit mit steigender Zyklenzahl stark abnimmt und bei 120 Zyklen deutlich unter 1 nm liegt. Bei niedrigeren Zyklenzahlen ist keine große Veränderung der Rauig-

keit zu erkennen, da die Topographie noch stark von der Goldoberfläche bestimmt wird.

Zwei Unterschiede zu den mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Oberflächen fallen besonders auf. Zum einen wird nur amorphes Material abgeschieden, wie in XRD-Messungen zu sehen ist (Anhang Abbildung A.14) und zum anderen kommt es zu einer flächigen Bedeckung. Die amorphen Partikel wachsen direkt nebeneinander ohne unbedeckte Zwischenräume auf. Gründe für dieses völlig andere Aufwachsen liegen möglicherweise darin, dass die $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Ketten beinahe vollständig linear sind. Der Winkel zwischen Linker und *Paddle-Wheel* beträgt fast 180° . Deshalb könnte es zu einem Aufwachsen ähnlich der Bildung von SAMs kommen. Die Ketten richten sich aneinander aus und stabilisieren sich gegenseitig. Dementsprechend könnte es bei höheren Zyklenzahlen und damit auch längeren Ketten bevorzugt zum Auffüllen der tiefen Stellen kommen, die durch das Aufwachsen auf der unterliegenden Goldstruktur entstanden sind. Dies wäre aufgrund der Stabilisation durch benachbarte Ketten energetisch günstiger.

Die hier gezeigten angerissenen Untersuchungen des Kupferanalogons von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ zeigen, dass es trotz sehr ähnlicher Kristallstruktur und gleicher Raumgruppe zu starken Unterschieden bei der Beschichtung von Oberflächen kommen kann. Deshalb sollte mit der Übertragung von Erkenntnissen eines Koordinationspolymers zu einem anderen Koordinationspolymer vorsichtig umgegangen werden.

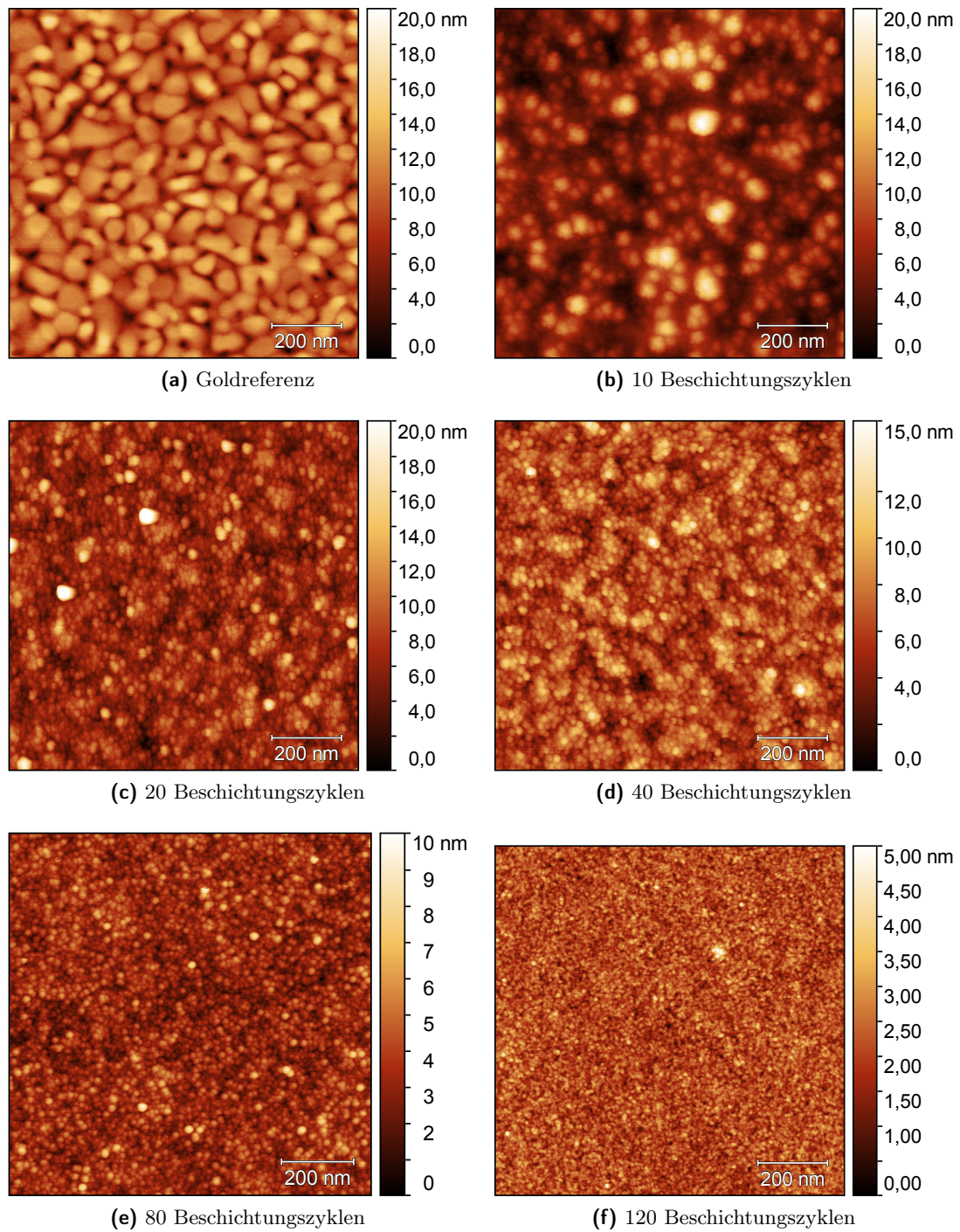


Abb. 4.66: $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit werden die Ergebnisse der Synthese und Charakterisierung von Rhodium-Koordinationspolymerpulvern und -schichten vorgestellt. Der Schwerpunkt liegt dabei auf Untersuchungen zur Leitfähigkeit der erzeugten Rhodium-Koordinationspolymerschichten.

Für die Realisierung reproduzierbarer Beschichtungen ist ein Eigenbau eines Dip-Coaters realisiert worden, der eine große Arbeitersparnis gegenüber der manuellen Beschichtung darstellt. Die erzeugten Schichten der Rhodium-Koordinationspolymere sind mit Leitfähigkeits-rasterkraftmikroskopie untersucht worden. Durch Kombination mit einer Temperaturvariation eröffnen diese Messungen die Möglichkeit, nicht nur den Betrag der Leitfähigkeit, sondern auch auftretende Leitfähigkeitsmechanismen zu diskutieren.

Die Untersuchung der Abscheidung der acetathaltigen Rhodiumkoordinationspolymere $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$, $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ hat gezeigt, dass in allen drei Fällen kristalline Partikel auf der funktionalisierten Goldoberfläche gebildet worden sind. Die Kristalle sind nicht oder nur sehr schlecht zu einer geschlossenen Schicht zusammengewachsen, wie es zum Beispiel bei HKUST-1 beobachtet werden kann.

$[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ und $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ weisen ein Abscheidungsverhalten auf, das gut in Abhängigkeit der Beschichtungszyklenzahl charakterisiert werden kann. Die Abscheidung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Ketten beträgt 0,7 nm/Zyklus. Beim zweidimensionalen Koordinationspolymer $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ werden pro Zyklus 2,6 nm abgeschieden. Das Abscheiden einer größeren Menge an $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ lässt sich auf eine bessere Kristallisation zurückführen, die aufgrund der größeren Anzahl an potentiellen Koordinationsstellen auftreten könnte. Die Kristallisation von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ -Nadeln kann dagegen nicht in Abhängigkeit von der Anzahl an Beschichtungszyklen beschrieben werden.

Alle untersuchten acetathaltigen Koordinationspolymere sind selbst bei erhöhten Temperaturen Isolatoren. Der axial koordinierte Linker hat in diesem Fall keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit.

In Anlehnung an die in der Literatur beschriebene leitfähige Verbindung $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ ist der Einfluss der äquatorialen Liganden durch den Austausch der Acetate mit Acetamidaten untersucht worden. Die auf der Oberfläche abgeschiedenen Pyramiden besitzen eine ähnliche Leitfähigkeit wie die in der Literatur untersuchten Pulvertabletten. In Vorbereitung auf die C-AFM-Messungen an $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ ist gezeigt worden, dass die Stabilität und die reproduzierbare Untersuchung der auf der Oberfläche gebildeten pyramidenförmigen Kristalle von deren Kristallwachstum abhängig ist.

Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen haben gezeigt, dass $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ halbleitende Eigenschaften aufweist. Der Stromfluss ist sowohl stark von der Temperatur als auch von der Feldstärke abhängig. Die Aktivierungsenergie ist für hohe Feldstärken konstant und beträgt je nach untersuchter Pyramide zwischen 0,3 eV und 0,5 eV. In der Auswertung der zugrundeliegenden Messreihen sind verschiedene Leitfähigkeitsmechanismen diskutiert worden, wobei das Auftreten eines Hopping-Mechanismus entlang der Koordinationspolymerketten aufgrund der Struktur der Koordinationspolymere am wahrscheinlichsten ist.

