

# Metall-Organische Gerüstverbindungen als funktionelle Module für Akustische Oberflächenwellen Sensoren

---

DISSERTATION

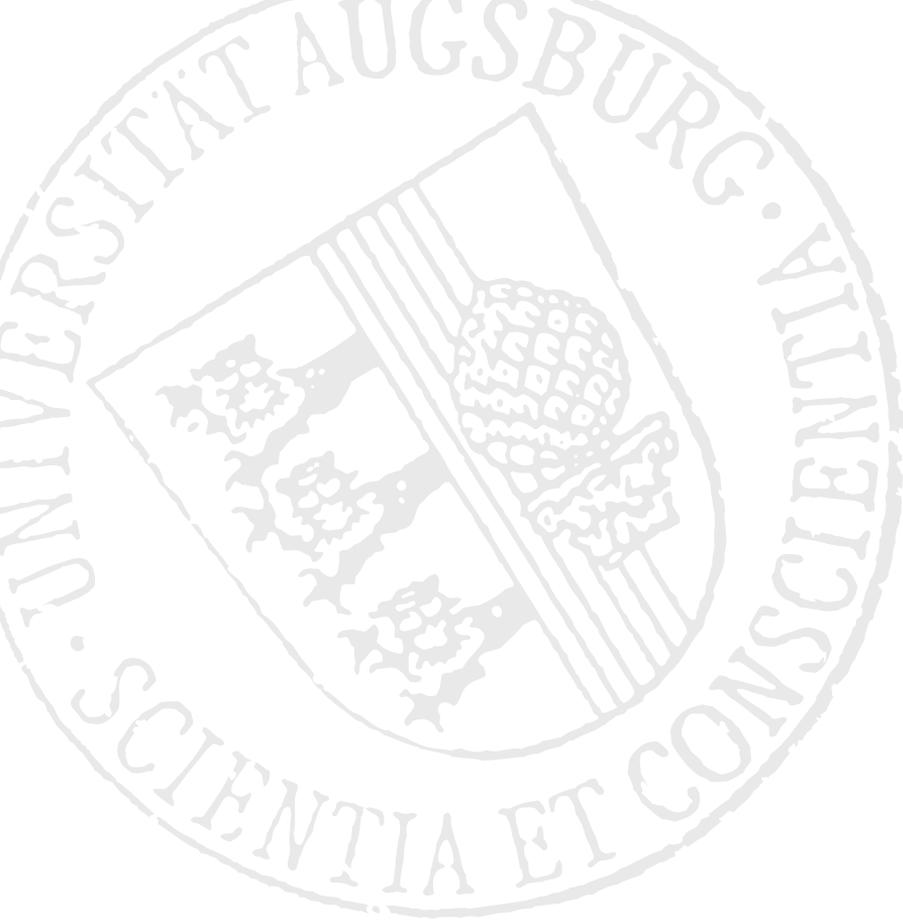
zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.  
eingereicht an der Mathematisch-Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität Augsburg am Lehrstuhl für Experimentalphysik I



vorgelegt von

Benjamin Paschke  
aus Echingen (Donau)

Augsburg  
2017



Gutachter der Dissertation: Prof. Dr. Achim Wixforth (Erstgutachter)  
Prof. Dr. Dirk Volkmer (Zweitgutachter)

Gutachter der Disputation: Prof. Dr. Ulrich Eckern (Vorsitzender)  
apl. Prof. Dr. Helmut Karl

Datum der Dissertation: 31. März 2017

Datum der Disputation: 19. Mai 2017

*Für meinen Sohn Neal Benjamin*

*„Loyalität folgt einer Wechselwirkung.  
Fordere ich sie von Dir, bekommst Du sie auch von mir.“*

## Zusammenfassung

In der Sensorik sind neben der Selektivität die Sensitivität sowie Schnelligkeit als eine der wichtigsten Eigenschaften eines spezifischen Gassensors gefordert. Insbesondere zur Detektion der kinetischen Diffusionswege von Testgasen in porösen Materialien sind schnelle Reaktionszeiten der Sensoren relevant. Mit solchen Analysen lassen sich die Aktivierungsenergien von Gasmolekülen im Einkristall bestimmen. Diesbezüglich konzentriert sich diese Arbeit im Wesentlichen auf die physikalische Entwicklung individueller Sensoren und einer speziellen Messapparatur. Weiterhin wird die Dünnschichtbeschichtung von akustischen Oberflächenwellen (SAW) Sensoren mit Metall-Organischen Gerüsten (MOFs) unterschiedlicher Porengrößen und deren sensitiven Eigenschaften optimiert. Daraus resultieren sehr empfindliche und spezifische Sensorsysteme zur Detektion verschiedener Gase in sehr kurzen Zeitabständen. Zur Gasdetektion werden auf dem sensitiven Bereich der Chipoberfläche von speziell entwickelten SAW-Verzögerungsleitungen kubische MOF-Kristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 200 nm direkt aus einer Lösung gezüchtet. Das Gerüst MFU-4l, als Beispiel, besitzt eine kleinste Porenöffnung von 2,5 Å und signalisiert ein hochempfindliches und spezifisches Ansprechverhalten auf H<sub>2</sub>, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>O. Durch die Diffusionsanalyse an einzelnen Kristallen spricht ein solcher MOF-SAW-Sensor innerhalb von Millisekunden auf die Gasbeladung an und seine Empfindlichkeit erreicht bis zu 1 ppmv. Diese einzigartige Kombination von Empfindlichkeit und schneller Ansprechcharakteristik erlaubt Echtzeit-Untersuchungen der Sorptionskinetik während der Gasadsorption und -desorption in den Kristallen, woraus sich unterschiedliche Sensoranwendungen entwickeln lassen. Eigenschaften wie einstellbare Porengrößen und einstellbare interne Oberflächeneigenschaften machen MOFs überdies für temperaturabhängiges Quanten-Sieben zur Isotopentrennung interessant. Weiterhin lassen sich MOFs als geeignete Container zur Aufnahme von Fremdstoffen aktivieren und durch unterschiedliche Methoden mit mikrofluidischen Kanälen für spezifische Anwendungen separieren.

# Inhaltsverzeichnis

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. Einführung</b>   | <b>1</b>  |
| 1.1. Einleitung . . . . .  | 2         |
| 1.2. Forschungsstand . . . . .   | 3         |
| 1.3. Zielstellung . . . . .  | 4         |
| <b>2. Grundlegende Theorie und Methodik</b>                                    | <b>7</b>  |
| 2.1. Akustische Oberflächenwellen . . . . .                                    | 7         |
| 2.2. Anregung und Detektion von akustischen Oberflächenwellen . . . . .        | 18        |
| 2.3. Akusto(di)elektrische Wechselwirkung von SAWs . . . . .                   | 21        |
| 2.4. Prinzip der zeitaufgelösten SAW-Sensorik . . . . .                        | 27        |
| 2.5. Zn-BBTA/Zn-BTDD MOF-Synthese . . . . .                                    | 33        |
| 2.6. Gasadsorption in Metall-Organischen Gerüsten . . . . .                    | 35        |
| <b>3. MOF Separation</b>   | <b>44</b> |
| 3.1. Mikroströmungen in der SAW-Fluidik . . . . .                              | 45        |
| 3.2. Separation von MFU-1 und MFU-2 mit SAW gesteuerten Mikrokanälen . . . . . | 50        |
| 3.3. Separation von MFU-1 und MFU-2 mit Durchflusszytometrie . . . . .         | 56        |
| 3.4. Separation chiraler MOFs mit SAW gesteuerten Mikroströmungen . . . . .    | 66        |
| <b>4. Gassensorischer Messaufbau</b>   | <b>74</b> |
| 4.1. Messreaktor mit Volumenkonzentration . . . . .                            | 79        |
| 4.2. Messreaktor für temperaturabhängige Kinetik der Gasadsorption . . . . .   | 81        |
| 4.3. Messreaktor zum Quanten-Sieben bei Tieftemperatur . . . . .               | 83        |
| <b>5. Sensorische Anwendungen von MOFs</b>                                     | <b>91</b> |
| 5.1. SAW Chip-Layout . . . . .   | 92        |
| 5.2. Zn-BBTA/Zn-BTDD sensitive Beschichtung . . . . .                          | 94        |
| 5.3. Ansprechcharakteristik und Empfindlichkeit des SAW-Chips . . . . .        | 100       |
| 5.4. Charakterisierung des Pt-Wärmeleitdetektors . . . . .                     | 104       |
| 5.5. Laminare Strömungsgeschwindigkeit im Messreaktor . . . . .                | 107       |

|   |            |
|---|------------|
| 5.6. Sensitive Einheit im Gasstrom-Reaktor . . . . .  | 109        |
| 5.7. Kalibrieren der Phasenverschiebung . . . . .   | 113        |
| 5.8. Gassensorische Messungen in MFU-4 und MFU-4l . . . . .                                   | 114        |
| 5.9. Multipixel-Sensoren . . . . .  | 126        |
| <b>6. Kinetische Gasdiffusion in MOFs</b>   | <b>132</b> |
| 6.1. Aktivierungsenergie und kinetische Gasaufnahme in MFU-4 . . . . .                        | 133        |
| 6.2. Gassensorische Simulation in MFU-4 . . . . .   | 142        |
| 6.3. Gasabhängige Leitfähigkeit in Co-MFU-4 . . . . .   | 151        |
| <b>7. Isotopentrennung durch MOFs</b>   | <b>158</b> |
| 7.1. Quanten-Sieben . . . . .   | 159        |
| 7.2. H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> -Separation durch Quantenmechanisches Sieben . . . . .    | 164        |
| 7.3. H <sub>2</sub> /D <sub>2</sub> -Separation mit temperaturabhängigen Bindungsenergien . . | 172        |
| <b>8. Ausblick</b>  | <b>180</b> |
| <b>A. Chip Prozessparameter</b>   | <b>183</b> |
| <b>B. Sensor Präparation</b>  | <b>187</b> |
| <b>C. CAD-Konstruktionszeichnungen</b>  | <b>191</b> |
| <b>D. SAW gesteuerter Mikrokanal</b>  | <b>203</b> |
| <b>Literaturverzeichnis</b>   | <b>205</b> |

# 1. Einführung

Bereits 1885 beschrieb Lord Rayleigh die Moden von sich auf der Oberfläche eines elastischen Festkörpers ausbreitenden Wellen zur Erklärung von seismographischen Signalen [1]. Mit einem Interdigital-Wandler (*Interdigital Transducer*, IDT), welcher aus zwei ineinandergreifenden kammartigen Metallstrukturen besteht, realisierten White und Voltmer 1965 erstmalig eine technische Anwendung [2], um die sogenannten Rayleigh-Wellen auf der Oberfläche von piezoelektrischen Substraten anzuregen. Dabei nutzt ein hochfrequentes Wechselsignal in Resonanz zur Periode der IDTs den inversen piezoelektrischen Effekt und deformiert den Kristall. Aus der konstruktiven Überlagerung der Schwingungen resultiert eine akustische Oberflächenwelle (*Surface Acoustic Wave*, SAW), die charakteristisch einem Erdbeben auf dem Substrat gleicht. Ein weiterer IDT auf dem Schallpfad der sich ausbreitenden Oberflächenwelle wandelt diese erneut in ein hochfrequentes Wechselsignal. Dieses Signal ist in Abhängigkeit der Schallgeschwindigkeit im Substrat um die Wegstrecke zwischen zwei IDTs verzögert, was sich in der Laufzeit einer Verzögerungsleitung äußert. Durch externe Einflüsse auf die Verzögerungsleitung, wie beispielsweise eine Massenbeladung, lässt sich die Phase und Amplitude der SAW manipulieren. Auf dieser Methode basiert die Oberflächenwellen-Sensorik. Mit den vielseitigen Applikationen von SAWs lassen sich auch Mikroströmungen in Fluiden mit einkoppelnden Wellen anregen. Hierbei wirken Kräfte von der Oberflächenwelle auf die Flüssigkeitselemente, welche dadurch beschleunigt werden. Eine SAW kann beispielsweise eine laminare Strömung von Fluiden in einem Mikrokanal beeinflussen und darin enthaltene Partikel ablenken. Die Mikroströmungen werden somit unter anderem zur Separation unterschiedlicher Partikel, je nach Eigenschaft durch Rotation oder Sortieren in verschiedene Behälter, angewandt.

Diese Arbeit ist mit der kinetischen Gassensorik durch mikroporöse Materialien auf SAW-Sensoren bereits abschnittsweise bei ACS Sensors veröffentlicht [3].

## 1.1. Einleitung

Metall-Organische Gerüste (MOFs) mit einheitlichen Porenöffnungen sind ideale Komponenten für Molekularsieb-Applikationen [4–6]. Aufgrund ihrer ultrahohen Porosität mit bis zu 90 % freiem Volumen und enorm großen inneren Oberflächen, die sich über  $6000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  hinaus erstrecken [7], zeichnen sich MOFs mit der überzeugenden Eigenschaft von weit einstellbaren Porengrößen als eine neue Klasse nano-kristalliner Materialien aus. Diese Eigenschaften, zusammen mit den außerordentlich variablen Strukturen der organischen und anorganischen Komponenten, machen MOFs für potentielle Anwendungen in vielen Bereichen der Nano-Wissenschaft sehr interessant. Typische Porengrößen reichen von 2 bis  $20 \text{ \AA}$  [8], was die Größenskala eines breiten Spektrums von potenziellen molekularen Adsorbaten abdeckt. Wenn diese Formselektivität mit molekularen Erkennungsgruppen innerhalb der MOF-Hohlräume kombiniert wird, könnte sogar eine enzymähnliche Substratselektivität in Betracht gezogen werden [9]. Zur sensitiven Anwendung werden die MOFs in einer Lösung synthetisiert und so direkt auf einer Chip-Oberfläche gewachsen. Fallen in einer Synthese mehrere Phasen eines MOF-Typs an, so werden diese zuvor in Mikrokanälen separiert und anschließend auf den sensitiven Bereich eines Chips pipettiert. Dieser neuartige Ansatz in der Festkörpersynthese wird erstmals in dieser Arbeit demonstriert.

Ein offensichtlicher Nachteil der auf der Physisorption beruhenden Sensoren besteht darin, dass die Komponenten eines nichtreaktiven Gasgemisches nicht alleine durch die Massenänderung vollständig voneinander unterschieden werden können. Jedoch erlaubt die inhärente ultraschnelle Detektionsgeschwindigkeit von SAW-Sensoren die Analyse der unterschiedlichen Adsorptionskinetiken von verschiedenen Molekülen aus einem Gasgemisch in einem einzigen MOF-Typ. SAW-Bauelemente eignen sich somit bestens als chemische Gassensoren, welche sehr schnelle Ansprechzeiten mit einer hohen Abtastgenauigkeit gegenüber sehr kleinen Massenänderungen auf der sensitiven Einheit bedürfen. Der interessanteste Vorteil bei der Verwendung von mikroporösen Materialien als sensitive Einheit bezieht sich auf deren abstimmbaren Poren mit einer bestimmten zugriffsbeschränkenden Größe, indem die Sensoren auf ein bestimmtes Molekül sensitiv abgestimmt werden können. Mit ungesättigten Metallzentren im MOF kann dieser für bestimmte Gasmoleküle aktiviert werden, wodurch die Sensoren nach dem Prinzip der schwachen und reversiblen Chemisorption funktionieren. Diesen Effekt nutzt beispielsweise das Quanten-Sieben mit unterschiedlichen Nullpunkt-Energien und Diffusionsgeschwindigkeiten von Isotopen in einem solchen MOF.

Um die Empfindlichkeit weiter zu erhöhen, sollte ein fortschrittlicher SAW-Sensor zwei Verzögerungsleitungen umfassen, die auf einem einzigen Chip mit derselben Frequenz betrieben werden [10]. Dabei ist eine Leitung mit einem porösen Material beschichtet und die andere Leitung dient als Referenzkanal. Werden die beiden SAW-Signale dieser Verzögerungsleitungen homodyn gemischt, so enthält das verarbeitete Hochfrequenzsignal Informationen über die Phasenänderung und damit auch über die Massenbeladung.

## 1.2. Forschungsstand

Wie unlängst überprüft, sind die hohen Selektivitäten in MOFs bereits durch selektive Gasadsorptions- und Abtrennungsprozesse überzeugend demonstriert [11]. Insbesondere haben Kitagawa und seine Mitarbeiter auf den Vorteil in der Flexibilität des Gerüsts von MOFs hingewiesen – im Gegensatz zu steifen mikroporösen Feststoffen wie Zeolithen. Sie haben induzierte molekulare Detektionsprozesse für eine Reihe von konstruierten flexiblen Gerüsten demonstriert; einschließlich der Möglichkeit, auf äußere Reize wie Licht, elektrische Felder oder die Anwesenheit von solvatisierenden<sup>1</sup> molekularen Spezies zu reagieren [12]. Da universelle Ansätze entwickelt wurden, um MOFs in dünnen Schichten zu wachsen [13], ist eine Entwicklung zu chemischen Sensoren [14] eine natürliche Folge hiervon. Bisher wurde nahezu jedes bekannte Signal-Übertragungsverfahren erfolgreich in der MOF-basierten Sensorik platziert. Dies umfasst im einzelnen die Interferometrie [14], Fluoreszenz [15], lokalisierte Oberflächenplasmonenresonanz (LSPR) [16], Quarzkristall-Mikrowaagen (QCM) Detektion [17] oder akustische Oberflächenwellen (SAW) [18]. Für die Entwicklung miniaturisierter, tragbarer Sensoren stehen insbesondere „Mikroelektromechanische Systeme“ (MEMS) im Fokus. Allerdings ist darauf hinzuweisen, dass alle bisherigen Veröffentlichungen über die MOF-basierte Sensorik als Machbarkeitsstudien betrachtet werden sollten. Weiterhin können MOFs auch als Molekularsiebe für ein bestimmtes Gas oder für mehrere Gase eines Gasgemisches dienen, indem verschiedene MOF-Schichten mit systematisch erhöhter Variation der Porengröße in Richtung des Gaseinlasses übereinander angeordnet werden. Eine Forschungsgruppe hat bereits gezeigt, dass mit diesem System Sauerstoff, Stickstoff, Methan und Kohlendioxid separiert werden kann [19].

---

<sup>1</sup>Solvatisierung bezeichnet den Vorgang von geordneten Strukturen in einem Lösungsmittel durch die Kräfte der darin existierenden Ionen auf die Lösungsmitteldipole aufgrund ihrer elektrischen Ladung.

Die Detektion von Alkoholdampf in dünnen MOF-Schichten (NH<sub>2</sub>-Fe-MIL-88B und NH<sub>2</sub>-Fe-MIL-101) auf einer Quarzkristall-Mikrowaage wurde kürzlich gezeigt [20]. Dabei wird der Effekt einer veränderten Massenbelastung in den MOFs durch eine Abnahme (Dämpfung) der Resonanzfrequenz, die für eine QCM typischerweise bei  $f_{\text{res}} = 4 \dots 10$  MHz liegt, nachgewiesen. Wird jedoch ein solcher Detektor für Massenänderungen mit einem SAW-Sensor [21], welcher grundsätzlich auf denselben Detektionsmechanismen beruht, verglichen, erhöht sich die Empfindlichkeit für letzteres enorm. Dies liegt daran, dass die Betriebsfrequenz eines piezoelektrischen Sensors charakteristisch um zwei Größenordnungen erhöht ist und dessen aktive Bereiche zusätzlich viel kleiner konstruiert werden können. Neben ihrer Verwendung in der hochfrequenten Signalverarbeitung, wie Frequenzfilter [22], sind SAW-Bauelemente auch als Sensoren [23] zur Bestimmung von Molekulargewichten bekannt und wurden bereits in Kombination mit sensitiven Schichten aus Phthalocyanin [10], Zeolithen [24] oder MOFs [25] beschrieben.

Um eine SAW, wie z.B. von Wohltjen und Dessy beschrieben [26], anzuregen, sind klassische SAW-Sensoren mit Interdigital-Wandlern (IDTs) auf piezoelektrischen Substraten bestückt. Die Anordnung poröser Materialien auf dem Ausbreitungsweg einer solchen SAW-Verzögerungsleitung stellt einen wesentlichen Fortschritt dar. In einigen Fällen wurde die selektive Adsorption und Speicherung von Molekülen wie in einem intelligenten Nano-Schwamm dargestellt [14, 24]. Dies ermöglicht die Akkumulation von mehr Flächengewicht und führt so zu einem besseren Signal-Rausch-Verhältnis des Sensors.

### 1.3. Zielstellung

In dieser Arbeit sollen Metall-Organische Gerüste in erster Linie auf deren Funktionalität für die Gasadsorption untersucht werden. Dazu sollen lösungsorientierte SAW-Sensoren mit MOFs als sensitive Einheit und eine spezielle Messapparatur entwickelt werden. Mit einer selektiven Gasadsorption in Abhängigkeit der MOF-Porenapertur lassen sich spezifische Sensoren herstellen, welche die Gase in den Amplituden und Zeitkonstanten der Signale unterscheiden. Überdies kann die Aktivierungsenergie von Gasteilchen in MOFs durch die kinetischen Sorptionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen bestimmt werden. Ausgehend von dieser temperaturabhängigen Kinetik soll bei tiefen Temperaturen zudem eine Isotopentrennung durch Quanten-Sieben in MOFs nachweisbar sein.

Für spezifische und selektive SAW-Sensoren mit MOFs müssen die Kristalle als sensitive Einheit in einer reinen Phase vorliegen. Mit einer Größenverteilung der Kristalle von bis zu 50  $\mu\text{m}$  eignen sich hierfür mikrofluidische SAW-gesteuerte Trennverfahren für Phasengemische. Diese leistungsfähige Methode soll weiterführend auch zur Separation von Enantiomeren optimiert werden.

Die einzigartigen und vielseitig einstellbaren Eigenschaften von mikroporösen MOFs auf einem SAW-Sensorchip bieten eine neuartige Anwendungsmöglichkeit, um nicht nur selektiv verschiedene Gase zu detektieren, sondern auch die Gasdiffusionsraten kinetisch zu messen. Dabei werden die Ansprechcharakteristiken von solchen mikroporösen Materialien auf molekulare Analyte untersucht. Die Gasadsorption in MOFs beeinflusst dabei eine Oberflächenwelle, wobei die Kinetik durch das Detektieren der zeitlichen Geschwindigkeitsänderungen der SAW beschrieben werden kann. Die Herausforderung für Sensoren zur Detektion der Aktivierungsenergien von Testgasen durch Diffusionswege in porösen Materialien besteht darin, dass mit schnellen Reaktionszeiten die kinetischen Gasdiffusionen am Einkristall analysiert werden müssen. Monolagen aus MOF-Kristallen, die koordinativ an eine Sensoroberfläche mit sich darüber ausbreitenden SAWs gebunden sind, zusammen mit einer schnellen Elektronik zur Analyse bieten ideale Eigenschaften, um diese Kombination im Bereich der hochempfindlichen Gassen-sorik unterzubringen. Weiterhin sollen die MOFs mit einer speziellen Messapparatur bei Tiefsttemperatur zur experimentellen Trennung von Gasisotopen verwendet werden. Ein maßgeblicher Faktor der gesamten Baugruppe ist die Langzeitstabilität von Sensoren. Unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas-Atmosphäre sind die verwendeten MOFs aufgrund der überwiegend physisorptiven Wechselwirkungen zwischen den nichtreaktiven Gasmolekülen und dem sensitiven Gerüst über Jahre hinweg stabil. An Luft hingegen können die Sensoren durch kurzzeitige Wärmezufuhr in regelmäßigen Zeitabständen je nach Luftfeuchtigkeit reaktiviert werden, wobei sich die adsorbierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle verflüchtigen.

Für viele Anwendungen zeigt das hochfrequente Funktionsprinzip der SAW-Sensoren einen weiteren Vorteil mit deren Abfrage im Funkbetrieb [27]. Die Empfindlichkeit der SAW-Sensorik ermöglicht mit speziell angeordneten IDTs auch Multipixel-Anwendungen [28], welche durch gezieltes selektives MOF-Wachstum auf einem Chip erreicht werden sollen. Eine solch einzigartige künstliche Nase kann auf verschiedene Gase oder ein Gasgemisch mit einem visuellen Muster (vgl. Fingerabdruck) reagieren. Die dazu angewandte RF-Elektronik und Messtechnik sollen so konstruiert sein, dass diese für kommerzielle Anwendungen miniaturisiert und auch batteriebetrieben werden können.

Diese Arbeit präsentiert ein detailliertes Gesamtkonzept über die Entwicklung einer Apparatur zur Detektion von Gasen durch einen SAW-Sensor mit MOFs als sensitive Einheit. Hierbei können winzige Massenänderungen in der Größenordnung von wenigen Pikogramm aufgelöst werden. Durch die zuvor genannte hohe Empfindlichkeit verbunden mit schnellen Ansprechcharakteristiken können die Aufnahmegeschwindigkeiten von kleinen Gasmolekülen in Echtzeit abgetastet werden. Zusätzlich zu den analytischen Anwendungen wird die neuartig entwickelte Apparatur dazu verwendet, die dynamischen und statischen Wechselwirkungen zwischen einem porösen Material und einem Sorbat zu analysieren. Diese Wechselwirkungen werden üblicherweise durch kombinierte Messungen aus Gassorption und temperaturprogrammierter Puls-(De-)Sorption abgetastet. Hinsichtlich der sehr kurzen Testzeiten und minimalen experimentellen Aufwendungen kann die dynamische Gasadsorption und -desorption sowie -diffusion in sensitiven mikroporösen Feststoffen auch mit SAW-Sensoren erfasst werden, was die vorgenannten klassischen Methoden ergänzen wird. Dieses Messprinzip ist so sensitiv, dass hierdurch selbst Isotope in MOFs voneinander unterschieden werden können.

In dieser Arbeit werden Phasengemische von MOFs zunächst durch mikrofluidische Trennverfahren sortiert. Anschließend werden SAW-Sensoren mit phasenreinen MOFs zur Gasetektion hergestellt. Wird hierbei die Ad- und Desorption von Gasen kinetisch betrachtet, so können deren Aktivierungsenergien in den MOFs bestimmt werden. Zuletzt wird die temperaturabhängige Kinetik für das Quanten-Sieben von Isotopen angewandt.

## 2. Grundlegende Theorie und Methodik

Für die in den nachfolgenden Kapiteln experimentell angewandten physikalischen Effekte sind zunächst deren theoretischen Betrachtungsweisen erforderlich. Dieses Kapitel beinhaltet sowohl die theoretischen Modelle von akustischen Oberflächenwellen sowie deren Wechselwirkungen mit Massenbeladungen in porösen Materialien als auch die Methoden zur sensorischen Anwendung. Weiterhin sind zwei Metall-Organische Gerüste mit deren Eigenschaften zur Adsorption von Gas-molekülen mit eingeschränktem kinetischen Durchmesser vorgestellt.

### 2.1. Akustische Oberflächenwellen

Die universellen Anwendungen von akustischen Oberflächenwellen für elektronische Bauelemente haben in den letzten Jahrzehnten stetig zugenommen. Dazu wird eine SAW jeweils als aktives Element weitgehend für präzise hochfrequente Filter und Resonatoren jedoch auch in der Sensorik und zum Anregen von Mikroströmungen angewandt.

Der mathematischen Interpretation akustischer Oberflächenwellen auf elastischen und isotropen Festkörpern (piezoelektrischen Substraten) werden mindestens zwei Moden zugeteilt: die Rayleigh- und die Scher-Mode. Diese Wellenmoden sind jeweils an den Oberflächen eines entsprechenden Substrats lokalisiert und senkrecht zur Ausbreitungsrichtung polarisiert. Während Rayleigh-Wellen durch elliptische Bewegungen der Oberflächenelemente entgegen der Ausbreitungsrichtung definiert sind, schwingen Scher-Wellen lediglich senkrecht zur Oberfläche. Einige elektronischen Bauelemente werden häufig mit einer Überlagerung der beiden Moden realisiert. Jedoch können diese beiden Moden unter bestimmten Modalitäten auf speziellen Schnitten der Kristallstruktur separiert voneinander erzeugt werden.

Die relevanten mathematischen Modelle und Gleichungen mit deren Herleitungen zur Beschreibung der in dieser Arbeit angewandten Theorien folgern, falls nicht explizit benannt, aus der im Detail ausgeführten Literatur [29–35].

## Elastische Wellen im kristallinen Festkörper

Die Kontinuumstheorie beschreibt die grundlegenden Schwingungen im Volumen von Festkörpern, woraus sich die Wellenausbreitung in Piezoelektrika ableitet. Dabei wirken auf den Festkörper (homogen isotropes Medium) mit der Dichte  $\rho = \frac{m}{dx \cdot A}$  zunächst weder äußere Kräfte noch Piezoelektrizität. Wird das Medium als Zusammensetzung infinitesimaler Volumenelemente  $dV$  mit den Koordinaten  $x_i$  betrachtet, wirken bei Auslenkungen um den Verschiebungsvektor  $u_j$  Kräfte zwischen den Elementen, welche in dem symmetrischen Spannungstensor  $T_{ij}$  zweiter Stufe ausgedrückt sind. Die verzerrten Koordinaten sind mit  $x_j = x_i + u_j$  abhängig vom Verschiebungsvektor, wobei sich die Auslenkungen mit  $T_{ii}$  auf Druck- bzw. Zugspannungen entlang der Koordinatenachsen  $x_i$  orientieren und sich die Nicht-Diagonalelemente mit  $T_{ij, i \neq j}$  auf Scherspannungen senkrecht zu  $x_i$  mit  $k \neq i$  durch eine Kraft pro Fläche beziehen. Unter Berücksichtigung des zweiten Newtonschen Gesetzes  $F = m \cdot a \Leftrightarrow \rho \ddot{u} = \frac{\partial F}{\partial x A}$ , der zuvor definierten Dichte  $\rho$ , Masse  $m$  und Fläche  $A$  lässt sich die Bewegungsgleichung 2.1 entsprechend der Einstein'schen Summenkonvention über eine Taylorentwicklung herleiten.

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = \frac{\partial T_{ij}}{\partial x_i} \quad (2.1)$$

Die Unterscheidung von  $u_j(x_i)$  und  $u_j(x_i + dx_i)$  beschreibt der Deformationstensor  $S_{kl}$  (Verzerrungstensor) durch die Auslenkungsänderung mit Gradienten in drei Raumrichtungen.

$$S_{kl} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (2.2)$$

Da nach dem Hooke'schen Gesetz die elastische Verformung eines Festkörpers aus einer linearen Abhängigkeit von Deformation und Spannung hervorgeht, stellt eine elastische Konstante  $c_{ijkl}$  vierter Stufe die Proportionalität zwischen den beiden Tensoren dar.

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} \quad (2.3)$$

Die Bewegungsgleichung 2.4 zur Wellenausbreitung in einem nicht-piezoelektrischen Festkörper resultiert folglich als Differentialgleichung (DGL) aus der Newton'schen Bewegungsgleichung 2.1 und dem Zusammenhang in Gleichung 2.3 [36] angewandt auf die Funktion 2.2.