Die für $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ gemessenen Ströme sind im Vergleich zu $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ um zwei Größenordnungen geringer, da hier nur drei der Acetate mit Amidat ausgetauscht worden sind. Sowohl der Kurvenverlauf, als auch die bei hohen Feldstärken konstante Aktivierungsenergie von 0,4 eV bis 0,7 eV lassen einen ähnlichen Ladungstransport wie im $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ vermuten. Auch hier ist aufgrund der Struktur der Koordinationspolymere ein Hopping-Mechanismus entlang der Koordinationspolymerketten anzunehmen.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit sehr stark von den äquatorial gebundenen Liganden geprägt ist. Bereits der Austausch eines Liganden durch Acetat hat signifikant geringere Ströme zur Folge.

Für zukünftige Untersuchungen könnte neben dem Einfluss von Acetamidat als Ligand auch der Einfluss schwefelhaltiger Liganden wie zum Beispiel Dithioacetat auf die Leitfähigkeit von Rhodiumkoordinationspolymeren untersucht werden. In der Literatur sind bereits leitfähige schwefelhaltige Koordinationspolymere auf Basis von Platin beschrieben.^[6]

Aufgrund der Leitfähigkeit von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ kann der Einbau des $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ -*Paddle-Wheel* in andere möglicherweise poröse konjugierte Gerüstverbindungen die Möglichkeit bieten Verbindungen herzustellen, die potentiell in Sensoren eingesetzt werden können.

Weiterführende Untersuchungen können im Hinblick auf die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Parametern wie einer Gasbeladung oder absorbiertem Lösungsmittel durchgeführt werden, wobei auch der experimentelle Aufbau an die neuen Anforderungen zum Beispiel das Einstellen einer definierten Gasatmosphäre angepasst werden müsste.

Temperaturabhängige C-AFM-Messungen an Schichten stellen eine aussagekräftige Alternative zu klassischen Einkristalleitfähigkeitsuntersuchungen dar, insbesondere falls keine ausreichend großen oder homogenen Kristalle hergestellt werden können. Diese Methode eröffnet somit die Möglichkeit eine Vielzahl an Koordinationspolymeren und MOFs näher zu charakterisieren.

Literatur

- [1] M. Köberl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, F. E. Kühn, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6834–6859.
- [2] S. Bauer, N. Stock, *Chem. Unserer Zeit* **2008**, *42*, 12–19.
- [3] H. García, S. Navalón, *Metal-Organic Frameworks*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2018**.
- [4] M. Safaei, M. M. Foroughi, N. Ebrahimpoor, S. Jahani, A. Omid, M. Khatami, *TrAC Trends Anal. Chem.* **2019**, *118*, 401–425.
- [5] M. D. Allendorf, A. Schwartzberg, V. Stavila, A. A. Talin, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 11372–11388.
- [6] G. Givaja, P. Amo-Ochoa, C. J. Gómez-García, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 115–147.
- [7] V. Stavila, A. A. Talin, M. D. Allendorf, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5994–6010.
- [8] Chui, Lo Charmant, Orpen, Williams, *Science* **1999**, *283*, 1148–1150.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Nature* **1999**, *402*, 276–279.
- [10] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626–636.
- [11] A. S. Münch, F. O. Mertens, *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *270*, 180–188.
- [12] C. M. Conifer, R. A. Taylor, D. J. Law, G. J. Sunley, A. J. P. White, G. J. P. Britovsek, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1031–1033.
- [13] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, R. J. T. Houk, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1330–1352.
- [14] P. Canepa, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, DOI 10.1103/PhysRevB.87.094407.
- [15] D. Di Sante, A. Stroppa, P. Jain, S. Picozzi, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18126–18130.
- [16] S. Horike, D. Umeyama, S. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2376–2384.
- [17] J. M. Taylor, K. W. Dawson, G. K. H. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1193–1196.
- [18] D. M. D’Alessandro, J. R. R. Kanga, J. S. Caddy, *Aust. J. Chem.* **2011**, *64*, 718.
- [19] H. K. Arslan, O. Shekhah, J. Wohlgemuth, M. Franzreb, R. A. Fischer, C. Wöll, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 4228–4231.
- [20] O. Shekhah, H. Wang, T. Strunskus, P. Cyganik, D. Zacher, R. Fischer, C. Wöll, *Langmuir* **2007**, *23*, 7440–7442.
- [21] C. Munuera, O. Shekhah, H. Wang, C. Wöll, C. Ocal, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 7257–7261.
- [22] S. Bundschuh, O. Kraft, H. K. Arslan, H. Gliemann, P. G. Weidler, C. Wöll, *Appl. Phys. Lett.* **2012**, *101*, 101910.

- [23] V. Chernikova, O. Shekhah, M. Eddaoudi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 20459–20464.
- [24] K. S. Lokesh, S. Chardon-Noblat, F. Lafolet, Y. Traoré, C. Gondran, P. Guionneau, L. Guérente, P. Labbé, A. Deronzier, J.-F. Létard, *Langmuir* **2012**, *28*, 11779–11789.
- [25] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*, 1715–1724.
- [26] L. Welte, A. Calzolari, R. Di Felice, F. Zamora, J. Gómez-Herrero, *Nat. Nanotechnol.* **2010**, *5*, 110–115.
- [27] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 8571–8572.
- [28] K. Metavarayuth, O. Ejegbavwo, G. McCarver, M. L. Myrick, T. M. Makris, K. D. Vogiatzis, S. D. Senanayake, O. M. Manley, A. M. Ebrahim, A. I. Frenkel, S. Hwang, T. Rajeshkumar, J. D. Jimenez, K. Chen, N. B. Shustova, D. A. Chen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 8138–8144.
- [29] P.-J. Huang, Y. Natori, Y. Kitagawa, Y. Sekine, W. Kosaka, H. Miyasaka, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 5371–5379.
- [30] M. Handa, M. Watanabe, D. Yoshioka, S. Kawabata, R. Nukada, M. Mikuriya, H. Azuma, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 2681–2686.
- [31] M. Handa, D. Yoshioka, M. Mikuriya, I. Hiromitsu, K. Kasuga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *376*, 257–262.
- [32] M. Handa, Y. Muraki, S. Kawabata, T. Sugimori, I. Hiromitsu, M. Mikuriya, K. Kasuga, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2002**, *379*, 327–332.
- [33] M. Handa, Y. Muraki, M. Mikuriya, H. Azuma, K. Kasuga, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2002**, *75*, 1755–1756.
- [34] S. Takamizawa, T. Hiroki, E.-i. Nakata, K. Mochizuki, W. Mori, *Chem. Lett.* **2002**, *31*, 1208–1209.
- [35] M. Mikuriya, J. YAMAMOTO, K. OUCHI, D. Yoshioka, M. Handa, *X-Ray Struct. Anal. Online* **2011**, *27*, 69–70.
- [36] M. Mikuriya, J. YAMAMOTO, D. Yoshioka, H. Tanaka, M. Handa, *X-Ray Struct. Anal. Online* **2011**, *27*, 27–28.
- [37] M. Mikuriya, J. YAMAMOTO, K. OUCHI, D. Yoshioka, H. Tanaka, M. Handa, *X-Ray Struct. Anal. Online* **2013**, *29*, 45–46.
- [38] M. Mikuriya, J. YAMAMOTO, K. OUCHI, D. Yoshioka, H. Tanaka, M. Handa, *X-Ray Struct. Anal. Online* **2013**, *29*, 7–8.
- [39] J. S. Valentine, A. J. Silverstein, Z. G. Soos, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 97–103.
- [40] M. Mikuriya, R. Nukada, H. Morishita, M. Handa, *Chem. Lett.* **1995**, *24*, 617–618.
- [41] A. Das, I. Todorov, S. K. Dey, S. Mitra, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2041–2046.
- [42] Z. Yang, T. Fujinami, M. Ebihara, K. Nakajima, H. Kitagawa, T. Kawamura, *Chem. Lett.* **2000**, *29*, 1006–1007.
- [43] Z. Yang, M. Ebihara, T. Kawamura, T. Okubo, T. Mitani, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *321*, 97–106.
- [44] S. R. Batten, B. F. Hoskins, R. Robson, B. Moubaraki, K. S. Murray, *Chem. Commun.* **2000**, 1095–1096.

- [45] H. Miyasaka, N. Motokawa, S. Matsunaga, M. Yamashita, K. Sugimoto, T. Mori, N. Toyota, K. R. Dunbar, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1532–1544.
- [46] S. A. Johnson, H. R. Hunt, H. M. Neumann, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 960–962.
- [47] F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, J. R. Pipal, D. A. Ucko, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1971**, *27*, 1664–1671.
- [48] B. C. Y. Hui, W. K. Teo, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 757–762.
- [49] F. A. Cotton, Y. Kim, J. Lu, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 1–4.
- [50] S. Takamizawa, E.-i. Nakata, H. Yokoyama, K. Mochizuki, W. Mori, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2003**, *42*, 4331–4334.
- [51] L. S. Xie, G. Skorupskii, M. Dincă, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8536–8580.
- [52] M. P. Doyle, V. Bagheri, T. J. Wandless, N. K. Harn, D. A. Brinker, C. T. Eagle, K. L. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1906–1912.
- [53] T. P. Zhu, M. Q. Ahsan, T. Malinski, K. M. Kadish, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2–3.
- [54] M. Q. Ahsan, I. Bernal, J. L. Bear, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 260–265.
- [55] R. Mas-Ballesté, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 4220–4233.
- [56] D. Olea, R. González-Prieto, J. L. Priego, M. C. Barral, P. J. de Pablo, M. R. Torres, J. Gómez-Herrero, R. Jiménez-Aparicio, F. Zamora, *Chem. Commun.* **2007**, 1591–1593.
- [57] L. Welte, R. González-Prieto, D. Olea, M. R. Torres, J. L. Priego, R. Jiménez-Aparicio, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *ACS Nano* **2008**, *2*, 2051–2056.
- [58] L. Welte, U. García-Couceiro, O. Castillo, D. Olea, C. Polop, A. Guijarro, A. Luque, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Gómez-Herrero, F. Zamora, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 2025–2028.
- [59] F. Lafalet, S. Chardon-Noblat, C. Duboc, A. Deronzier, F. P. Pruchnik, M. Rak, *Dalton Trans.* **2008**, 2149–2156.
- [60] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062–6096.
- [61] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- [62] C. Pettinari, F. Marchetti, N. Mosca, G. Tosi, A. Drozdov, *Polym. Int* **2017**, *66*, 731–744.
- [63] Y. Liu, X.-L. Ao, P.-Q. Jiao, F. Wang, L. Ma, *J. Cluster Sci.* **2019**, *38*, 437.
- [64] Z. Futera, T. Koval, J. Leszczynski, J. Gu, M. Mitoraj, M. Srebro, J. V. Burda, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 784–794.
- [65] Y. Kataoka, K. Sato, Y. Miyazaki, Y. Suzuki, H. Tanaka, Y. Kitagawa, T. Kawakami, M. Okumura, W. Mori, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 358–359.
- [66] Y. Kataoka, K. S. Kataoka, H. Murata, M. Handa, W. Mori, T. Kawamoto, *Inorg. Chem. Commun.* **2016**, *68*, 37–41.
- [67] P. Chinapang, M. Okamura, T. Itoh, M. Kondo, S. Masaoka, *Chem. Commun. (Cambridge U. K.)* **2018**, *54*, 1174–1177.
- [68] T. Sato, W. Mori, C. Nozaki Kato, T. Ohmura, T. Sato, K. Yokoyama, S. Takamizawa, S. Naito, *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 854–855.
- [69] W. R. Heinz, I. Agirrezabal-Telleria, R. Junk, J. Berger, J. Wang, D. I. Sharapa, M. Gil-Calvo, I. Luz, M. Soukri, F. Studt, Y. Wang, C. Wöll, H. Bunzen, M. Drees, R. A. Fischer, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 40635–40647.

- [70] W. Mori, S. Takamizawa, C. N. Kato, T. Ohmura, T. Sato, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 31–46.
- [71] G. Nickerl, U. Stoeck, U. Burkhardt, I. Senkovska, S. Kaskel, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 144–148.
- [72] J. Liu, C. Fasel, P. Braga-Groszewicz, N. Rothermel, A. S. Lilly Thankamony, G. Sauer, Y. Xu, T. Gutmann, G. Buntkowsky, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6*, 7830–7840.
- [73] S. Matsunaga, K.-i. Hasada, K. Sugiura, N. Kitamura, Y. Kudo, N. Endo, W. Mori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2012**, *85*, 433–438.
- [74] W. R. Heinz, T. Kratky, M. Drees, A. Wimmer, O. Tomanec, S. Günther, M. Schuster, R. A. Fischer, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 12031–12039.
- [75] H. Wolfschmidt, C. Baier, S. Gsell, M. Fischer, M. Schreck, U. Stimming, *Materials* **2010**, *3*, 4196–4213.
- [76] L. T. Banner, A. Richter, E. Pinkhassik, *Surf. Interface Anal.* **2009**, *41*, 49–55.
- [77] Nano-Tec gold coated silicon wafers and silicon chips, **2022**, <https://www.microtonano.com/Nano-Tec-gold-coated-silicon-wafers.php> (besucht am 04.02.2022).
- [78] M. Manolova, M. Kayser, D. M. Kolb, H.-G. Boyen, P. Ziemann, Mayer, A. Wirth, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2740–2745.
- [79] S. Herrera, F. Tasca, F. J. Williams, E. J. Calvo, P. Carro, R. C. Salvarezza, *Langmuir* **2017**, *33*, 9565–9572.
- [80] J. Stadler, T. Schmid, L. Opilik, P. Kuhn, P. S. Dittrich, R. Zenobi, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 509–515.
- [81] T. Sawaguchi, F. Mizutani, I. Taniguchi, *Langmuir* **1998**, *14*, 3565–3569.
- [82] L.-J. Wan, H. Noda, Y. Hara, M. Osawa, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *489*, 68–75.
- [83] Zhou, T. Baunach, V. Ivanova, D. M. Kolb, *Langmuir* **2004**, *20*, 4590–4595.
- [84] E. A. Ramírez, E. Cortés, A. A. Rubert, P. Carro, G. Benítez, M. E. Vela, R. C. Salvarezza, *Langmuir* **2012**, *28*, 6839–6847.
- [85] S. A. Kulkarni, C. C. Weber, A. S. Myerson, J. H. ter Horst, *Langmuir* **2014**, *30*, 12368–12375.
- [86] J. Liu, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5730–5770.
- [87] J. Zhuang, J. Friedel, A. Terfort, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2012**, *3*, 570–578.
- [88] A. Summerfield, I. Cebula, M. Schröder, P. H. Beton, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 23544–23551.
- [89] G. Delen, Z. Ristanović, L. D. B. Mandemaker, B. M. Weckhuysen, *Chem. - Eur. J.* **2018**, *24*, 187–195.
- [90] Y.-Y. Wang, S.-M. Chen, R. Haldar, C. Wöll, Z.-G. Gu, J. Zhang, *Adv. Mater. Interfaces* **2018**, *5*, 1800985.
- [91] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, C. Wöll, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1081–1106.
- [92] J.-L. Zhuang, A. Terfort, C. Wöll, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 391–424.
- [93] F.-C. Chiu, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, 1–18.
- [94] S. M. Sze, K. K. Ng, *Physics of semiconductor devices*, 3. ed., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2007**.
- [95] W. Hourani, K. Rahimi, I. Botiz, F. P. V. Koch, G. Reiter, P. Lienerth, T. Heiser, J.-L. Bubendorff, L. Simon, *Nanoscale* **2014**, *6*, 4774–4780.

-
- [96] M. L. Aubrey, B. M. Wiers, S. C. Andrews, T. Sakurai, S. E. Reyes-Lillo, S. M. Hamed, C.-J. Yu, L. E. Darago, J. A. Mason, J.-O. Baeg, F. Grandjean, G. J. Long, S. Seki, J. B. Neaton, P. Yang, J. R. Long, *Nat. Mater.* **2018**, *17*, 625–632.
- [97] C. Yang, R. Dong, M. Wang, P. S. Petkov, Z. Zhang, M. Wang, P. Han, M. Ballabio, S. A. Bräuninger, Z. Liao, J. Zhang, F. Schwotzer, E. Zschech, H.-H. Klauss, E. Cánovas, S. Kaskel, M. Bonn, S. Zhou, T. Heine, X. Feng, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3260.
- [98] J.-H. Dou, L. Sun, Y. Ge, W. Li, C. H. Hendon, J. Li, S. Gul, J. Yano, E. A. Stach, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 13608–13611.
- [99] S. Q. Liu, T. Kuroda-Sowa, H. Konaka, Y. Suenaga, M. Maekawa, T. Mizutani, G. L. Ning, M. Munakata, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 1031–1036.
- [100] T. Neumann, J. Liu, T. Wächter, P. Friederich, F. Symalla, A. Welle, V. Mugnaini, V. Meded, M. Zharnikov, C. Wöll, W. Wenzel, *ACS Nano* **2016**, *10*, 7085–7093.
- [101] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- [102] G. Binnig, C. F. Quate, C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930–933.
- [103] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy: The Lab on a Tip*, Springer, Berlin und Heidelberg, **2004**.
- [104] P. Klapetek, *Quantitative data processing in scanning probe microscopy: SPM applications for nanometrology*, First edition, Elsevier, Amsterdam u. a., **2013**.
- [105] P. Eaton, P. West, *Atomic force microscopy*, Oxford University Press, Oxford, **2018**.
- [106] B. Voigtländer, *Atomic force microscopy*, Second edition, **2019**.
- [107] L. Chai, J. Klein, *Langmuir* **2007**, *23*, 7777–7783.
- [108] X. Cui, X. Zarate, J. Tomfohr, A. Primak, A. Moore, T. Moore, D. Gust, G. Harris, O. Sankey, S. Lindsay, *Ultramicroscopy* **2002**, *92*, 67–76.
- [109] S. Ho Choi, B. Kim, C. D. Frisbie, *Science* **2008**, *320*, 1482–1486.
- [110] S. H. Choi, C. Risko, M. C. R. Delgado, B. Kim, J.-L. Brédas, C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4358–4368.
- [111] J. M. Beebe, B. Kim, C. D. Frisbie, J. G. Kushmerick, *ACS Nano* **2008**, *2*, 827–832.
- [112] Jeremy M. Beebe, BongSoo Kim, J. W. Gadzuk, C. Daniel Frisbie, James G. Kushmerick, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 026801.
- [113] D. Conklin, S. Nanayakkara, T.-H. Park, M. F. Lagadec, J. T. Stecher, M. J. Therien, D. A. Bonnell, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2414–2419.
- [114] E. Scheer, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 960–961.
- [115] G. I. Livshits, A. Stern, D. Rotem, N. Borovok, G. Eidelshstein, A. Migliore, E. Penzo, S. J. Wind, R. Di Felice, S. S. Skourtis, J. C. Cuevas, L. Gurevich, A. B. Kotlyar, D. Porath, *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 1040–1046.
- [116] D. Moerman, N. Sebaihi, S. E. Kaviyil, P. Leclère, R. Lazzaroni, O. Douhéret, *Nanoscale* **2014**, *6*, 10596–10603.
- [117] P. P. Kapadia, L. R. Ditzler, J. Baltrusaitis, D. C. Swenson, A. V. Tivanski, F. C. Pigge, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8490–8493.
- [118] C. Musumeci, G. Zappalà, N. Martsinovich, E. Orgiu, S. Schuster, S. Quici, M. Zharnikov, A. Troisi, A. Licciardello, P. Samorì, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 1688–1693.
- [119] S. Gersdorf, Bachelorarbeit, TU Bergakademie Freiberg, Freiberg, **2021**.
- [120] H.-Y. Bie, J.-H. Yu, K. Zhao, J. Lu, L.-M. Duan, J.-Q. Xu, *J. Mol. Struct.* **2005**, *741*, 77–84.