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x_i} c_{ijkl} \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_k}{\partial x_l} + \frac{\partial u_l}{\partial x_k} \right) \quad (2.4)$$

Mit der Symmetrie der Spannungstensoren  $T_{ij} = T_{ji}$  und Deformationstensoren  $S_{kl} = S_{lk}$  reduzieren sich die Freiheitsgrade bei Ausschluss von Drehmomenten von 9 (81 Komponenten) auf 6 (36 Komponenten) der voneinander unabhängigen Elemente. Weiterhin vereinfacht sich die Wellengleichung aus 2.4 mit dem Gleichsetzen der beiden Summanden über  $c_{ijkl} = c_{ijlk} = c_{jilk} = c_{jlik}$  zu folgendem Ausdruck der Wellengleichung für den nicht-piezoelektrischen Festkörper:

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_j \partial x_i} \quad (2.5)$$

Durch das Poynting-Theorem der Akustik reduziert sich das System über  $c_{ijkl} = c_{klij}$  weiter auf 21 voneinander unabhängige Komponenten. Um die elastischen Konstanten von Kristallstrukturen zu beschreiben, wird zunächst beispielsweise eine allgemein gültige Steifigkeitsmatrix mit reduzierter Voigtschen Notation [37] in der Elastizitätstheorie (Symmetrie im  $(i, j)$ - und  $(k, l)$ -Indexpaar) für kubische Kristalle eingeführt. In diese Matrix sind die Materialkonstanten je nach Kristallklasse eines Substrats entsprechenden einzufügen.

$$\begin{pmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \\ T_4 \\ T_5 \\ T_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Zur Lösung der Wellengleichung 2.5 wird eine ebene Welle mit Ausbreitung in  $x$ -Richtung vorausgesetzt.

$$\vec{u}(\vec{x}, t) = \vec{u}_0 \cdot e^{i(kx_1 - \omega t)} \quad (2.7)$$

Das Lösen der DGL führt zu ebenen Wellen mit longitudinalen und transversalen Anteilen. Dazu fügt sich die ebene Welle aus Gleichung 2.7 mit dem Wellenvektor  $k$  und der Kreisfrequenz  $\omega$  in Gleichung 2.5 ein [36]. Ausgehend von einem

kubischen Kristall sind mit dem Auflösen nach einer ebenen Wellenausbreitung entlang der  $x$ -Richtung somit die partiellen Ableitungen nach  $y$  und  $z$  gleich Null. Unter Verwendung der Steifigkeitsmatrix 2.6, die der kubischen Symmetrie in Gleichung 2.5 entspricht, ergibt sich mit  $c_{44} = c_{55} = c_{66}$  die folgende Reihe partieller Differentialgleichungen:

$$\rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} = c_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} \quad (2.8)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} = c_{66} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} \quad (2.9)$$

$$\rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} = c_{55} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \quad (2.10)$$

Da für den speziellen Fall in  $x_1$ -Richtung jede Auslenkung  $u_k$  unabhängig von  $x_2$  bzw.  $x_3$  ist, sind die Schwingungsmoden voneinander entkoppelt und werden somit als unabhängige Moden betrachtet. Wird die Gleichung 2.7 der ebenen Welle auf diesen Ansatz bezogen, resultiert daraus die Dispersionsrelation  $\omega$  mit der Phasengeschwindigkeit  $v$  sowohl für die longitudinale Welle  $u_1$  als auch für beide senkrecht zueinander polarisierte transversale Wellen  $u_2, u_3$ .

$$\omega_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \cdot k \Leftrightarrow v_l = \sqrt{\frac{c_{11}}{\rho}} \quad (2.11)$$

$$\omega_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \cdot k \Leftrightarrow v_t = \sqrt{\frac{c_{44}}{\rho}} \quad (2.12)$$

Ein externes elektrisches Feld  $\vec{E}$  induziert auch bei nicht existenten piezoelektrischen Eigenschaften des Kristalls eine Polarisation  $\vec{P}$  im Gitter. Die Elektrodynamik charakterisiert diese Relation in der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$  mit der Permittivität im Vakuum  $\varepsilon_0$  und der relativen Permittivität im Medium  $\varepsilon_r$ .

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.13)$$

Abhängig von der Kristallstruktur und den Materialparametern  $\varepsilon_{ij}$  ist die Reaktion eines Festkörpers auf ein elektrisches Feld mit einem Tensor zweiter Stufe durch eine allgemeine Form definiert.

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.14)$$

Die spannungsabhängige Deformation geht in diese Beziehung nicht mit ein und muss unter Berücksichtigung weiterer Materialeigenschaften explizit in Bezug auf die Piezoelektrizität konkretisiert werden.

## Elastische Wellen im kristallinen piezoelektrischen Festkörper

Für nicht kubische Kristalle, wie beispielsweise 128° rot y-cut LiNbO<sub>3</sub> (vgl. Abbildung A.1) mit trigonaler Kristallklasse [38], enthält die Steifigkeitsmatrix weitere Nicht-Diagonalelemente mit einem Index größer 3. Dadurch wird die Reihe aus den Gleichungen 2.8-2.10 wesentlich komplexer formuliert. Hierbei gilt wiederum aufgrund der Symmetrie  $c_{11k1} = c_{111k}$  folgender Ausdruck.

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_1}{\partial t^2} &= c_{11k1} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_1^2} = c_{1111} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + c_{1112} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + c_{1113} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \\ &= c_{11} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + c_{16} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + c_{15} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \end{aligned} \quad (2.15)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_2}{\partial t^2} &= c_{12k1} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_1^2} = c_{1211} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + c_{1212} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + c_{1213} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \\ &= c_{61} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + c_{66} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + c_{65} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 u_3}{\partial t^2} &= c_{13k1} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_1^2} = c_{1311} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + c_{1312} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + c_{1313} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \\ &= c_{51} \frac{\partial^2 u_1}{\partial x_1^2} + c_{56} \frac{\partial^2 u_2}{\partial x_1^2} + c_{55} \frac{\partial^2 u_3}{\partial x_1^2} \end{aligned} \quad (2.17)$$

Zur materialspezifischen Anwendung der gekoppelten Gleichungen 2.15-2.17 insbesondere auf den piezoelektrischen Kristall LiNbO<sub>3</sub> sind dessen Materialkonstanten aus Tabelle 2.1 erforderlich.

Durch die piezoelektrischen Rückstellkräfte wird das Verhältnis von Spannung und Deformation nach dem Hooke'schen Gesetz aus Gleichung 2.3 und die vom externen  $\vec{E}$ -Feld abhängige dielektrische Verschiebung der permanenten Dipolmomente aus Gleichung 2.14 um die piezoelektrische Kopplung  $e$ , einem Tensor dritter Stufe, erweitert. Mit dem ersten Index koppelt der piezoelektrische Tensor an das elektrische Feld; die weiteren beiden Indexe bilden den mechanischen Anteil. Daraus folgen die Konstitutivgleichungen für einen piezoelektrischen Kristall.

$$T_{ij} = c_{ijkl} \cdot S_{kl} - e_{kij} \cdot E_k \quad (2.18)$$

$$D_i = e_{ijk} \cdot S_{jk} + \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.19)$$

Mit Gleichung 2.18 bewirkt das elektrische Feld  $\vec{E}$  somit eine Versteifung der Spannung  $T$  (Federkonstante nach Hooke) und aus einer Verzerrung  $S$  des Kristalls resultiert mit Gleichung 2.19 eine weitere Polarisation.

Da die Bewegungsgleichung 2.1 nur drei Unbekannte ( $u_1, u_2$  und  $u_3$ ) aus den

Tabelle 2.1.: Materialkonstanten von  $\text{LiNbO}_3$  mit 6 elastischen (wobei  $c_{66} = \frac{1}{2}(c_{11} - c_{12})$  ist), 4 piezoelektrischen und 2 dielektrischen unabhängigen Konstanten. [36]

| Kristallklasse   | trigonal, 3m  |
|--|---|
| Massendichte $\rho_M$ ( $\text{g cm}^{-3}$ )                       | 5,3   |
| Elastische Konstanten<br>$c_{ij}$ ( $10^{10} \text{ N m}^{-2}$ )   | $\begin{pmatrix} 20,3 & 5,3 & 7,5 & 0,9 & \cdot & \cdot \\ 5,3 & 20,3 & 7,5 & -0,9 & \cdot & \cdot \\ 7,5 & 7,5 & 24,5 & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0,9 & -0,9 & \cdot & 6,0 & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 6,0 & 0,9 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 0,9 & 7,5 \end{pmatrix}$ |
| Piezoelektrische Konstanten<br>$e_{ij}$ ( $\text{C m}^{-2}$ )      | $\begin{pmatrix} \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & 3,7 & -2,5 \\ -2,5 & 2,5 & \cdot & 3,7 & \cdot & \cdot \\ 0,2 & 0,2 & 1,3 & \cdot & \cdot & \cdot \end{pmatrix}$   |
| Dielektrische Konstanten<br>$\varepsilon_{ij}$ ( $\varepsilon_0$ ) | $\begin{pmatrix} 84 & \cdot & \cdot \\ \cdot & 84 & \cdot \\ \cdot & \cdot & 29 \end{pmatrix}$  |

Gleichungen 2.18 und 2.19 löst, sind zur Bestimmung der vierten Unbekannten ( $u_4 = \Phi$ ) die Maxwell-Gleichungen erforderlich. Über die quasi-statische Näherung ( $\frac{\partial}{\partial t} = 0$ ) ist das elektrische Feld als Gradient eines Potentials  $\Phi$  gekennzeichnet.

$$E_i = -\nabla\Phi = -\frac{\partial\Phi}{\partial x_i} \quad (2.20)$$

Da sich in  $\text{LiNbO}_3$  keine freien Ladungsträger anordnen, gilt das Material als quellenfreies Medium, wodurch der Gradient von der dielektrischen Verschiebung  $D$  im Kristall nach Maxwell zu Null wird.

$$\nabla D_i = \frac{\partial D_i}{\partial x_i} = 0 \quad (2.21)$$

Durch Anwenden des Hooke'schen Gesetzes 2.18, des Deformationstensors 2.2 und der elektrischen Feldstärke 2.20 auf die Bewegungsgleichung 2.1, folgern die drei Wellengleichungen 2.22 der mechanischen Auslenkungen  $u_j$ . Aus der dielektrischen Verschiebung 2.19 leitet sich mit deren Gradienten 2.21 sowie den analog definierten Parametern des elektrischen Feldes 2.20 und der Deformation 2.2 die vierte Wellengleichung 2.23 für das Potential her. Diese Wellengleichungen sind in einem Gleichungssystem aufeinander bezogen.

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} - c_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} - e_{kij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_k} = 0 \quad (2.22)$$

$$e_{ijk} \frac{\partial^2 u_j}{\partial x_i \partial x_k} - \varepsilon_{ij} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_i \partial x_j} = 0 \quad (2.23)$$

Ansätze von ebenen Wellen mit Ausbreitung in  $x_1$ -Richtung aus Gleichung 2.7 und deren Entwicklung auf das elektrische Potential  $u_4$  (Gleichung 2.24) lösen die vorangestellten Wellengleichungen.

$$u_4(x, t) = u_4^{(0)} \cdot e^{i(kx_1 - \omega t)} \quad (2.24)$$

Für ebene Wellen in  $x_1$ -Richtung gilt  $\frac{\partial}{\partial x_2} = \frac{\partial}{\partial x_3} = 0$ , wodurch sich die Wellengleichungen aus 2.22 und 2.23 mit  $\frac{\partial}{\partial x_1}$  zu folgendem gekoppelten Ausdruck für akustische Volumenwellen mit piezoelektrischem Effekt vereinfachen. Das elektrische Potential  $\Phi$  ist hierbei abhängig von  $u_1$ ,  $u_2$  und  $u_3$ .

$$\rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} - c_{1jk1} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_1^2} - e_{11j} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x_1^2} = 0 \quad (2.25)$$

$$\frac{e_{1j1}}{\varepsilon_{11}} u_j - \Phi = 0 \quad (2.26)$$

## Akustische Oberflächenwellen auf piezoelektrischen Kristallen

Für akustische Wellen an der Oberfläche eines piezoelektrischen Substrats sind zu den Moden der Volumenwellen im Kristall zusätzliche Randbedingungen, bedingt durch die Grenzfläche, zu beachten. Ausgehend von einer Oberfläche in der  $x_1x_2$ -Ebene (mit der Normalen  $x_3 = 0$ ) ist  $x_1$  die Ausbreitungsrichtung der periodischen Oberflächenwelle. Somit fällt die Auslenkung der Welle in  $-x_3$ -Richtung exponentiell ab; in  $x_3$ -Richtung des freien Raumes jedoch sind keine weiteren Volumenflächen  $dV$  vorhanden, wodurch hier keine mechanischen Kraftkomponenten wie Druck-, Zug- und Scherspannungen Einfluss auf die Welle nehmen. Die erste Randbedingung 2.27 ist also mit dem Spannungstensor  $T_{ij}$  für  $x_3 = 0$  gegeben.

$$T_{31} = T_{32} = T_{33} = 0 \big|_{x_3=0} \quad (2.27)$$

Das Potentials im freien Raum ( $x_3$ -Richtung) sowie die Wellenamplituden  $u_{1-4}$  von der Oberfläche in die Tiefe des Kristalls ( $-x_3$ -Richtung, rund eine Wellen-

länge) fallen exponentiell ab und stellen dadurch die zweite Randbedingung 2.28 auf. Die Kontinuität der dielektrischen Verschiebung  $\hat{D}$  und die des elektrischen Potentials  $\hat{\Phi}$  außerhalb des Kristalls geht aus den Laplace-Gleichungen hervor.

$$\begin{aligned} u_{1-4} &= 0 \quad |_{x_3 \rightarrow -\infty} \\ \hat{\Phi} &= 0 \quad |_{x_3 \rightarrow +\infty} \end{aligned} \quad (2.28)$$

Die Randbedingungen einer sich in  $x_1$ -Richtung ausbreitenden SAW sind durch folgenden Ansatz 2.29 für das elektrische Potential  $\hat{\Phi}$  oberhalb der Kristalloberfläche erfüllt.

$$\hat{\Phi} = \hat{\Phi}^{(0)} e^{i(kx_1 - \omega t)} e^{-kx_3} \quad (2.29)$$

Die zuvor erwähnte Kontinuität bezieht sich auf den reinen Kristall, also einer elektrisch nichtleitenden Oberfläche auf der sich keine freien Ladungsträger befinden. Für  $x_3 = 0$  gilt mit der Laplace-Gleichung 2.30 eine kontinuierliche Verteilung von  $\hat{\Phi}$  und  $\hat{D}_3$ .

$$\nabla \vec{E} = \Delta \hat{\Phi} = 0 \quad (2.30)$$

Für nicht freie Oberflächen, wie dünne Metallfilmbeschichtungen, gilt eine spezielle Anpassung der Randbedingung für den Ausdruck 2.28. In der elektrisch kurzgeschlossenen Oberflächenebene  $x_1x_2$  sind somit auch die  $\vec{E}$ -Felder kurzgeschlossen, was in einer weiteren Randbedingung 2.31 für  $\Phi_{sc}$  ausgedrückt ist.

$$\Phi_{sc} = 0 \quad |_{x_3=0} \quad (2.31)$$

Unter anderem beruht eine spätere Anwendung in der Sensorik zur Detektion von Leitfähigkeitsänderungen an der aktiven Oberfläche auf diesem Effekt.