- [121] D. Nečas, P. Klapetek, *Open Phys.* **2012**, *10*, 99.
- [122] Thermo Scientific, **23.02.2022**, <https://www.jp.xpssimplified.com/periodictable.php> (besucht am 23.02.2022).
- [123] G. de With, S. Harkema, D. Feil, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1976**, *32*, 3178–3185.
- [124] O. Shekhah, *Materials* **2010**, *3*, 1302–1315.
- [125] J.-L. Zhuang, D. Ceglarek, S. Pethuraj, A. Terfort, *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21*, 1442–1447.
- [126] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15118–15119.
- [127] A. M. Dennis, R. A. Howard, K. M. Kadish, J. L. Bear, J. Brace, N. Winograd, *Inorg. Chim. Acta* **1980**, *44*, L139–L141.
- [128] P. Coppens, *Science* **1967**, *158*, 1577–1579.
- [129] D. Zacher, K. Yussenko, A. Bétard, S. Henke, M. Molon, T. Ladnorg, O. Shekhah, B. Schüpbach, T. de los Arcos, M. Krasnopolski, M. Meilikhov, J. Winter, A. Terfort, C. Wöll, R. A. Fischer, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 1448–1455.
- [130] Y. Abe, K. Kato, M. Kawamura, K. Sasaki, *Surf. Sci. Spectra* **2001**, *8*, 117–125.
- [131] A. C. Larson, D. T. Cromer, *J. Chem. Phys.* **1974**, *60*, 185–192.
- [132] G. A. Jeffrey, J. R. Ruble, R. K. McMullan, D. J. DeFrees, J. S. Binkley, J. A. Pople, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1980**, *36*, 2292–2299.
- [133] X D Cui, X Zarate, J Tomfohr, O F Sankey, A Primak, A L Moore, T A Moore, D Gust, G Harris, S M Lindsay, *Nanotechnology* **2001**, *13*, 5.
- [134] J. Liu, T. Wächter, A. Irmeler, P. G. Weidler, H. Gliemann, F. Pauly, V. Mugnaini, M. Zharnikov, C. Wöll, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7*, 9824–9830.
- [135] P. Edwards, *The Metal-Nonmetal Transition Revisited*, 2nd ed., Chapman and Hall/CRC, Boca Raton, **2014**.
- [136] N. F. Mott, *Metal-insulator transitions*, 2. ed., Taylor & Francis, London, **1990**.
- [137] H. Böttger, V. V. Bryksin, *Hopping conduction in solids*, VCH, Weinheim, **1985**.
- [138] K. Wang, O. Schneegans, A. Moradpour, F. Jomard, *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 013711.
- [139] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **2011**, *44*, 1272–1276.

A Anhang

A.1 Chemikalien, Geräte, Software

Tab. A.1: Liste der wichtigsten verwendeten Chemikalien.

Chemikalie	Qualität	Hersteller
Ethanol	absolut	VWR chemicals
Methanol	technisch	VWR chemicals
Methanol	HPLC grade	VWR chemicals
Chloroform	analytical grade	Fisher Scientific
Acetonitril	$\geq 99,8\%$	Fisher Scientific
Benzylalkohol	99 %	aber
Ethylenglykol	99,8 %	Sigma-Aldrich
Rhodiumacetat	98 %	FluoroChem
Pyrazin	$\geq 99,0\%$	Sigma-Aldrich
Melamin	$\geq 99\%$	Merck
Triazin	97 %	Sigma-Aldrich
Acetamid	99,0 %	Acros organics
Kupferacetat	-	P.P.H. Polskie Odczynniki Che.-Gliwice

Tab. A.2: Liste der verwendeten Analysengeräte.

Gerät	Hersteller	Beschreibung
NX10	Park Systems	Rasterkraftmikroskop
D2 Phaser	Bruker	Röntgendiffraktometer
XR50, Focus 500, Phoibos 150	Specs	XP-Spektrometer
DSA 100S	Krüß	Kontaktwinkelmessgerät
Sensys TG-DTA	Setaram	TG-DSC
Excalibur Series	Varian	IR (gekoppelt mit TG-DSC)
amaZon SL + TLC-Interface	Bruker, Camag	TLC-MS-Messaufbau

Tab. A.3: Liste der zur Auswertung verwendeten Software.

Software	Version	Beschreibung
OriginPro 2019b	9.6.5.169	Auswertung und Darstellung der Messdaten
Python	3.7.1	Verarbeiten und Auswertung der Messdaten
Python	2.7.12	Automatisierung des Dateneinlesens in Gwyddion
Gwyddion ^[121]	2.6.0	Auswertung und Darstellung der AFM-Messdaten
XEI	4.3.4	Auswertung der AFM-Messdaten
VESTA ^[139]	3.5.2	Visualisierung und Auswertung von Kristallstrukturdaten
CasaXPS	2.3.18	Auswertung der XPS-Messdaten

A.2 Zusätzliche Abbildungen zur Diskussion der Ergebnisse

A.2.1 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$

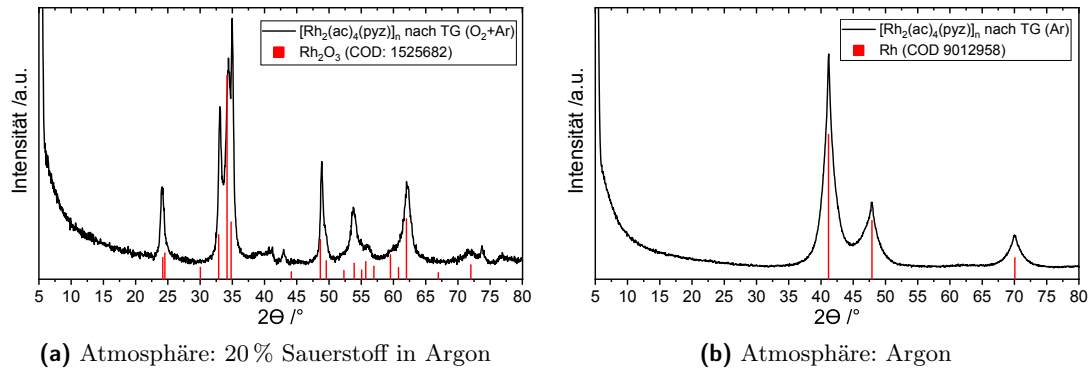


Abb. A.1: Diffraktogramme der Produkte der TG-Untersuchung.

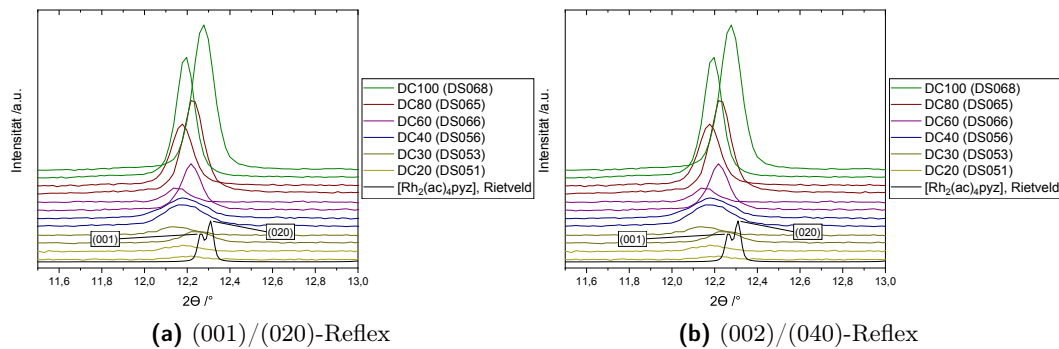
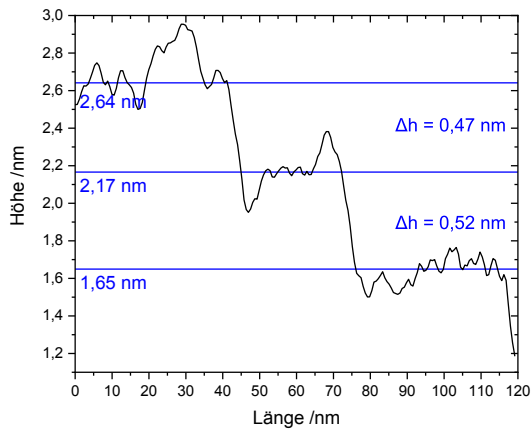
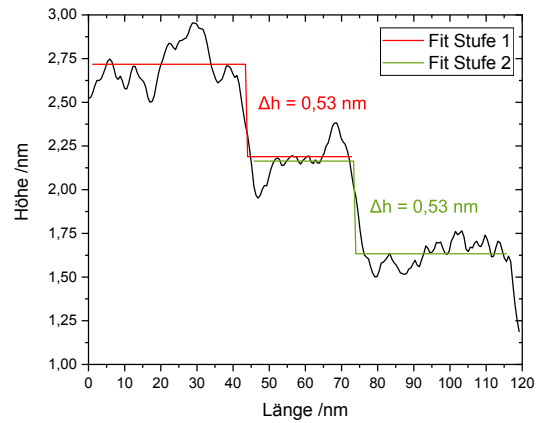


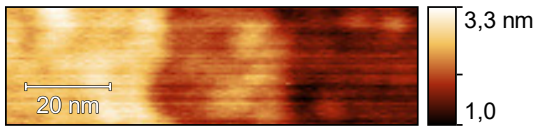
Abb. A.2: Detaillierte Darstellung der nicht ausgelöschten Reflexe von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -beschichteten Oberflächen.



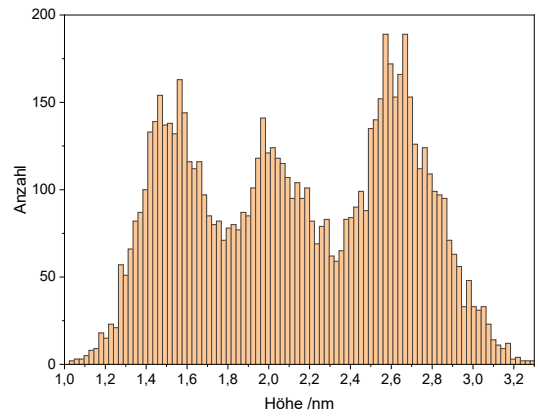
(a) manuelle Auswertung der Linienprofile (Lini-
enlage siehe Abbildung 4.14b)



(b) Auswertung der Linienprofile durch den Fit
kritischer Funktionen (Gwyddion)



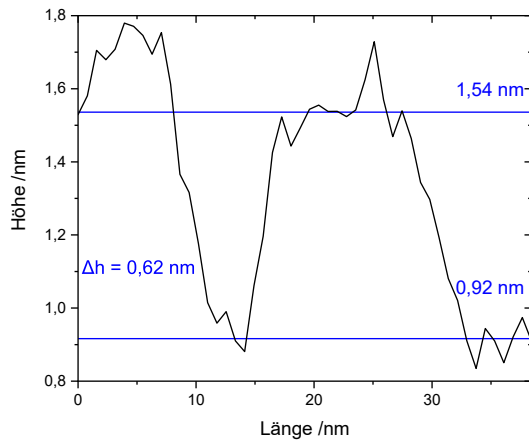
(c) Ausschnitt von drei Terrassen um Histogramme
zu erhalten



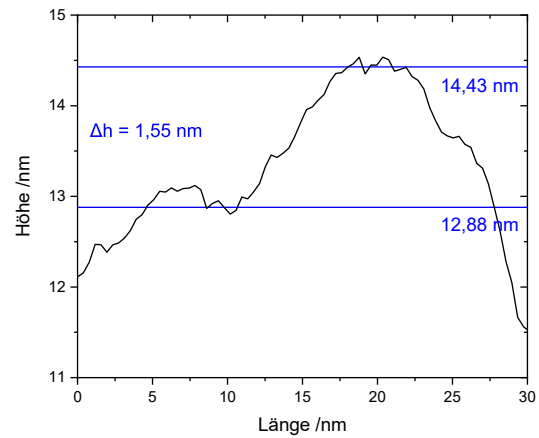
(d) Histogramm des Ausschnitts mit drei Terrassen
(Höhendifferenz aus Fit mit drei Gaußfunktio-
nen)

Abb. A.3: Beispiele zur Auswertung der hochauflösenden AFM-Messung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalloberfläche.

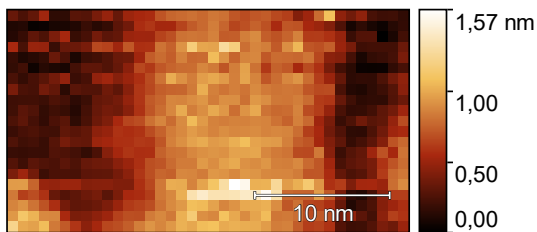
A.2.2 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$



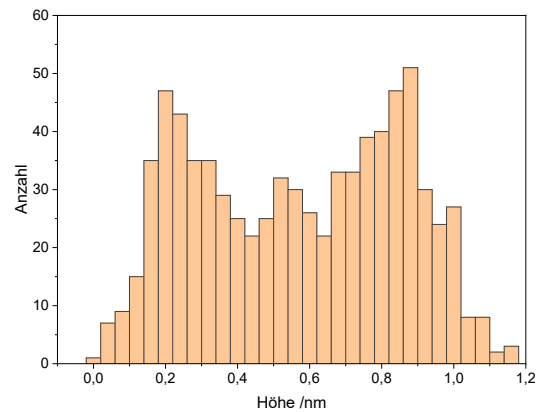
(a) manuelle Auswertung der Linienprofile (flacher Kristall, Linienlage siehe Abbildung 4.28b)



(b) manuelle Auswertung der Linienprofile (vertikaler Kristall, Linienlage siehe Abbildung 4.28d)



(c) Ausschnitt von zwei Terrassen des flachen Kristalls um Histogramme zu erhalten



(d) Histogramm des flachen Ausschnitts mit zwei Terrassen (Höhendifferenz aus Fit mit zwei Gaußfunktionen)

Abb. A.4: Beispiele zur Auswertung der hochauflösenden AFM-Messung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Kristalloberfläche.

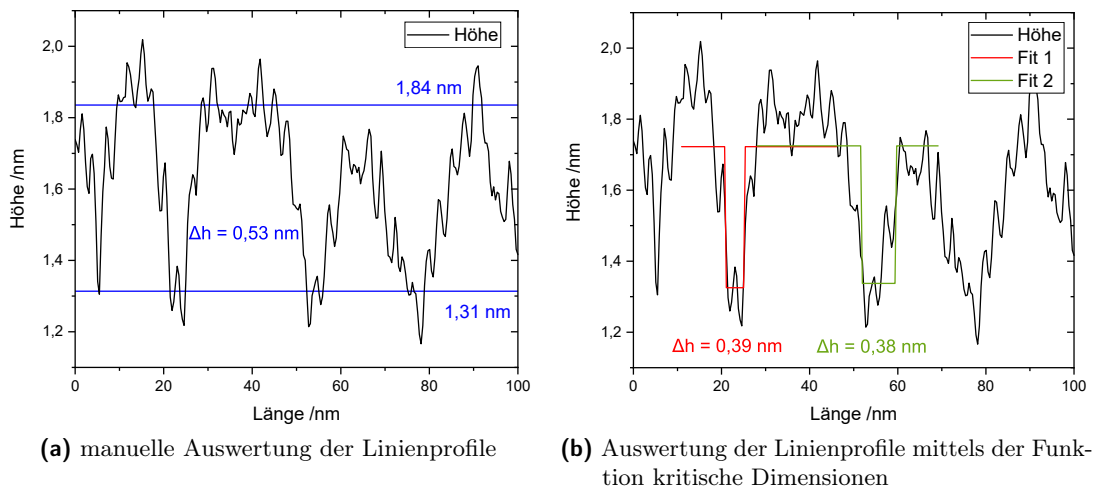
A.2.3 $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ 

Abb. A.5: Liniendiagramme zur Auswertung der hochauflösenden AFM-Messung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ -Kristalloberfläche.