Während die Schallgeschwindigkeit  $v_{oc}$  im offenen Schaltkreis (*open circuit*) von den bereits bekannten Randbedingungen abhängt, wird die piezoelektrische Versteifung des Substrats durch einen elastischen Metallfilm reduziert. Dadurch ist die Schallgeschwindigkeit  $v_{sc}$  auf der kurzgeschlossenen (*short cut*) Oberfläche geringer als für die reine Kristalloberfläche ( $v_{sc} < v_{oc}$ ). Zusätzlich zu den piezoelektrischen Randbedingungen ist die Phasengeschwindigkeit einer SAW sowie deren Auslenkung auf einem anisotropen Kristall wie  $\text{LiNbO}_3$  abhängig von der Ausbreitungsrichtung und dem Oberflächenschnitt durch den Kristall. Die Geschwindigkeiten  $v_{oc}$  und  $v_{sc}$  der propagierenden SAWs auf einem  $128^\circ$  rot y-cut  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat in Funktion der Ausbreitungsrichtung sind von G. Kovacs et al. bereits experimentell dokumentiert [39] und in Abbildung 2.1 reproduziert.

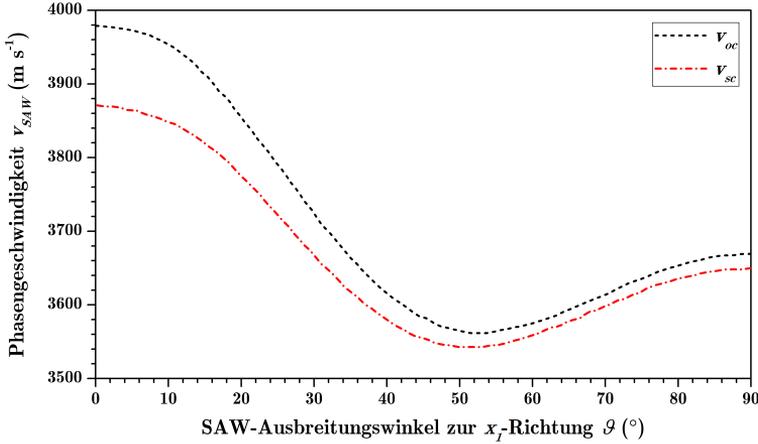


Abbildung 2.1.: Phasengeschwindigkeit der SAW auf der freien und kurzgeschlossenen Oberfläche von 128° rot y-cut LiNbO<sub>3</sub> in Winkelabhängigkeit bezogen auf die  $x_1$ -Ausbreitungsrichtung [39].

Die in den experimentellen Kapiteln präsentierten Sensoren arbeiten grundlegend bei der maximalen Phasengeschwindigkeit  $v_{oc} |_{\vartheta=0^\circ}$  von rund  $3980 \text{ m s}^{-1}$  mit induzierten SAWs in  $x_1$ -Richtung. Für individuelle Multipixel-Sensoren in Matrizen-Anordnung sind zwei senkrecht zueinander ausgerichtete SAWs charakteristisch (vgl. Abbildung 5.29). Die relevanten Ausbreitungswinkel hierfür sind erneut  $\vartheta_{x_1} = 0^\circ$  ( $x_1$ -Richtung) und zudem  $\vartheta_{x_1} = 90^\circ$  ( $x_2$ -Richtung) mit reduzierter Phasengeschwindigkeit  $v_{oc} |_{\vartheta=90^\circ}$  von maximal  $3670 \text{ m s}^{-1}$ . Da das Verhältnis von Wellenauslenkung  $u_i$  und Potential  $\hat{\Phi}$  hinsichtlich des Grenzflächenabstands variiert, wird zur Beschreibung der effektiven Wellenanregung mit elektrischen Feldern ein elektromechanischer Kopplungskoeffizient  $K_{\text{eff}}$  abhängig von den Phasengeschwindigkeiten definiert.

$$\frac{K_{\text{eff}}^2}{2} := \frac{v_{oc} - v_{sc}}{v_{oc}} \quad (2.32)$$

Für Ausbreitungsrichtungen  $\vec{b}$  zwischen  $x_1$  und  $x_2$  sind auf dem anisotropen Kristall weitere Welleneffekte zu beachten. Dabei können die Flussrichtung der Leistung  $\vec{W}$  und die Ausbreitungsrichtung der Wellen durchaus antiparallel zueinander verlaufen. Der Leistungsflusswinkel  $\psi$  zwischen den beiden Vektoren  $\vec{b}$  und  $\vec{W}$  ist in der sog. Slowness-Kurve (Phasengeschwindigkeit) mit der Ausbreitungsrichtung zur entsprechenden Kurvennormalen charakterisiert. Abbildung 2.2 zeigt die Slowness-Kurve für LiNbO<sub>3</sub> mit einem 128° rot y-Schnitt in polarer Darstellung der inversen Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{SAW}}^{-1}$ .

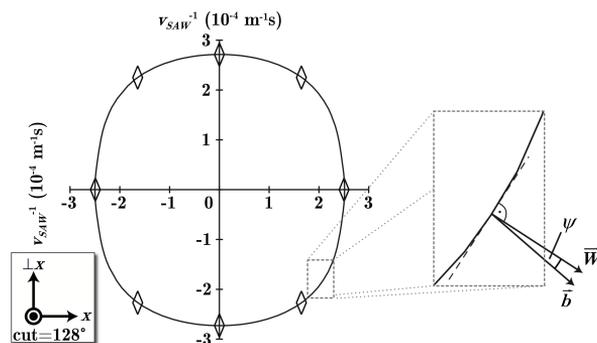


Abbildung 2.2.: „Slowness-Kurve“ von 128° rot y-cut LiNbO<sub>3</sub> nach [40] mit Anregung reiner Moden in den ◇ gekennzeichneten Bereichen. Für Anregungsmoden zwischen den reinen Moden zeigt der ausgeschnittene Sektor den von der Ausbreitungsrichtung  $\vec{b}$  abweichenden Leistungsfluss  $\vec{W}$  (Normale zur Slowness-Kurve), was mit dem Leistungsflusswinkel  $\psi \angle (\vec{b}, \vec{W})$  beschrieben wird. Bild [41].

Die Extrempunkte (vgl. Abbildung 2.2 ◇) kennzeichnen mit  $\psi = 0$  das Anregen reiner Moden in den entsprechenden Ausbreitungsrichtungen  $\vec{b}$ , wobei sich inmitten dieser Leistungsflusswinkel  $\psi(\vec{b})$  die Moden überlagern.

## Rayleighwellen

Die von den Randbedingungen und dem Material abhängigen Schwingungsmoden in Festkörpern induzieren an der piezoelektrischen Substratoberfläche im Wesentlichen Rayleigh-Wellen oder Scherwellen. Für funktionelle Anwendungen von SAW-induzierten Mikroströmungen sowie sensorischen Bauteilen sind die Schwingungsmoden einzig auf die Rayleigh-Wellen [1] konzentriert.

Mit dem Ansatz aus Gleichung 2.27 erzeugen senkrecht zur Oberfläche wirkende Kräfte mit den zuvor beschriebenen Randbedingungen eine Rayleigh-Welle. Im isotropen Fall werden die Wellengleichungen 2.22 und 2.23 für diese Form der propagierenden Wellen mit  $x_3 \leq 0$  entsprechend der Auslenkung  $u_i$  gelöst.

$$u_1 = A \cdot (e^{k\beta_1 x_3} - \gamma e^{k\beta_2 x_3}) \cdot e^{ik(x_1 - v_R t)} \quad (2.33)$$

$$u_2 = 0 \quad (2.34)$$

$$u_3 = -ik/\beta_1 A \cdot (e^{k\beta_1 x_3} - \gamma^{-1} e^{k\beta_2 x_3}) \cdot e^{ik(x_1 - v_R t)} \quad (2.35)$$

Diese Auslenkungen sind definiert durch die Amplitude  $A$ , den Wellenvektor  $k$ , der Rayleigh-Wellen Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_R$  und mit  $\beta_1 = \sqrt{1 - v_R^2 v_l^{-2}}$

sowie  $\beta_2 = \sqrt{1 - v_R^2 v_t^{-2}}$ ,  $\gamma = \sqrt{\beta_1 \beta_2}$ ,  $v_l = \sqrt{c_{11} \rho^{-1}}$ ,  $v_t = \sqrt{c_{44} \rho^{-1}}$  und der Materialdichte  $\rho$ . Dabei stehen die Indizes  $t$  für die transversale und  $l$  für die longitudinale Wellenausbreitung. Aus den definierten Faktoren lässt sich weiterhin die Phasengeschwindigkeit  $v_R$  einer Rayleigh-Welle bestimmen.

$$(\beta_2^2 + 1)^2 = 4\beta_1\beta_2 \quad (2.36)$$

Die signifikanten Eigenschaften für SAWs sind Amplituden von bis zu 1 nm bei Wellenlängen im Bereich von 10 bis 100 nm. Abbildung 2.3 (a) veranschaulicht die annähernd exponentielle Abnahme der Wellenamplituden mit der eindringenden Tiefe ( $-x_3$ -Richtung) in das Substrat. Somit ist die Wellenenergie hauptsächlich auf die Substratoberfläche beschränkt. Eine sich an der Substratoberfläche ausbreitende harmonische Welle mit transversalem und geringfügig longitudinalem Anteil wird allgemein als SAW bezeichnet und ist in Abbildung 2.3 (b) dargestellt. Charakteristisch für Rayleigh-Wellen sind die elliptischen Bewegungsabläufe der Volumenelemente an der Oberfläche entgegen der Ausbreitungsrichtung. Mit einem komplexen Ausbreitungsvektor  $\vec{b}$  (Realteil,  $\text{Re}(b) > 0$ ) und  $\omega = v_R k$  kann das elektrische Potential  $\Phi$  für  $x_3 \leq 0$  bestimmt werden.

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{kbx_3} \cdot e^{i(kx_1 - \omega t)} \quad (2.37)$$

Aus dieser Annäherung geht das elektrische Feld  $\vec{E}$  mit Real- und Imaginärteil in einer typischen Größenordnung von  $10^6$  bis  $10^7$  hervor.

$$E - \nabla\Phi = -k\Phi_0 \cdot e^{kbx_3} \cdot e^{i(kx_1 - \omega t)} \cdot \begin{pmatrix} i \\ 0 \\ b \end{pmatrix} \quad (2.38)$$

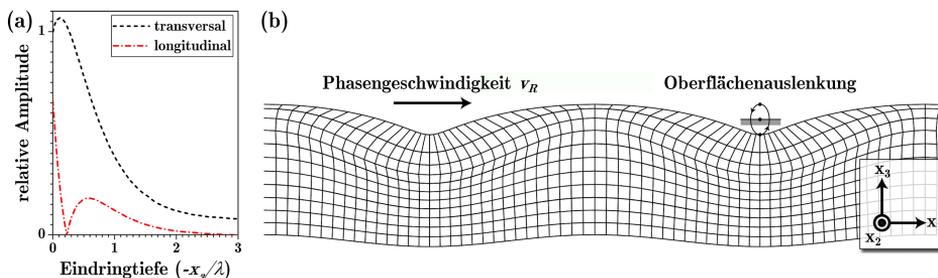


Abbildung 2.3.: (a) Amplituden der transversalen und longitudinalen Anteile einer Rayleigh-Welle auf LiNbO<sub>3</sub>-Substrat mit y-cut nach [42]. (b) Gitterverzerrung einer Rayleigh-Welle in der Sagittalebene mit elliptischer Trajektorie eines Gitterpunkts um dessen Ruhelage. Bild [41].

## 2.2. Anregung und Detektion von akustischen Oberflächenwellen

Das Prinzip zur elektrischen Erzeugung von akustischen Oberflächenwellen basiert auf dem inversen piezoelektrischen Effekt. Hierbei induzieren elektrische Spannungen auf der Substratoberfläche eines Piezokristalls mechanische Spannungen, was schließlich zu einer Verzerrung der Gitterstruktur führt. Eine akustische Welle entlang der Oberfläche wird generiert, indem eine oszillierende elektrische Polarität die Volumenelemente im Kristall mit positiven und negativen Schwingungen um deren Ruhelage senkrecht zur Ausbreitungsrichtung stimuliert.

### Interdigitale Schallwandler

Das Erzeugen akustischer Oberflächenwellen wird generell mit sogenannten interdigitalen Schallwandlern (IDTs, vgl. Abbildung 2.4) realisiert. Die fingerartig ineinandergreifenden Elektroden eines IDTs werden mit einer hochfrequenten Wechselspannung betrieben. Mit einer Periode der Fingerpaare  $\lambda_{\text{IDT}}$  kommt es bei der Resonanzfrequenz  $f_{\text{res}}$  zu einer konstruktiven Interferenz der Deformationen. Die daraus entstehenden gekoppelten Wellen werden mit weiteren Fingerpaaren zunehmend verstärkt und breiten sich mit der Phasengeschwindigkeit  $v_{\text{R}} = v_{\text{SAW}}$  in beiden Richtungen auf der Substratoberfläche aus.

$$v_{\text{SAW}} = f_{\text{res}} \cdot \lambda_{\text{IDT}} \quad (2.39)$$

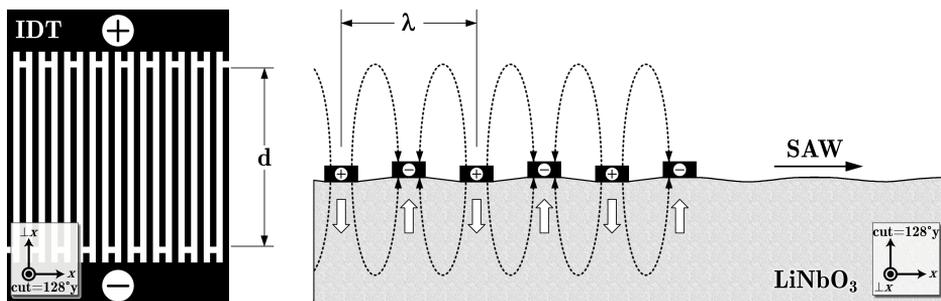


Abbildung 2.4.: Standard-IDT mit Apertur  $d$  und Periode  $\lambda$  zum Generieren von SAWs (Draufsicht links; Kristallschnitt und Impuls-Modell rechts) mit Ladungsträgerverteilung der Elektroden (+/-),  $\vec{E}$ -Feld (gestrichelte Feldlinien) und induzierte Impulse im Kristallgitter (weiße Pfeile).

Ein Standard-IDT (Sender) generiert akustische Oberflächenwellen, indem eine externe elektrische Spannung eine Ladung an den Elektroden und somit ein elektrisches Feld im Kristall erzeugt. Daraus resultieren Impulse im Piezoelektrika, die wie in Abbildung 2.4 dargestellt eine Verspannung des Kristallgitters bewirken. Die Wellenbreite ist mit der Fingerlänge  $d$  definiert. Umgekehrt wandelt ein zweiter identischer IDT (Empfänger) die akustische Oberflächenwelle beim Durchgang durch die Fingerstruktur in ein elektrisches Signal. Eine solche Signalübertragung wird in Form von transmittierten Leistungspegeln beschrieben, wobei die Einheit in dBm mit der Umformung von Watt aus  $P_{\text{dBm}} = 10 \log_{10} (P_W/1 \text{ mW})$  folgt.

$$H_{\text{dB}} = 10 \log_{10} \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (2.40)$$

Die Verzögerungsleitung (*delay line*) einer SAW mit der Wegstrecke  $w_{\text{dl}}$  zwischen dem erzeugenden und dem detektierenden IDT wird in der Sensorik als aktiver Bereich zur Detektion von Temperatur-, Leitfähigkeits-, Massenänderungen, Druckunterschieden usw. angewandt.

$$\tau = \frac{w_{\text{dl}}}{v_{\text{SAW}}} \quad (2.41)$$

Das verzögerte Signal ist folglich mit der Zeitkonstanten  $\tau$  angegeben und orientiert sich für die nachfolgend angewandten Sensoren im Bereich von knapp einer Mikrosekunde.