A.2.4 $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$

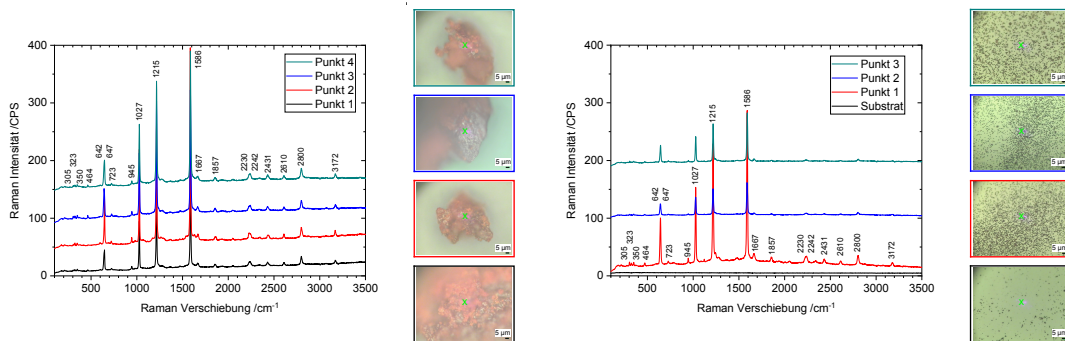


Abb. A.6: Ramanspektroskopische Untersuchungen an $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$.

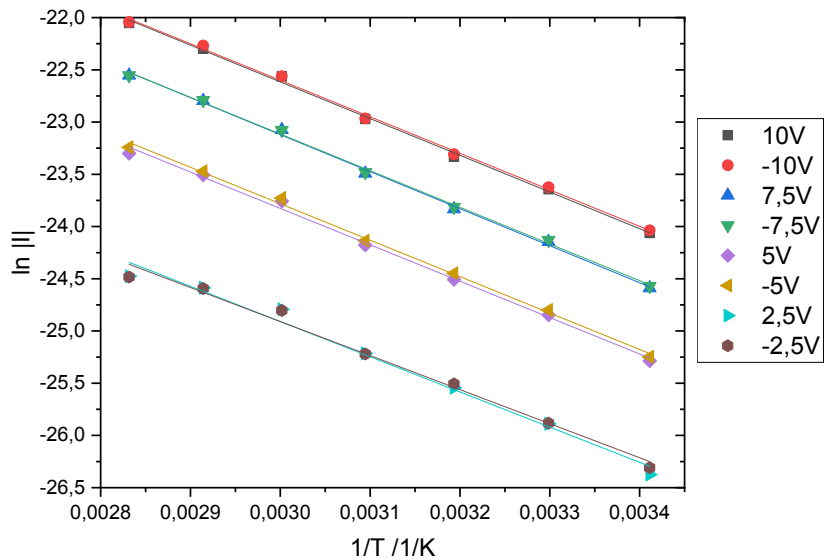


Abb. A.7: Beispiel der Auftragung von $\ln |I|$ gegen $\frac{1}{T}$ zur Berechnung der Aktivierungsenergie für ausgewählte Spannungen (die Regressionsgeraden besitzen die gleiche Farbe wie die zugehörigen Messpunkte).

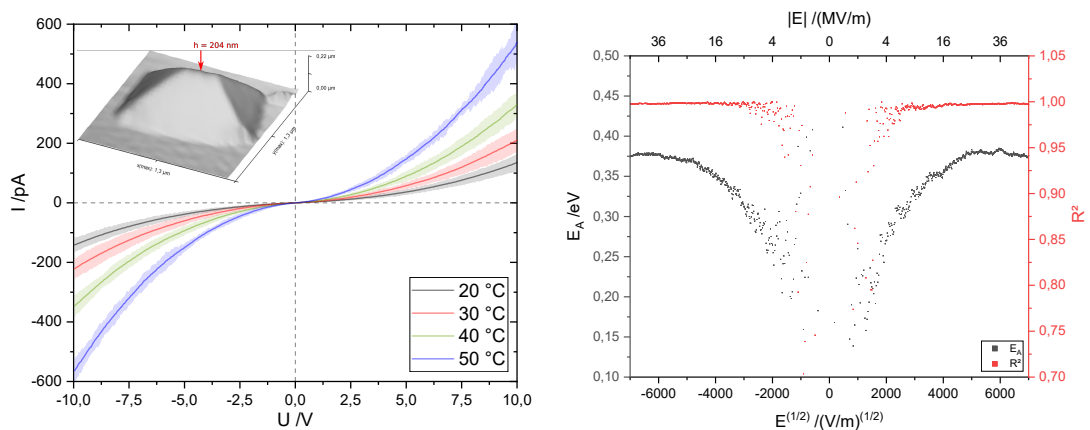


Abb. A.8: I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.

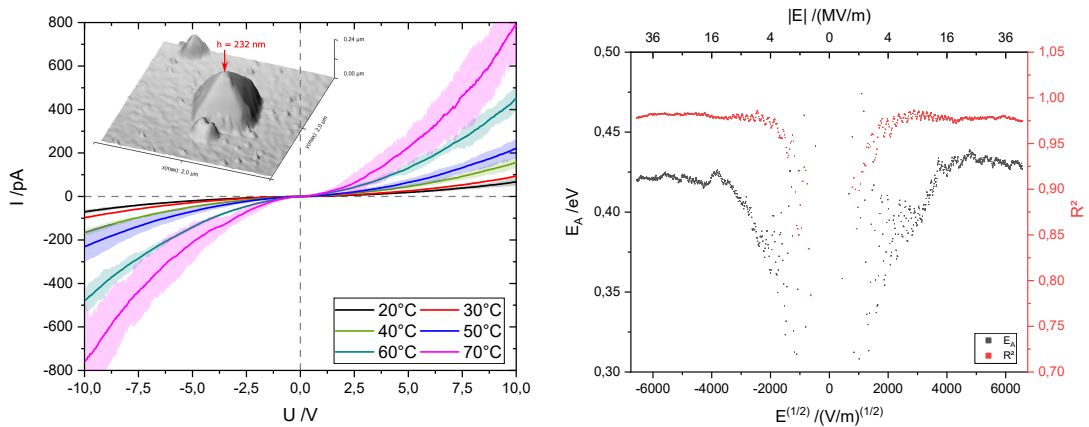


Abb. A.9: I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.

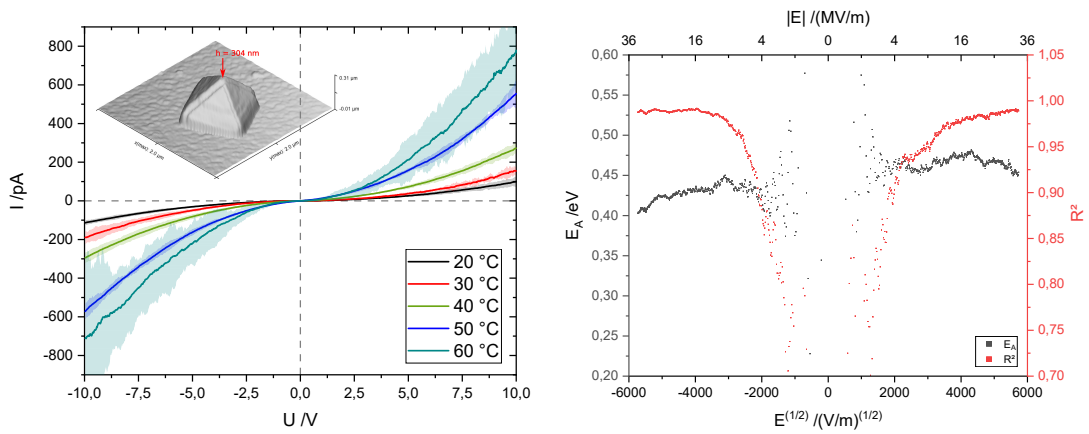


Abb. A.10: I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden (Pt beschichtete AFM-Spitze).

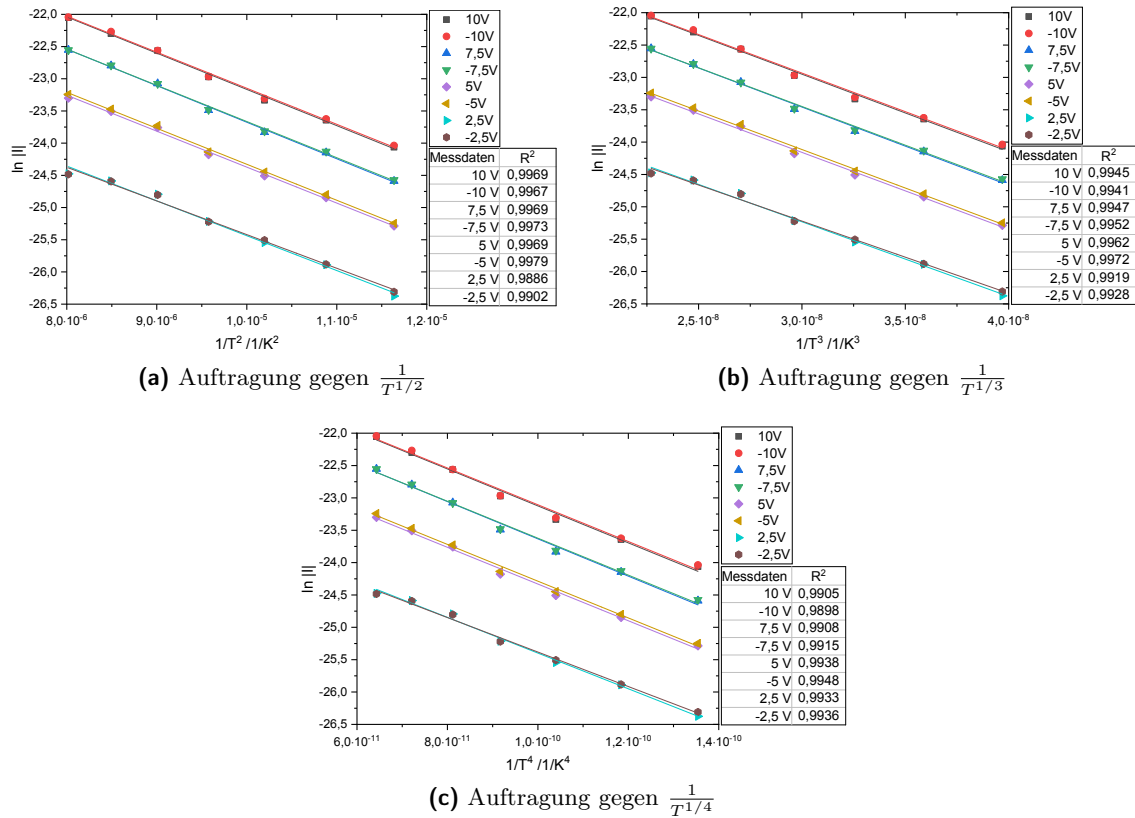
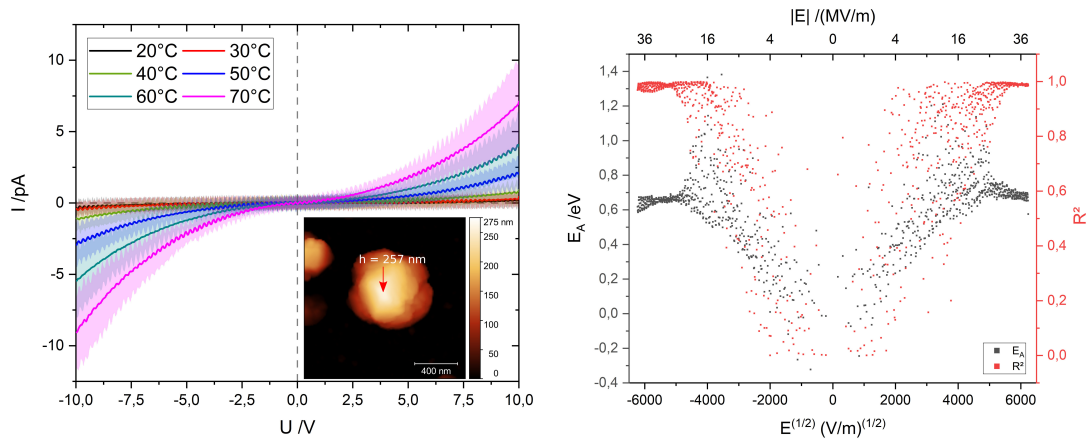
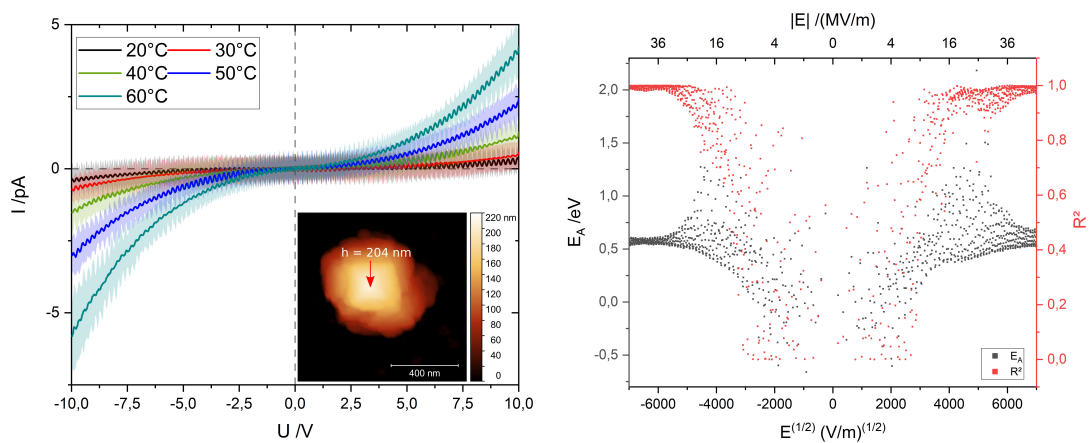


Abb. A.11: Auftragung von $\ln |I|$ nach dem VRH-Modell. Das Bestimmtheitsmaß sinkt mit sinkendem a.

A.2.5 $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ Abb. A.12: I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.Abb. A.13: I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.

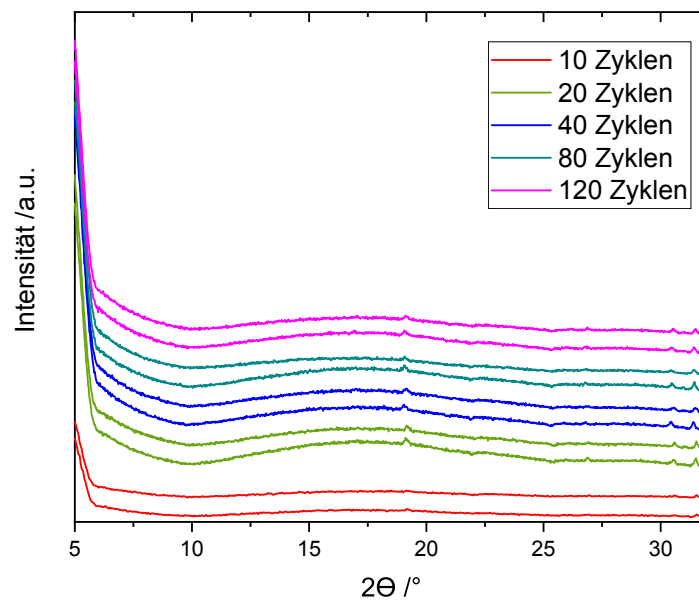
A.2.6 $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ 

Abb. A.14: Vergleich der Diffraktogramme der mit $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke untereinander.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Allgemeine Strukturformel von Rhodium- <i>Paddle-Wheel</i> -Koordinationspolymeren (R^1 – axialer Linker, R^2 – äquatorialer Ligand).	2
2.1	Verlauf der Veröffentlichungsanzahl zu Koordinationspolymeren.	3
2.2	Strukturformeln ausgewählter Linker und Liganden.	5
2.3	Kristallstrukturen von <i>Paddle-Wheel</i> -Verbindungen	6
2.4	Topographische Charakterisierung von mit Rhodium-Koordinationspolymer beschichteten Oberflächen	8
2.5	Verlauf der Veröffentlichungsanzahl zu <i>Metal-Organic Frameworks</i>	9
2.6	Präparative Umsetzung des LbL-Beschichtungsansatzes	11
2.7	Bulk-limitierte Leitfähigkeitsmechanismen	13
2.8	Elektroden-limitierte Leitfähigkeitsmechanismen	14
2.10	Visualisierung verschiedener Ergebnisse von C-AFM-Untersuchungen in der Literatur.	20
2.11	Darstellung eines repräsentativen untersuchten Kristalls und charakteristische i-V-Kurven	21
3.1	Versuchsaufbauten zur Synthese von Einkristallen	25
3.2	Skizze des selbstgebauten <i>Dip-Coaters</i>	26
3.3	Übersicht über den Aufbau eines für AFM-Messungen präparierten beschichteten Waferstücks.	28
3.4	Skizze der Versuchsaufbauten für Leitfähigkeitsmessungen.	30
3.5	Kalibriergerade zur Bestimmung der Oberflächentemperatur.	31
4.1	Strukturformeln der acetathaltigen Koordinationspolymere.	35
4.2	Vergleich des Diffraktogramms von $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe und des Kupferanalogons.	36
4.3	Kristallstruktur von $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ aus Rietveldverfeinerung	36
4.4	Zuordnung der XRD-Reflexe von $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ zu den Netzebenen	37
4.5	Thermogravimetrische Untersuchung von $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.	38
4.6	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ beschichteten Waferstücke.	39
4.7	$5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ beschichteten Waferstücke.	41
4.8	Verlauf der mittleren Höhe, der projizierten Fläche und des Volumens von $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ auf beschichteten Oberflächen	42
4.9	$1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ beschichteten Waferstücke.	44
4.10	Vergleich der Diffraktogramme von $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$ -Schichten	45
4.11	Verlauf der Fläche des (001)/(020)-Reflexes in Abhängigkeit der Zyklenzahl.	46
4.12	Verlauf der theoretischen Schichthöhe von $[Rh_2(ac)_4(py_3z)]_n$	46
4.13	Auftragung des Kontaktwinkels von Wasser in Luft auf der beschichteten Oberfläche in Abhängigkeit von der Anzahl an Beschichtungszyklen.	47