## Frequenzgang

Mit der Standardkonfiguration eines IDTs aus Abbildung 2.4 (identische Finger und Abstand) ist der Frequenzgang durch die Fouriertransformierte der überlappenden Funktion in Form von  $|\sin(\omega_0 - \omega)/(\omega_0 - \omega)|$  mit  $\omega_0 = 2\pi v_{\text{SAW}}/\lambda_{\text{IDT}}$  gegeben. Die Frequenzantwort kann jedoch abhängig von der Geometrie der Schallwandler nahezu beliebig modifiziert werden.

Der Betrieb bei höheren Harmonischen ermöglicht sensitivere Messungen bei gleichem Herstellungsaufwand der Strukturen, indem die Fingerabstände immer noch mit optischer Lithographie realisiert werden. Für noch höhere Grundfrequenzen hingegen ist eine Elektronenstrahl-Lithographie erforderlich. Ein typisches Frequenzspektrum für die Grundfrequenz und deren dritten Harmonischen ist in Abbildung 2.5 für  $N/2 = 20$  Fingerpaare mit einem  $\delta$ -förmig angeregten Puls und einer Ausbreitung auf der Verzögerungsleitung dargestellt.

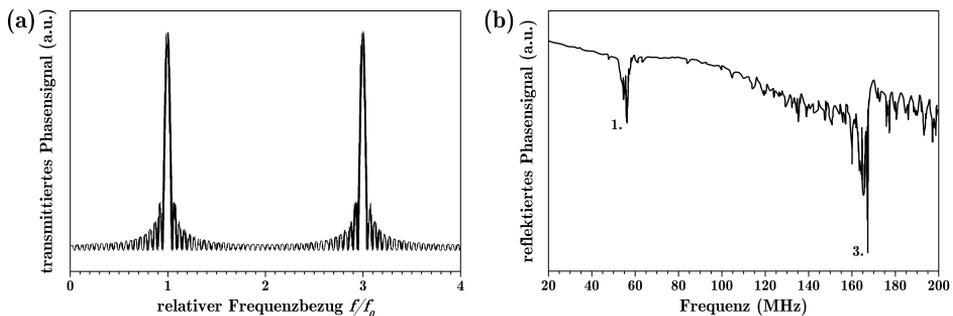


Abbildung 2.5.: (a) Simulierte Transmission des Frequenzspektrums für IDTs mit der Grundfrequenz  $f_0$  und der 3. Harmonischen; (b) gemessene Reflexionen eines IDTs mit einer Wellenlänge  $\lambda_{\text{IDT}} = 70 \mu\text{m}$  auf  $128^\circ$  rot y-cut  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat.

Um die Leistungsterme aus Gleichung 2.40 detaillierter in Bezug auf die IDT-Finger durch eine  $\delta$ -Funktion zu beschreiben, wird zunächst die Impulsantwort  $R(t)$  als Summe der einzelnen  $\delta$ -Pulse an einer beliebigen Position  $x_b$  im Substrat nach [43] betrachtet. Dazu erhalten die Finger mit Nummerierung  $n$  an den Positionen  $x_n = v_{\text{SAW}} \cdot \tau_n$  die Ladungsverteilung von  $a_n = \pm 1$ .

$$R(t) = \sum_n a_n \delta(\tau - (\tau_b - \tau_n)) \quad (2.42)$$

Mit der Fingerperiode  $\lambda_{\text{IDT}}/2 = x_1$  und der zeitlichen Verschiebung der Konstante  $\tau_n$  wird nun die Impulsantwort mit  $\exp(i2\pi f \tau)$  periodisch angeregt und an der Position  $x_b$  überlagert, was eine Frequenzantwort generiert.

$$R(f) = \sum_n a_n \exp\left(i2\pi f \left(\tau - \frac{x_b - x_n}{v_{\text{SAW}}}\right)\right) \quad (2.43)$$

Aus der Relation von Ausgangs- zu Eingangssignal ist nach den Transmissionsparametern (vgl. Gleichung 2.40) schließlich die übertragende Frequenzantwort  $H(f)$  definiert.

$$H(f) = \frac{R_{\text{out}}(f)}{R_{\text{in}}(f)} = \sum_n a_n \exp\left(-i2\pi f \frac{x_b - x_n}{v_{\text{SAW}}}\right) \quad (2.44)$$

Für  $N/2$  Fingerpaare folgt aus der alternierenden Periodizität  $a_n = (-1)^n$  von einzelnen Fingerabständen  $x_n = n \cdot \lambda_{\text{IDT}}/2$  ein allgemeiner Ausdruck der Frequenzantwort.

$$H(f) = \sum_{n=0}^{N-1} (-1)^n \exp\left(i2\pi f \frac{n \cdot \lambda_{\text{IDT}}}{2 \cdot v_{\text{SAW}}}\right) \quad (2.45)$$

## 2.3. Akusto(di)elektrische Wechselwirkung von SAWs

Die Energie einer Rayleigh-Welle ist größtenteils auf der Substratoberfläche konzentriert. Da sich die Energie für kürzere Wellenlängen erhöht, nimmt auch die Sensitivität hinsichtlich sensorischer Anwendungen mit Bezug auf Oberflächenveränderungen zu. Das Prinzip eines Sensors mit akustischen Oberflächenwellen basiert auf der Wechselwirkung dieser Wellen mit bestimmten physikalischen Größen. Dies wird in Form von alternierenden Amplituden und Ausbreitungsgeschwindigkeiten detektiert. Um speziell in der Gassensorik deutlich höhere Signale zu generieren, werden auf der Oberfläche des Schallpfads aktive Bausteine mit der Funktion eines „*mikroporösen Schwamms*“ angeordnet. Solche Bausteine können durch die Gasaufnahme zur Detektion eines Massenunterschieds einerseits mehr Gasmoleküle auf die Oberfläche bündeln und weisen mit einstellbaren Porenaperturen zudem selektive Eigenschaften auf. Mit der enorm hohen Sensitivität der SAW-Sensorik sind wiederum zeitaufgelöste Sorptionsvorgänge in den selektiven Baugruppen nachweisbar.

### Dämpfung und Modulation der Ausbreitungsgeschwindigkeit

Mit der Annahme eines zusammengesetzten Gesamteffekts für externe Einflüsse auf die SAW aus den Komponenten einer relativen Änderung des Wellenvektors  $\Delta k/k_0$  und der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $\Delta v/v_0$  kann die Beteiligung der elektrischen Leitfähigkeit und die der Masse für geringe Störungen separiert voneinander betrachtet werden [44].

$$\frac{\Delta k}{k_0} \approx \left( \frac{\Delta k}{k_0} \right)_{\sigma} + \left( \frac{\Delta k}{k_0} \right)_{m} \quad (2.46)$$

Eine separierte Detektion dieser physikalischen Effekte in Wechselwirkung mit der SAW ist in der Gassensorik mit Hinblick auf Kapitel 6.3 fundamental. Hier wird der elektrische Effekt  $\Delta\sigma$  unterschiedlicher Gasmoleküle mit mobilen Ladungsträgern in der dünnen Oberflächenbeschichtung auf das elektrische Potential der SAW und einem Massengleichgewicht ( $m = 0$ ) durch eine Referenzmessung detektiert. Demgegenüber können die reinen Massenunterschiede  $\Delta m$  über ein kurzgeschlossenes elektrisches Potential der SAW durch eine dünne Metallbeschichtung der Verzögerungsleitung dargestellt werden.

Die Herleitungen der Geschwindigkeitsänderungen (Dispersion) und Dämpfung (Absorption) über die ungestörte Oberflächenimpedanz  $Z(0) = -(i\omega k_0 \varepsilon_0)^{-1}$  nach dem Gauß'schen Gesetz drücken den entsprechenden Imaginär- und Realteil durch den Wellenvektor aus. Dabei gilt die Kontinuität des elektrischen Potentials  $\Phi_0$  nach T. Hejczyk et al. [45]. Infolge des imaginären Anteils ist eine Geschwindigkeitsänderung mit einer Dämpfung der Amplitude gekoppelt.

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\operatorname{Re} \left( \frac{\Delta k}{k_0} \right) \quad (2.47)$$

$$\frac{\Gamma}{k_0} = \operatorname{Im} \left( \frac{\Delta k}{k_0} \right) \quad (2.48)$$

Die externen Einflüsse eines zweidimensionalen Ladungsträgersystems auf die Amplitude und die Geschwindigkeit einer SAW werden in Funktion von der Schichtleitfähigkeit  $\sigma$  nach der Herleitung von A. Ricco et al. [10] angegeben. Aus dem Oberflächenpotential  $\Phi_0$  folgt mit der Stromdichte  $\vec{j}$  für die Ladungsträgerverteilung an der Oberfläche die Beweglichkeit der freien Ladungen, welche als akustische Intensität (Leistungsdichte)  $P_y = -\frac{1}{2} j \omega \rho_s \Phi_0$  für Oberflächenwellen definiert ist. Dies lässt sich in Form der Energiedichte  $U$  allgemein darstellen.

$$U = \frac{P_x}{\omega v_0} = \frac{\Phi_0^2}{2Z_0 \omega v_0} \quad (2.49)$$

Mit dem aus Gleichung 2.37 angepassten elektrischen Oberflächenpotential für massenlose, dünne leitfähige Oberflächenbeschichtungen  $\Phi_0(x) = \Phi_0(0) \exp(-\gamma x)$  und der Energiedichte  $U$  wird die von der Welle gelieferte Leistung mit der Änderung der Wellenausbreitung durch den Ausbreitungsfaktor  $\gamma = \alpha + i\beta$  in Relation gesetzt. Weiterhin gilt unter Berücksichtigung des Absorptionsgesetzes  $P(x) = P_0 \cdot e^{-\Gamma x}$  mit der akustischen Intensität  $P$  für Oberflächenwellen sowie dem Verhältnis zwischen Oberflächenpotential  $\Phi_0$  und Intensität  $P$  aus Gleichung 2.49 der Ausdruck für den elektromechanischen Kopplungskoeffizienten  $K_{\text{eff}}$ . Dieser Koeffizient korreliert wiederum mit der Kapazität  $C_s$  pro Einheitslänge der Oberfläche und der Wellenimpedanz  $Z_0$  in der Beziehung  $Z_0 = K_{\text{eff}}^2 / k C_s \omega v_0$ .

$$P_y = -\frac{\Phi_0}{Z_0 \omega} \frac{\partial \Phi_0}{\partial x} = \frac{\gamma \Phi_0^2}{Z_0 \omega} = \frac{\gamma k C_s v_0 \Phi_0^2}{K_{\text{eff}}^2} \quad (2.50)$$

Der Wellenvektor  $k = 2\pi/\lambda$  einer SAW ist mit  $\omega = v_0 k_0$  entsprechend auf die Definitionen der Kreisfrequenz mit  $\omega = (\sigma_{\text{sh}} \cdot k_0) / (\varepsilon_s + \varepsilon_0)$  sowie der Leitfähigkeit mit  $\sigma_{\text{sh}} = v_0 (\varepsilon_s + \varepsilon_0)$  bezogen. In der Definition des Kopplungskoeffizienten  $K_{\text{eff}}$  zur Beschreibung piezoelektrischer Substrate ist der Intensitätsterm  $P_x$  für die

Ausbreitungsrichtung der SAW mit dem relativen Verhältnis der elektrischen Energiedichte  $U_e$  zur absoluten Wellenenergiedichte  $U$  enthalten.

$$K_{\text{eff}}^2 = \frac{U_e}{U} = \frac{\frac{1}{2}kC_s\Phi_0^2}{P_x/\omega v_0} \quad (2.51)$$

Aus  $K_{\text{eff}}^2 = \frac{1}{2}\sigma_{\text{in}}k\Phi_0^2/P$  wird der Absorptionskoeffizient  $\Gamma$  zur Beschreibung der Dämpfung mit vernachlässigten Diffusionstermen aufgrund des hohen Faktors aus dem Verhältnis der SAW-Wellenlänge zur intrinsischen Diffusionslänge ermittelt. Die Intensitäten sind mit dem komplexen Ausbreitungsfaktor  $\gamma$  aus dem Zusammenhang der piezoelektrischen Steifheit  $K_{\text{eff}}$ , Leitfähigkeit  $\sigma_{\text{sh}}$  und Kapazität  $C_s$  der dünnen Beschichtung nach A. Ricco hergeleitet. Über den Ausbreitungsfaktor  $\gamma = \alpha + i\beta$  kann mit Gleichung 2.50 die komplexe Leistungsaufnahme der Ladungen berechnet werden. Aus der Beziehung der Geschwindigkeit zum Wellenvektor  $v_0 = \omega k_0$  und Betrachtung des reellen Teils ergibt sich die Dämpfung pro Wellenzahl.

$$\frac{\Gamma}{k_0} = \frac{\alpha}{k_0} \cong \frac{K_{\text{eff}}^2}{2} \frac{v_0 C_s \sigma_{\text{sh}}}{\sigma_{\text{sh}}^2 + v_0^2 C_s^2} \quad (2.52)$$

Die Dämpfung  $\Gamma$  ist somit in Funktion von  $\sigma/v_0 C_s$  für bestimmte Extremzustände gegeben. Für  $\sigma \ll v_0 C_s$  ist die relative Dämpfung  $\Gamma \propto \sigma$  und umgekehrt für  $\sigma \gg v_0 C_s$  ist  $\Gamma \propto 1/\sigma$ , wobei die maximale Dämpfung  $\Gamma_{\text{max}} = (K_{\text{eff}}^2/4)k_0$  für den Grenzfall  $\sigma = v_0 C_s$  gilt [46] (vgl. Abbildung 2.6).

Die geringen Geschwindigkeitsänderungen  $\Delta v = v - v_{\text{sc}}$  in Abhängigkeit des leitfähigen Systems folgen dem Ansatz des diffusionsfreien Falls aus dem imaginären Teil.

$$\frac{\Delta v}{v_0} \cong -\frac{\beta}{k_0} = -\frac{K_{\text{eff}}^2}{2} \frac{\sigma_{\text{sh}}^2}{\sigma_{\text{sh}}^2 + v_0^2 C_s^2} \quad (2.53)$$

Bei geringen Leitfähigkeiten  $\sigma_{\text{sh}}$  ergibt sich die maximale Geschwindigkeitsänderung  $\Delta v_{\text{max}}/v_{\text{oc}} = -K_{\text{eff}}^2/2$ , welche mit steigenden Leitfähigkeiten gegen Null konvergiert. Für sensorische Anwendungen ermöglicht die Geschwindigkeitsänderung  $\Delta v$  eine umfassende Detektion einzelner Parameter [10].

$$\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{1}{v_0} \left( \frac{\partial v}{\partial m} \Delta m + \frac{\partial v}{\partial c} \Delta c + \frac{\partial v}{\partial \sigma} \Delta \sigma + \frac{\partial v}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon + \frac{\partial v}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial v}{\partial p} \Delta p + \dots \right) \quad (2.54)$$

Die Geschwindigkeitsänderung bestimmenden Faktoren aus Gleichung 2.54 sind unter anderem durch eine Änderung der Masse  $m$ , Steifheit  $c$ , Leitfähigkeit  $\sigma$ , des dielektrischen Koeffizienten  $\varepsilon$ , der Temperatur  $T$  und des Drucks  $p$  klassifiziert.