4.14	Detailaufnahmen einer besonders glatten $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristallfläche (80 Beschichtungszyklen).	48
4.15	Vergleich der mittels unterschiedlicher Methoden gewonnenen Stufenhöhen auf der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalloberfläche.	49
4.16	Temperaturabhängige C-AFM-Messungen im Bereich von 20 °C bis 90 °C an einem $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristall. Inset: Messpunkt im AFM-Bild.	50
4.17	REM-Aufnahme eines mit 100 Zyklen beschichteten Waferstücks (4000-fache Vergrößerung).	51
4.18	Darstellung der XP-Spektren für eine mit 80 Zyklen beschichtete $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Oberfläche.	52
4.19	Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe.	55
4.20	Thermogravimetrische Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.	56
4.21	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ beschichteten Waferstücke.	57
4.22	5 $\mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ beschichteten Waferstücke.	59
4.23	Verlauf der mittleren Höhe, der projizierten Fläche und des Volumens von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ auf beschichteten Oberflächen	60
4.24	Verlauf der theoretischen Schichthöhe von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$	61
4.25	2 $\mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ beschichteten Waferstücke.	62
4.26	Vergleich der Höhenverteilung der mittels Körnungsanalyse untersuchten Kristalle.	64
4.27	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Schichten	64
4.28	Detailaufnahmen charakteristischer $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Kristallflächen (60 Beschichtungszyklen).	65
4.29	Temperaturabhängige C-AFM-Messungen im Bereich von 20 °C bis 70 °C an $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Kristallen. Insets: jeweiliger Messpunkt im AFM-Bild.	66
4.30	REM-Aufnahme eines mit 100 Zyklen beschichtetem Waferstücks (15 000-fache Vergrößerung).	67
4.31	XP-Spektren von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Schichten.	69
4.32	Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe.	71
4.33	Thermogravimetrische Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.	71
4.34	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstücke. Die jeweils linke Bildkante zeigt in Richtung der Unterseite des eingetauchten Waferstücks.	73
4.35	AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstücke.	74
4.36	1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ beschichteten Waferstücke.	75
4.37	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ -Schichten	76
4.38	Detailaufnahme einer charakteristischen $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ -Kristallfläche (100 Beschichtungszyklen).	76
4.39	Temperaturabhängige C-AFM-Messungen im Bereich von 20 °C bis 80 °C an einer $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]$ -Nadel. Inset: Messpunkt im AFM-Bild.	77
4.40	REM-Aufnahme eines mit 100 Zyklen beschichtetem Waferstücks.	78
4.41	XP-Spektren von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ -Schichten.	80
4.42	Strukturformeln der acetamidathaltigen Koordinationspolymere.	83

4.43	Verlauf der R_f -Faktoren der unterschiedlichen Isomere während der Reaktion in der Schmelze.	84
4.44	Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4]$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe.	84
4.45	Vergleich des Diffraktogramms von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ mit den Diffraktogrammen der Ausgangsstoffe.	87
4.46	Thermogravimetrische Untersuchung von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ gekoppelt mit IR-Spektroskopie.	88
4.47	Lichtmikroskopische Aufnahmen der Oberfläche der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.	88
4.48	AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.	89
4.49	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Schichten	90
4.50	AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke (100 Zyklen) in Vorbereitung auf C-AFM-Messungen.	91
4.51	Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen einer unregelmäßig kristallisierten Pyramide.	92
4.52	AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke (100 Zyklen) am Beispiel einer unregelmäßigen Pyramide vor und nach der temperaturabhängigen C-AFM-Messung (Unregelmäßigkeit aufgrund des Messmodus, des verwendeten Cantilevers und der Auflösung nicht wie im NCM-Modus erkennbar).	93
4.53	Reproduktion von I-U-Messungen an einer $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramide.	94
4.54	Vergleich der I-U-Kurven mehrerer $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden. (Inset: Zuordnung der untersuchten Pyramiden zur dargestellten Kurve, jede dargestellte I-U-Kurve ist das Mittel von 5 Messungen).	95
4.55	Gemessene Stromstärke bei 10 V in Abhängigkeit der Pyramidenhöhe.	96
4.56	Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen an einer $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramide. Jede Kurve ist das Mittel von mindestens 5 Messungen. Der helle Bereich zeigt die dreifache Standardabweichung (Inset: untersuchte Pyramide).	96
4.57	Auftragung der für den Ladungstransport in $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ berechneten Aktivierungsenergie und dem jeweils zugehörigem Bestimmtheitsmaß gegen die Wurzel des elektrischen Felds (basierend auf den Daten von Abb. 4.56).	98
4.58	XP-Spektren von $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Schichten.	101
4.59	Lichtmikroskopie Aufnahmen von $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Schichten.	103
4.60	AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke (100 Zyklen) in Vorbereitung auf C-AFM-Messungen.	104
4.61	Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen an einer $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramide (Inset: untersuchte Pyramide).	105
4.62	Beispielhafte Darstellung der Ergebnisse der temperaturabhängigen C-AFM-Messungen an einer $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramide. Jede Kurve ist das Mittel von 8 Messungen. Der helle Bereich zeigt die dreifache Standardabweichung (Inset 1: untersuchte Pyramide, Inset 2: Detailansicht von 20 °C und 30 °C).	106
4.63	Auftragung der für den Ladungstransport in $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ berechneten Aktivierungsenergie und dem jeweils zugehörigem Bestimmtheitsmaß gegen das elektrische Feld (basierend auf den Daten von Abb. 4.62).	106
4.64	Strukturformel von $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$	109
4.65	Auftragung der RMS-Rauigkeit gegen die Anzahl der Beschichtungszyklen.	109

4.66	1 $\mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ AFM-Aufnahmen der Topographie der mit $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ beschichteten Waferstücke.	111
A.1	Diffraktogramme der Produkte der TG-Untersuchung.	122
A.2	Detaillierte Darstellung der nicht ausgelöschten Reflexe von $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -beschichteten Oberflächen.	122
A.3	Beispiele zur Auswertung der hochauflösenden AFM-Messung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalloberfläche.	123
A.4	Hochauflösende $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -AFM-Messungen.	124
A.5	Liniendiagramme zur Auswertung der hochauflösenden AFM-Messung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ -Kristalloberfläche.	125
A.6	Ramanspektroskopische Untersuchungen an $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$	126
A.7	Beispiel der Auftragung von $\ln I $ gegen $\frac{1}{T}$ zur Berechnung der Aktivierungsenergie für ausgewählte Spannungen (die Regressionsgeraden besitzen die gleiche Farbe wie die zugehörigen Messpunkte).	126
A.8	I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.	126
A.9	I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.	127
A.10	I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden (Pt beschichtete AFM-Spitze).	127
A.11	Auftragung von $\ln I $ nach dem VRH-Modell. Das Bestimmtheitsmaß sinkt mit sinkendem a.	128
A.12	I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.	129
A.13	I-U-Kurven und Aktivierungsenergien für weitere $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden.	129
A.14	Vergleich der Diffraktogramme von $[\text{Cu}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Schichten	130

Tabellenverzeichnis

2.1	Bindungen in <i>Paddle-Wheel</i> -Strukturen unterschiedlicher Metalle	4
2.2	Übersicht über die Vielfalt an Präparationsvarianten von 4-Mpy SAMs.	10
3.1	Übersicht über die synthetisierten Koordinationspolymerpulver in Hinblick auf verwendete Lösungsmittel.	24
3.2	Eintauchzeiten für die unterschiedlichen Verbindungen während des automatisierten <i>Dip-Coatings</i>	27
3.3	Verwendete leitfähige Cantilever für C-AFM-Messungen.	29
4.1	Vergleich der mittels REM-EDX und XPS erhaltenen Zusammensetzung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{pyz})]_n$ -Kristalle auf der Oberfläche mit der theoretischen Zusammensetzung (in Atomprozent).	50
4.2	Vergleich der mittels REM-EDX und XPS erhaltenen Zusammensetzung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Triazin})_{2/3}]_n$ -Kristalle auf der Oberfläche mit der theoretischen Zusammensetzung (in Atomprozent).	67
4.3	Vergleich der mittels REM-EDX und XPS erhaltenen Zusammensetzung der $[\text{Rh}_2(\text{ac})_4(\text{Melamin})_{2/3}]_n$ -Nadeln auf der Oberfläche mit der theoretischen Zusammensetzung (in Atomprozent).	78
4.4	Vergleich der konstanten Aktivierungsenergien des Ladungstransports bei hohen Feldern, die aus Messungen an $[\text{Rh}_2(\text{acam})_4(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden mit unterschiedlichen Höhen erhalten worden sind.	99
4.5	Vergleich der konstanten Aktivierungsenergien des Ladungstransports bei hohen Feldern, die aus Messungen an $[\text{Rh}_2(\text{ac})(\text{acam})_3(\text{pyz})]_n$ -Pyramiden mit unterschiedlichen Höhen erhalten worden sind.	107
A.1	Liste der wichtigsten verwendeten Chemikalien.	121
A.2	Liste der verwendeten Analysengeräte.	121
A.3	Liste der zur Auswertung verwendeten Software.	121