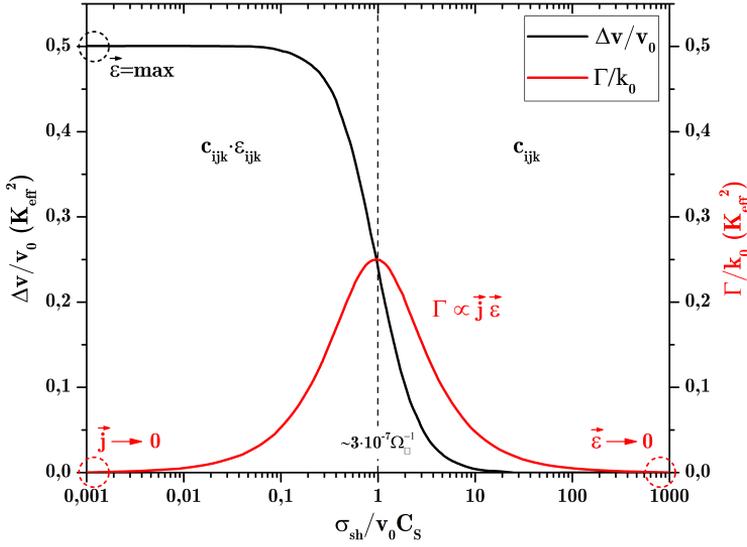


Abbildung 2.6.: Geschwindigkeitsverschiebung  $\Delta v/v_0$  und relative Dämpfung  $\Gamma/k_0$  einer akustischen Oberflächenwelle mit Einheiten des Kopplungskoeffizienten  $K_{\text{eff}}^2$  in Funktion der Flächenleitfähigkeit  $\sigma_{\text{sh}}$  durch eine dünne zweidimensionale Ladungsträgerschicht in Bezug auf  $v_0 C_s$ . Die Geschwindigkeitsänderung ist für ein Dielektrikum (hohe Permittivität  $\vec{\epsilon}$  und gegen Null konvergierende Stromdichte  $\vec{j}$ ) maximal; für  $\sigma_{\text{sh}} = v_0 C_s$  ergibt sich die maximale Dämpfung  $\Gamma$ .

Für die akustodielektrische Wechselwirkung der SAW mit verlustfreien dielektrischen Medien der Permittivität  $\epsilon_m$  ohne freie bewegliche Ladungsträger gilt entsprechend Gleichung 2.53 und der Randbedingungen 2.27 und 2.28 sowie 2.30 eine Näherung zur analytischen Lösung des Gleichungssystems 2.22, 2.23. Unter Berücksichtigung einer sehr geringen piezoelektrischen Kopplung kann die Oberflächenwellengeschwindigkeit abhängig von den Permittivitäten des Mediums  $\epsilon_m$  und des Substrats  $\epsilon_s$  nach K. A. Ingebrigtsen [47] angenähert werden.

$$\frac{\Delta v}{v_0} \cong -\frac{K_{\text{eff,oc}}^2}{2} \frac{\epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s} \quad (2.55)$$

## Massenbelag auf dem SAW-Schallpfad

Die Wirkung einer dünnen Beschichtung auf der Substratoberfläche wird zunächst durch ein Ersatzschaltbild nach dem Mason-Modell [48] eines Oberflächenkondensators der Kapazität  $k\epsilon_0$  mit einem Parallelwiderstand der Schichtleitfähigkeit  $k^2\sigma_s$  definiert, wobei dem Substrat selbst eine Kapazität  $k\epsilon_s$  zugeordnet ist.

Die Schichtleitfähigkeit  $\sigma_s$  ist dabei mit der Schichtdicke  $h_s$  an die Volumenleitfähigkeit  $\sigma_v$  mit  $\sigma_s \approx \sigma_v \cdot h_s$  angenähert und die Oberflächenstromdichte  $\vec{j}_0^z$  ist nach [36] kapazitiv ausgedrückt.

$$\vec{j}_0^z = 2K_{\text{eff}}^2 \omega k^2 (\varepsilon_0 + \varepsilon_s) \vec{P} \quad (2.56)$$

Aus der Relation der dissipierten Leistungsdichte pro Streckeneinheit  $P_d = -\frac{\partial P}{\partial x}$  zur Dämpfungskonstanten  $\alpha = \frac{P_d}{2P}$  sind die Dämpfung und Geschwindigkeitsänderung unabhängige Größen. Wird der Ausbreitungsfaktor  $\gamma = \alpha + ik_0 = \alpha + i\frac{\omega}{v_0}$  in Abhängigkeit des Wellenvektors  $k_0$  betrachtet, gelten mit einer konstanten Frequenz und einem normierten Wellenvektor leistungsbezogene Abhängigkeiten für die unabhängigen Terme [10].

$$\Delta\gamma = \frac{\delta\alpha}{k_0} - i\frac{\delta v}{v_0} = \frac{P_d}{2k_0 P} \quad (2.57)$$

Infolgedessen wird die akustische Oberflächenwelle durch Massenbeladung der Sensoren in den folgenden experimentell angewandten Kapiteln in Form einer elastischen Energie beeinflusst. Dies äußert sich durch eine Geschwindigkeitsänderung, wobei die Dämpfung hier unberücksichtigt bleibt.

Während eine leitfähige Schicht an der Grenzfläche die piezoelektrische Versteifung und somit auch die Schallgeschwindigkeit reduziert, wirkt sich eine reine externe dielektrische Masse in Form einer Dichtemodulation auf die Oberflächenwelle aus. Diese Modulation wird als kollektives Schwingen einzelner Massenpunkte betrachtet und verursacht mit einer Massenänderung eine reformierte Flächenmassendichte, welche die Ausbreitungsgeschwindigkeit der SAW beeinflusst. Die Detektion von Massenänderungen durch akustische Oberflächenwellen folgt dem Prinzip einer Quarzkristall-Mikrowaage (QCM) nach G. Sauerbrey. Hierbei ist die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  aufgrund von (starrer) Massenbeladung  $\Delta m$  in der Näherung niedrigster Ordnung durch die Sauerbrey-Gleichung [49] gegeben.

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{A\sqrt{\rho_s\mu_s}} \Delta m \quad (2.58)$$

Die physikalischen Konstanten dieser Gleichung sind mit der Fläche des sensitiven Bereichs  $A$ , der Dichte  $\rho_s$  und dem Schermodul  $\mu_s$  des Substrats bezeichnet. Ähnlich zu einer QCM reagiert die SAW nach Gleichung 2.54 sensitiv gegenüber jeglichen Störungen des Substrats im Schallpfad und stellt mit Gleichung 2.58 einen direkten Bezug der Massenänderung  $\Delta m$  zur Verschiebung der Resonanzfrequenz  $f_0$  um  $\Delta f$  her. Während bei einer QCM eine dünne Kristallscheibe in

Resonanz mit ihrer Eigenfrequenz - typischerweise 4 bis 10 MHz - schwingt, arbeitet ein SAW-Sensor mit einem deutlich höheren Frequenzbereich von 50 MHz bis zu 6 GHz. Unter Berücksichtigung der Proportionalität  $\Delta f \propto \Delta m \cdot f_0^2$  skaliert die Frequenzverschiebung mit höheren Resonanzfrequenzen quadratisch. Infolgedessen reagiert ein SAW-Sensor, verglichen mit einer QCM, potenziell deutlich sensitiver auf eine Massenänderung. Grundsätzlich lassen sich mit SAW-Sensoren Massenänderungen in einem sensitiven Bereich von bis zu wenigen Femtogramm pro Quadratmillimeter nachweisen.

Mit den beschränkten Bedingungen einer reinen Zunahme der schwingenden Masse durch die Adsorbate auf der Substratoberfläche (mit der Flächenmassendichte  $\Delta\rho_m$ , einer sehr dünnen sensitiven Schichtdicke im Verhältnis zur SAW-Wellenlänge mit  $h_s \ll \lambda_{\text{SAW}}$  und vernachlässigter viskoser Dissipation), führt eine Massenänderung zu einer reinen Geschwindigkeitsänderung. Die Intensität einer Oberflächenwelle ist mit der Leistung in Bezug auf die Länge durch die transportierte Energie  $P$  der SAW (Energiefluss) ausgedrückt und wird mit der Energie pro Fläche  $U$  (Energiedichte) sowie der SAW-Ausbreitungsgeschwindigkeit  $v_0$  mit  $P = U \cdot v_0$  beschrieben. Eine Modulation der Energiedichte im Schallpfad der SAW führt im direkten Verhältnis zu einer Geschwindigkeitsänderung.

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{\Delta U}{U_0} \quad (2.59)$$

Weiterhin muss die in der Oberflächenschicht enthaltene kinetische Energiedichte  $U_k$  in Abhängigkeit von der Flächenmassendichte  $\Delta\rho_m$  einbezogen werden [50].

$$\Delta U_k = \frac{\Delta\rho_m}{4} \sum_i v_{i,s,0}^2 \quad (2.60)$$

Unter Berücksichtigung des Einflusses der kinetischen Energiedichte auf die Geschwindigkeitsänderung wird die Gleichung 2.59 mit deren vorausgesetzten Bedingungen erweitert.

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -\frac{\Delta\rho_m v_0 \omega}{4} \sum_i \frac{v_{i,s,0}^2}{\omega P} \quad (2.61)$$

Für eine konstante kinetische Flächenenergiedichte variiert nach Gleichung 2.61 folglich die Geschwindigkeit, wobei der Summenterm eine vom Substrat abhängige Variable ist. Mit der Zusammenfassung der Parameter in Bezug auf das Substrat lässt sich Gleichung 2.61 mit  $c_m = 2\pi\Delta v/v_0\omega\Delta\rho_m$  nach [40] umformen. Dies ergibt mit der Herleitung von [50] die von der variierten Flächenmassendichte abhängige relative Geschwindigkeitsänderung.

$$\frac{\Delta v}{v_0} = -c_m f_0 \Delta \rho_m \quad (2.62)$$

Die mechanischen Rückstellkräfte in der sensitiven Schicht sind hier vernachlässigbar und bleiben mit deren elastischen Konstanten für diese Näherung der Geschwindigkeitsänderung unberücksichtigt.

## 2.4. Prinzip der zeitaufgelösten SAW-Sensorik

SAW-Sensoren kennzeichnet eine dünne aktive Schicht - lokalisiert auf dem Ausbreitungsweg der SAW, in welcher Änderungen der SAW-Ausbreitungsgrenzbedingungen induziert werden.

### Funktionsprinzip eines SAW-Sensors

Um die Empfindlichkeit eines SAW-Sensors zu erhöhen, werden auf den in dieser Arbeit entwickelten Chips zwei Verzögerungsleitungen mit derselben Frequenz integriert. Dabei ist eine Verzögerungsleitung mit porösen Materialien zur Gasadsorption beschichtet und wird als aktiver Bereich oder sensitive Einheit bezeichnet, während die andere als Referenzkanal dient. Werden diese beiden SAW-Signale homodyn gemischt, so enthält das verarbeitete hochfrequente Signal Informationen über die Phasenänderung und damit auch über die Massenbeladung. In einer typischen experimentellen Betrachtung der Sensorik wird die relative Phasenänderung  $\Delta\varphi$  zwischen den akustischen Oberflächenwellen des aktiven Bereichs und des Referenzkanals ermittelt. Für eine gegebene Länge des Ausbreitungspfads wird  $\Delta\varphi/\varphi$  direkt in eine relative Änderung der Geschwindigkeit  $\Delta v/v_0$  konvertiert, was nach Gleichung 2.58 zur relativen Frequenzänderung  $\Delta f/f_0$  führt.

Das Prinzip der Detektion von Phasenverschiebungen zweier SAWs bietet somit ideale Voraussetzungen zur gassensorischen Anwendung, welche sehr schnelle Ansprechzeiten mit einer hohen Präzision gegenüber sehr kleinen Massenänderungen auf der sensitiven Einheit erfordert. Die Anforderungen an die sensitive Einheit sind durch eine schwache, das heißt überwiegend physisorptive Wechselwirkung mit den nicht reaktiven Gas-Adsorbaten zur reversiblen Gasdetektion gestellt. Für Gasgemische, die unterschiedliche Mengen dieser Analyte enthalten,

ist von kontinuierlich und reversibel arbeitenden massenempfindlichen Sensoren eine zusätzliche Selektivität gefordert. Diese Problematik der reversiblen und zugleich selektiven Detektion von Gasatomen oder -molekülen wird durch mikroporöse Materialien mit einstellbaren Porenaperturen zur selektiven Gasdiffusion gelöst. Zudem wird die Massenbeladung auf dem aktiven Oberflächenbereich durch eine Vergrößerung der sensitiven Fläche mit der Gasadsorption an den enorm großen inneren Oberflächen der porösen Materialien deutlich verstärkt. Somit treten abhängig von der Porengröße des porösen Materials unterschiedliche Wechselwirkungen mit den Gasen in Form der maximalen Massenbeladung (Phasenverschiebung) auf. Im Gegensatz dazu kann eine Unterscheidung zwischen großen und kleinen Molekülen in deren kinetischen Durchmessern mit angepassten Porenaperturen in den porösen Materialien beobachtet werden.

Mit dem in Abbildung 2.13 schematisch dargestellten Sensor wird das transmittierte SAW-Signal durch eine Amplituden- oder Phasenänderung aufgrund einer externen Modifikation der elektrischen oder mechanischen Randbedingungen im Ausbreitungsweg der Oberflächenwelle analysiert. Für die Massenbeladung

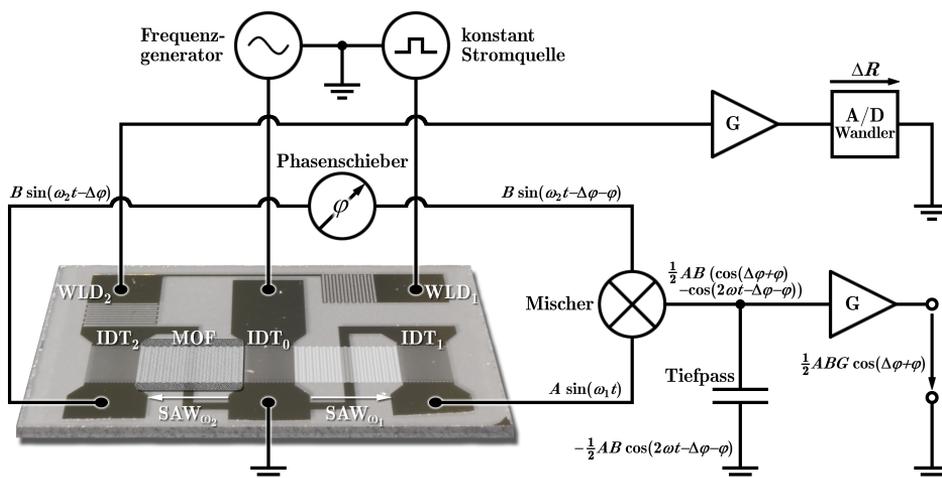


Abbildung 2.7.: Schematische Darstellung der HF-Komponenten zur Analyse der SAW-Signale. Am zentralen IDT<sub>0</sub> wird mit einem HF-Signal eine bidirektionale SAW erzeugt, welche nach Durchlaufen der jeweiligen Ausbreitungspfade durch die beiden äußeren IDTs<sub>1,2</sub> empfangen wird. Ein homodynes Mischschema multipliziert die beiden SAW-Signale ( $A$  und  $B$ ). Nach der Tiefpassfilterung enthält das Ausgangssignal Informationen über die relative Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  zwischen den beiden SAW-Pfaden. Der Chip enthält zudem einen empfindlichen Wärmeleitfähigkeitssensor, der aus zwei mäanderförmigen Pt-Drähten besteht. Dieses Thermometer dient als Strömungsdetektor, um den tatsächlichen Zeitverlauf der ankommenden Gasimpulse mit Dreileiterschaltung ( $I \cdot R_{Pt} = U_2 - (U_1 - U_2)$ ) zu erfassen.

dition stellen die SAW und die Verzögerungsleitung eine Nano-Waage, deren Massenänderungen durch die Sauerbrey-Relation nach Gleichung 2.58 beschrieben werden, dar. Im Gegensatz dazu wird eine (piezo-)elektrische Antwort der SAW auf beispielsweise externe mobile Ladungen durch eine auf den Relaxationsprozess bezogene Wechselwirkung bestimmt [51]. Die SAW-basierte Gasdetektion wird typischerweise mit Rayleigh-Wellen durchgeführt, wobei die SAW auf einem  $128^\circ$  rot y-cut Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ )-Substrat mit einer Schallgeschwindigkeit von  $c = 3980 \text{ m s}^{-1}$  propagiert [52]. Der Detektionsbereich ist durch die sensitive Einheit zwischen zwei IDTs (linkes Paar in Abbildung 2.13) gekennzeichnet, während die Fläche zwischen dem anderen IDT-Paar (rechts in Abbildung 2.13) unbedeckt bleibt und als Referenzkanal dient. Diese Anordnung weist verschiedene Vorteile, wie beispielsweise die thermische Stabilität, hochfrequente Signalverarbeitung direkt auf dem Chip sowie eine kompakte Bauform, auf. Zudem werden dadurch Einflüsse von Druckunterschieden oder Änderungen der Durchflussraten innerhalb der Gasleitungen im Signal weitgehend minimiert.

Um das Messsignal  $\Delta v/v_0$  zu extrahieren, wird ein hochfrequentes homodynes Standard-Mischverfahren ( $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ ) zwischen dem Referenz- und dem sensitiven Kanal angewendet. Die beiden detektierten SAW-Signale werden an den IDTs<sub>1,2</sub> mit einem hochfrequenten Mischer multipliziert, woraus die beiden Terme mit einer Summen- bzw. Differenzfrequenz bei  $\omega_1 + \omega_2 = 2\omega$  und  $\omega_1 - \omega_2 = 0$  resultieren.

$$\begin{aligned}
 \frac{\Delta v}{v_0} &= A \sin(\omega_1 t) \cdot B \sin(\omega_2 t - \Delta\varphi) \\
 &= \frac{1}{2} AB (\cos(\omega_1 t - \omega_2 t + \Delta\varphi) - \cos(\omega_1 t + \omega_2 t - \Delta\varphi)) \\
 &= \frac{1}{2} AB (\cos((\omega_1 - \omega_2)t + \Delta\varphi) - \cos((\omega_1 + \omega_2)t - \Delta\varphi)) \\
 &\stackrel{\omega_1 = \omega_2}{=} \frac{1}{2} AB (\cos(\Delta\varphi) - \cos(2\omega t - \Delta\varphi))
 \end{aligned} \tag{2.63}$$

Ein Tiefpassfilter (TPF) selektiert das Differenzsignal, welches für geringe Phasenverschiebungen proportional zu  $\Delta\varphi$  in eine Gleichspannungskomponente  $S_{\text{DC}}$  umgewandelt wird.

$$S_{\text{DC}} \stackrel{\text{TPF}}{=} \frac{1}{2} AB \cos(\Delta\varphi) \tag{2.64}$$

Mit einer Phasenregelschleife, welche die Frequenz des anregenden Signals abhängig von der Massenänderung und somit Phasenverschiebung der SAW-Signale moduliert, reagiert der Sensor bei hohen Resonanzfrequenzen  $f_0$  und somit hohen Frequenzänderungen  $\Delta f$  mit gesteigerter Empfindlichkeit. Diese Eigenschaft ist

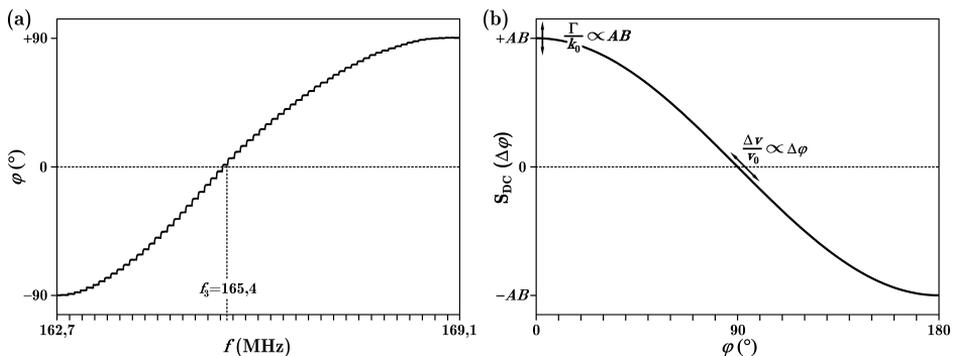


Abbildung 2.8.: (a) Phasenverschiebung in Funktion der Frequenzänderung (detektiert in digitalen 100 kHz Schritten) des SAW-Signals  $S_{DC}$ ; (b) Phasengang in Funktion des Gangunterschieds (Regulierung durch den Phasenschieber, Abbildung 2.13) der beiden SAWs. Bei  $\varphi = 0^\circ$  werden Änderungen der Leitfähigkeit durch die Dämpfung  $\Gamma$  und bei  $\varphi = 90^\circ$  die Massenänderungen durch die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  detektiert.

durch die deutlich höhere Auflösung der Frequenzänderungen  $\Delta f$  verglichen mit der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  bestimmt. Weiterhin gilt für kleine Auslenkungen um die Phasenlage bei  $\varphi = 0^\circ$  ein lineares Verhalten zwischen der Frequenz- und Phasenänderung. Ist die Phasenlage aus dieser Ausgangsbedingung verschoben, können neben der deutlich reduzierten Empfindlichkeit Nichtlinearitäten zwischen positiver und negativer Phasenverschiebung auftreten.

$$-\frac{\Delta f}{f_0} = \frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} \quad \text{für} \quad \varphi \approx 90^\circ \quad (2.65)$$

Für eine maximale Empfindlichkeit der sensorischen Anwendung wird die Resonanzfrequenz nach Abbildung 2.8 (a) auf die maximale Phasenverschiebung in Abhängigkeit einer konstanten Einheit der Frequenzänderung bei  $\varphi = 0^\circ$  justiert. Mit dem Phasengang des SAW-Mischsignals in Abbildung 2.8 (b) sind die Bereiche zur Detektion der Leitfähigkeits- ( $\Gamma/k_0$ ) oder Massenänderung ( $\Delta v/v_0$ ) in Abhängigkeit des Phasenschiebers aus Abbildung 2.13 markiert. Über die Phasenbeziehung der beiden SAWs zueinander zeichnet sich somit der Gangunterschied ab und die Terme aus Gleichung 2.64 sind mit  $AB$  der Dämpfung  $\Gamma$  und mit  $\cos(\Delta\varphi)$  der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  zugeordnet. Für die Phasenregulierung  $B \sin(\omega_2 t - \Delta\varphi - 90^\circ)$  der  $SAW_2$  aus Gleichung 2.63 ergibt sich der Ausdruck mit Gleichung 2.64 zu  $AB \cdot \cos(90^\circ) = 0$ . Somit bleibt der Amplitudenterm unberücksichtigt und das Signal  $S_{DC} \cong \cos(\Delta\varphi)$  ist nur vom Phasenterm mit kleinen Phasenverschiebungen um  $\varphi = 90^\circ$  abhängig. Mit dieser Bedingung werden Massenänderungen auf dem aktiven Bereich des Sensors detektiert. Änderungen der Oberflächenleitfähigkeit  $\sigma_{sh}$  werden durch die Dämpfung des Amplitudenters

$AB$  erfasst. Dazu wird der Phasenschieber auf  $\varphi = 0^\circ$  eingestellt und das Signal ist infolgedessen durch  $AB \cdot \cos(0^\circ) = AB$  gegeben. In diesem Bereich der Kosinusfunktion sind kleine Phasenverschiebungen zu vernachlässigen und das Signal  $S_{DC} \cong AB$  variiert linear mit der Dämpfung der Amplitude.

## Zeitaufgelöste Signalansteuerung

Ein sogenannter Split-2-IDT, bei dem ein einzelner Finger in zwei Teile aufgeteilt ist, ermöglicht das Anregen einer SAW mit der Resonanzfrequenz  $f_0$  bzw. Grundfrequenz  $f_1$  sowie auch höheren harmonischen Frequenzen  $f_{2n+1}$  ohne wesentliche Dämpfungsverluste durch die Fingerelektroden. Für nachfolgende Experimente kann der Sensor mit zwei Frequenzen betrieben werden:  $f_0 = f_1 = 56,8 \text{ MHz}$  und  $f_3 = 170,4 \text{ MHz}$ , wobei letzteres die dritte Harmonische repräsentiert. Die Fingerperiode der IDTs beträgt dabei  $\lambda = 70 \mu\text{m}$ , die Apertur jedes Schallwandlers beträgt  $d = 1000 \mu\text{m}$  und sie umfassen jeweils 28 Splitfingerpaare. Die beiden äußeren Empfänger-IDTs<sub>1,2</sub> detektieren die enthaltene Messinformation in den beiden SAWs, welche bidirektional durch den zentralen IDT<sub>0</sub> erzeugt werden.

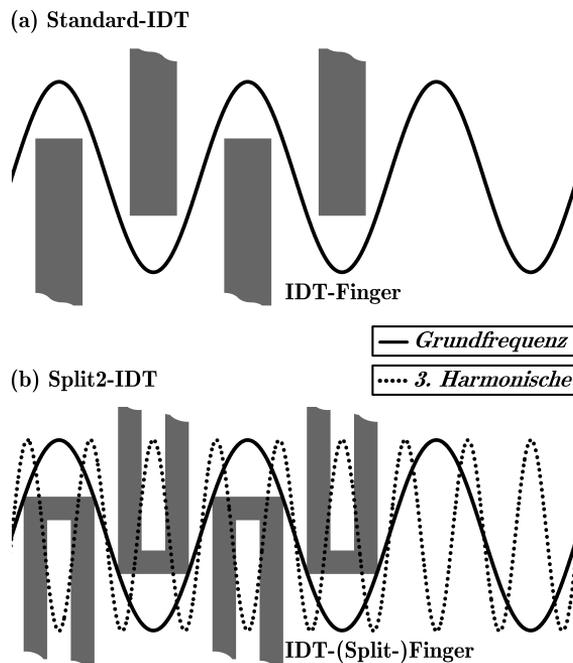


Abbildung 2.9.: Schemadarstellung von Fingerausschnitten eines Standard-IDTs (a) und Split-2-IDTs (b) zur Erzeugung von SAWs bei der Grundfrequenz und bei höheren Harmonischen.

Um die Empfindlichkeit der Messapparatur weiter zu erhöhen, wird die SAW mit einer periodischen Abfolge (1 kHz bis 100 kHz) gepulst angeregt und die Boxcar-Integrationstechniken [53, 54] über  $n$ -Signalpulse angewandt. Auf diese Weise kann der zeitliche Mittelwert über viele Impulse gebildet und darüber hinaus auf Grund der Impulssignale auch unerwünschte Einflüsse, die typischerweise durch ein elektrisches Übersprechen zwischen den IDTs entstehen, sowie Signalrauschen vermieden werden.

$$\int_{t_1}^{t_2} dt \sum_{m=1}^n \frac{S_{\text{DC},m}(t)}{m} \quad (2.66)$$

Die minimale Pulsdauer ist an die Konstruktion der IDTs gebunden. Um das maximale SAW-Signal aus dem anregenden Signalpuls zu erhalten, ist die von der Fingeranzahl und somit Länge  $l_{\text{IDT}}$  des IDTs sowie von der Oberflächen-

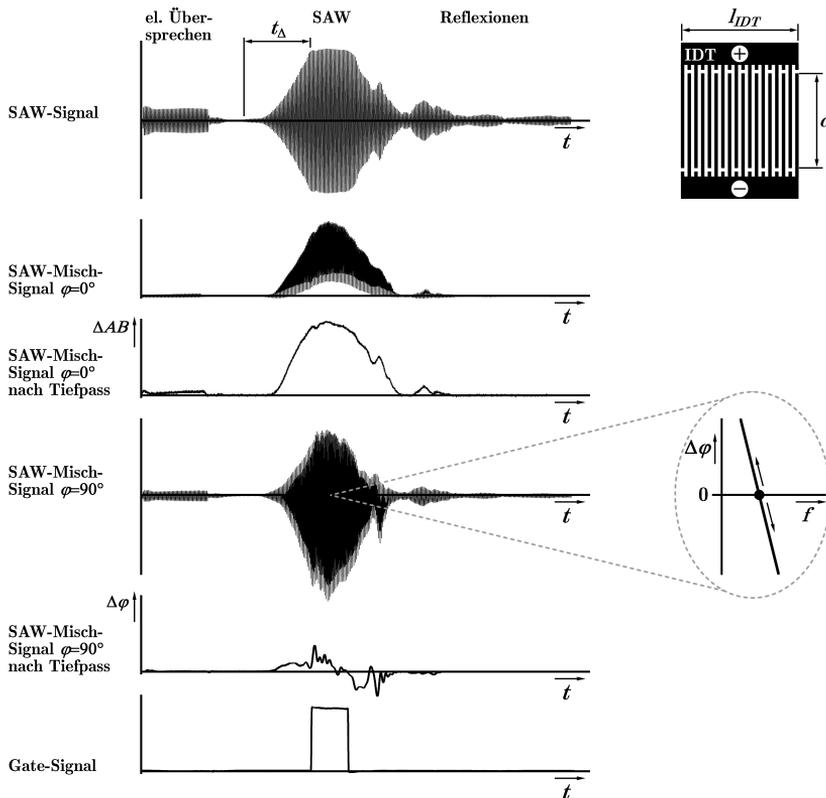


Abbildung 2.10.: SAW-Signal eines Split-2-IDTs mit einer Periode  $\lambda_{\text{IDT}}$  von  $70 \mu\text{m}$  und Pulsweite  $P_w$  von  $300 \text{ ns}$  bei der 3. Harmonischen auf  $128^\circ$  rot y-cut  $\text{LiNbO}_3$ ; Mischsignale mit doppelter Frequenz sind jeweils mit und ohne Tiefpass-Filter und bei Phasendrehungen  $\varphi$  von  $0^\circ$  und  $90^\circ$  zur Detektion der Dämpfung und Phasenverschiebung dargestellt; mit dem Gate-Signal wird je ein Ausschnitt der Signale analysiert.

wellengeschwindigkeit abhängige Einschwingzeit  $t_{\Delta}$  der SAW zu beachten. Für die experimentell angewandten IDTs einer Länge von  $l_{\text{IDT}} = 1 \text{ mm}$  auf  $128^{\circ}$  rot y-cut Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ )-Substrat mit der Schallgeschwindigkeit von  $v_{\text{SAW}} = 3980 \text{ m s}^{-1}$  findet sich eine Einschwingzeit von  $t_{\Delta} \cong 250 \text{ ns}$ .

$$t_{\Delta} \cong \frac{l_{\text{IDT}}}{v_{\text{SAW}}} \quad (2.67)$$

Die Pulsdauer orientiert sich somit an der unteren Begrenzung der minimalen Einschwingzeit, nachdem das SAW-Signal die maximale Amplitude erreicht hat. Eine obere Begrenzung des Signalpulses ist durch das zeitliche Abkoppeln des SAW-Signals vom elektrischen Übersprechen zwischen den IDTs gegeben.

Am Ausgang des Boxcar-Integrators und im Anschluss an die Phasenkalibrierung wird die Phasenverschiebung von einem Computer mit einer LabView-Software, welche zeitgleich den Gasfluss steuert, aufgezeichnet. Das System betreibt diese Kanäle mit einer Erfassungsrate bis zu 16.384 Messungen pro Sekunde (14 Bit).

## 2.5. Zn-BBTA/Zn-BTDD MOF-Synthese

An zwei von D. Volkmer et al. entwickelten Metall-Organischen Gerüsten sollen die Funktionsweisen dieses Sensor-Ansatzes, welche bereits publiziert [3] sind, demonstriert werden. Dabei handelt es sich um die kubischen Gerüststrukturen MFU-4 [55] und MFU-4l(*arge*) [56]. Gerüste der Kategorie MFU-4 kennzeichnen sich durch einzigartige strukturelle Merkmale aus, welche sie zu idealen Kandidaten für die Entwicklung von Gassensoren machen. Die wichtigsten Eigenschaften des MFU-4 zeigen sich in der strukturellen und chemischen Stabilität. Weiterhin verfügen die MOFs über typische Oberflächen von mehr als  $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , eine hohe Porosität, Temperaturbeständigkeit bis zu  $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in Luft und  $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$  in inerter Atmosphäre sowie über die Stabilität gegen Feuchtigkeit unter Normalbedingungen. Die Ausgangsverbindung MFU-4 kristallisiert in einem kubischen Gerüst, innerhalb der Raumgruppe  $Fm\bar{3}m$  (Nr. 225) und Kantenlänge  $a_4 = 21,70 \text{ \AA}$ . Das Gerüst besteht aus sogenannten Kuratowski-Koordinations-Einheiten [57], welche mit kurzen, konformationell starren Benzo-Bistriazolol-Linkern ( $\text{BBTA}^{2-}$ ) in drei Dimensionen quervernetzt sind (Abbildung 2.11).

Die Erweiterung dieser Linker durch Einfügen von zwei zusätzlichen Sechsringen in die Struktur des Linkers ( $\text{H}_2\text{-BTDD}$ ) führt zur isoretikulären Gerüstverbindung MFU-4l mit der Kantenlänge  $a_{4l} = 31,06 \text{ \AA}$ . Beide Verbindungen wurden zuvor in Bezug auf die (Gleichgewicht-) Gassorptionseigenschaften charakterisiert, welche

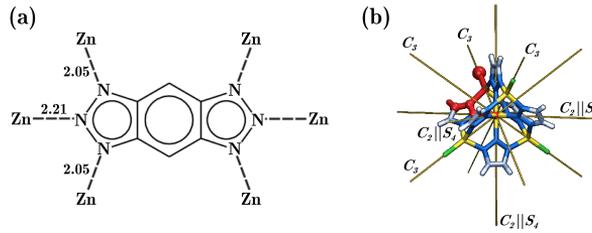


Abbildung 2.11.: (a) Hexadentate Metall-Koordination der Benzo-Bistriazolol-Linker mit typischen Zn(II)-N-Bindungsabständen [Å]; (b) mit Symmetrieelementen dargestellte T<sub>d</sub>-symmetrische fünfkernige SBU (Kuratowski-Einheit), symmetrieunabhängige Atome sind in roter Farbe gekennzeichnet. Bild [3]

bewiesen, dass ihre Wechselwirkungen mit unterschiedlich großen nicht-reaktiven Gas-Atomen und -Molekülen in der Natur überwiegend physisorptiv sind. Die BET-Oberfläche von MFU-4, welche durch die CO<sub>2</sub>-Adsorptionsisotherme bei 194,7 K bestimmt wurde ist 843 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Die BET-Oberflächen von MFU-4l wurden über die Adsorptionsisotherme von Ar, Kr und Xe bei 87,3, 120,0 und 165,0 K bestimmt und betragen 3576, 3268 und 3161 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Charakteristische Struktureigenschaften sowie die Werte der isosterischen Adsorptionswärmen für verschiedene Gase sind jeweils in Abbildung 2.12 und Tabelle 2.2 dargestellt.

Während MFU-4l ausreichend große Porenaperturen bereitstellt, um kleine Moleküle nahezu ohne nachweisbare Energiebarrieren passieren zu lassen, zwingen die engen Porenaperturen des MFU-4 das Gerüst zu enormen Einschränkungen hinsichtlich der Aufnahme von Sorbat-Atomen oder -Molekülen in Bezug auf deren kinetischen Durchmesser. Tatsächlich können bei Raumtemperatur lediglich sehr kleine Atome oder Moleküle, wie He, H<sub>2</sub> oder CO<sub>2</sub> spontan das Gerüst durch-

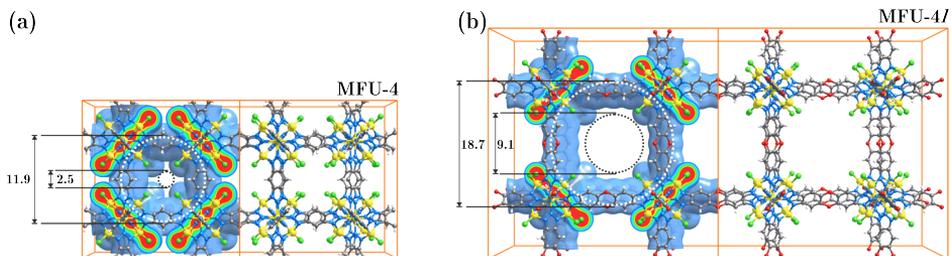


Abbildung 2.12.: Charakteristische strukturelle Eigenschaften von MFU-4 und MFU-4l. Modellpackungen der kubischen Gerüststrukturen von (a) MFU-4 und (b) MFU-4l einschließlich der kristallographischen Werte der maximalen und eingeschränkten Porenapertur in [Å]. MFU-4: Porenapertur  $p_a = 2,52 \text{ \AA}$ , Porendurchmesser  $Zelle_A = 3,88 \text{ \AA}$  und  $Zelle_B = 11,94 \text{ \AA}$ ; MFU-4large: Porenapertur  $p_a = 9,13 \text{ \AA}$ , Porendurchmesser  $Zelle_A = 11,97 \text{ \AA}$  und  $Zelle_B = 18,65 \text{ \AA}$ . Bild [3]

Tabelle 2.2.: Experimentell bestimmte isosterische Adsorptionswärmen ( $Q_{st}$ ) in  $\text{kJ mol}^{-1}$  für MFU-4 und MFU-4l bei einer Beladung von  $0,35 \text{ mmol g}^{-1}$ . [3]

| Gas              | kinetischer Durchmesser Å [60] | $Q_{st}$ (MFU-4) | $Q_{st}$ (MFU-4l) |
|------------------|--------------------------------|------------------|-------------------|
| H <sub>2</sub>   | 2.89                           | 7.1              | 7.0 [61]          |
| CO <sub>2</sub>  | 3.30                           | 23.5 [58]        | 16.4 [58]         |
| N <sub>2</sub> O | 3.30                           | -                | 17.9 [62]         |
| Ar               | 3.34                           | -                | 11.7 [63]         |
| O <sub>2</sub>   | 3.46                           | 14.4             | 11.8 [63]         |
| Kr               | 3.60                           | -                | 15.2 [64]         |
| N <sub>2</sub>   | 3.64                           | 14.3 [58]        | 13.0 [58]         |
| CO               | 3.76                           | -                | 13.0              |
| Xe               | 4.00                           | -                | 19.9 [64]         |

dringen, was auf geringe Aktivierungsenergiebarrieren hinweist. Hierbei werden geringfügig größere Atome oder Moleküle, wie Ar oder N<sub>2</sub>, effektiv ausgeschlossen. Energieprofile für die Mindestenergie zur Aufnahme von N<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> Molekülen durch die engen Porenaperturen in MFU-4 wurden bereits von G. Sastre et al. berechnet [58]. Die angewandten DFT-Methoden zur Bestimmung der Aktivierungsenergiebarrieren belaufen sich auf  $8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für CO<sub>2</sub> und  $33,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  für N<sub>2</sub>, welche verglichen mit den experimentell bestimmten Werten dieser Arbeit von  $6,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für CO<sub>2</sub> und  $15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  für N<sub>2</sub> qualitativ übereinstimmen. Die experimentelle Methode zur Bestimmung der Aktivierungsenergiebarrieren von CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> in MFU-4 zeichnet deren temperaturabhängige Aufnahmeeigenschaften mit sensitiven SAW-Sensoren und schneller Messelektronik auf und vergleicht die Geschwindigkeitsvektoren in einer Arrhenius-Gleichung [59].

Präpariert werden die MOFs aus einem solvothermalen Ansatz, wie jeweils im experimentellen Abschnitt (Kapitel 5.2) beschrieben. Durch elektrostatische Wechselwirkungen sind die MFU-4 Einkristalle (und MFU-4l, respektive) koordinativ an die Substratoberfläche gebunden und bilden eine sensitive Schicht mit einer ungefähren Fläche  $A_{\text{MOF}}$  von  $1 \text{ mm}^2$  auf dem aktiven Bereich des SAW-Chips.

## 2.6. Gasadsorption in Metall-Organischen Gerüsten

In mikroporösen Materialien mit einstellbaren Porenaperturen wie MOFs können Gasatome und -moleküle in Abhängigkeit der jeweiligen kinetischen Durchmesser

adsorbieren. Diese Eigenschaft qualifiziert die Bausteine für eine technische Anwendung als aktive Einheit in der sensitiven und selektiven Gassensorik.

## Diffusion von Gasen in mikroporösen Materialien

Da die Prozesse in der klassischen Physik nicht schneller ablaufen können, als es die Mobilität der adsorbierten Moleküle erlaubt, ist das Ansprechverhalten von Sensoren abhängig von der Gasdiffusion. Somit sind die unregelmäßigen Wärmebewegungen der Moleküle in dem kinetischen Verhalten der Sensor-Signale zu berücksichtigen.

Allgemein ist die Diffusion von Gasteilchen durch die Einstein-Relation nach der kinetischen Gastheorie definiert. Einstein beschreibt den Diffusionskoeffizienten  $D$  mit der Beweglichkeit von Teilchen  $\mu$  und der zugeführten Wärmeenergie durch die Boltzmannkonstante  $k_B$  bei einer absoluten Temperatur  $T$  [65].

$$D = \mu \cdot k_B \cdot T \quad (2.68)$$

In laminaren Strömungen mit niedrigen Reynolds-Zahlen kann die Einstein-Gleichung 2.68 um den Strömungskoeffizienten  $\gamma = \mu^{-1}$  erweitert und nach Stokes für kugelförmige Teilchen mit dem Radius  $r$  und der Teilchen-Viskosität  $\eta$  mit  $\gamma = 6\pi \cdot \eta \cdot r$  an die Stokes-Einstein-Gleichung angenähert werden.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r} \quad (2.69)$$

Unter Berücksichtigung der Wahrscheinlichkeit und Entropie kann die Zufallsbewegung eines Teilchenstroms analog zur Wärmeleitung betrachtet werden. Für die Annahme eines konstanten Drucks  $p$  und definierten Temperaturen  $T$  ergibt sich die Teilchenstromdichte  $J$  in Ausbreitungsrichtung  $x$  aus dem Gradienten des chemischen Potentials  $\mu$  mit einem Koeffizienten  $K$  nach der Thermodynamik.

$$J = -K \left( \frac{\partial \mu}{\partial x} \right)_{p,T} \quad (2.70)$$

Das erste Fick'sche Gesetz beschreibt schließlich den Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten und der Teilchenstromdichte mit umgekehrter Diffusionsrichtung proportional zum Gradienten der Konzentration  $c$ .

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (2.71)$$

Aus der Teilchenstromdichte lässt sich die Bewegung eines Teilchens im statistischen Mittel für einen zeitlich konstanten Diffusionsfluss definieren. Mit der Kontinuität der Massenerhaltung  $\partial c/\partial t = -\partial J/\partial x$  folgt aus Gleichung 2.71 das eindimensionale zweite Fick'sche Gesetz im allgemeinen Fall und für konstante Diffusionskoeffizienten.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \stackrel{D_{\text{konst.}}}{=} D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.72)$$

Aus der Transienz folgt die Diffusion mit konstanten Werten in Abhängigkeit zum Zeitablauf, wodurch zeitliche und örtliche Konzentrationsunterschiede berücksichtigt werden. Eine dreidimensionale Diffusion ist bis auf den stationären Fall ( $\partial c/\partial t = 0$ ) durch die entsprechende Konsequenz aus Gleichung 2.72 mit einer allgemeinen Form numerisch zu lösen.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot (D \nabla c) \quad (2.73)$$

Die Diffusion in porösen Materialien kann allgemein nach der Herleitung von J. Kärger et al. [66] aus den Fick'schen Gesetzen durch die Einstein-Gleichung in zeitlicher Abhängigkeit für den quadratischen Mittelwert  $\langle r^2(t) \rangle$  der Molekülverschiebungen beschrieben werden.

$$\langle r^2(t) \rangle = 6 D t \quad (2.74)$$

Weiterhin wird der Fall beschrieben, in welchem der Teilchendurchmesser den Radius der Porenapertur überschreitet. Somit können die relativen Positionen von beispielsweise benachbarten Molekülen nicht mehr durch Platzwechselforgänge ablaufen, sondern folgen einem Ablauf mit festgelegter Reihenfolge [66], der sogenannten „Einzel-Molekül-Diffusion“ [67]. Hierfür wird ein Parameter  $F$  als Beweglichkeitsfaktor mit Analogie zum Selbstdiffusionskoeffizienten eingeführt.

$$\langle x^2(t) \rangle = 2 F \sqrt{t} \quad (2.75)$$

Ausgehend von dem Modell in C. Chmelik et al. [68] kann grundlegend eine gleichmäßige und konstante Diffusion  $D_T$  bei einer konstanten Temperatur für die relative Adsorption  $A_{\text{norm}}$  kugelförmiger Gasmoleküle  $n$  mit Radius  $R$  speziell in Metall-Organischen Gerüstverbindungen angenommen werden.

$$A_{\text{norm}} = \frac{A_t - A_0}{A_\infty - A_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(-\frac{n^2 \pi^2 D_T \cdot t}{R^2}\right) \quad (2.76)$$

## SAW bedingte Gitterverzerrung in MOFs

Da die MOFs mit der Substratoberfläche im aktiven Bereich fest verbunden sind und den Oberflächenauslenkungen der SAW folgen, wird auch ihre Gitterstruktur in Abhängigkeit der Position und Auslenkung beeinflusst. Um die Verzerrungen der Kristalle möglichst auszuschließen, muss das Verhältnis von Wellenlänge zur Kantenlänge der Kristalle hoch sein. Dabei soll jedoch die zur Anregungsfrequenz proportionale Sensitivität des Sensors nicht zu sehr beeinträchtigt werden. Die Gitterverzerrung ( $x$  um  $90^\circ$  phasenverschoben zu  $z$ ) folgt einer Abschätzung nach den Auslenkungen der Oberflächenwellenelemente aus deren Ruhelage mit der Ausbreitungsrichtung  $x$ , Wellenbreite  $y$  und der Oberflächennormalen  $z$ .

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (2.77)$$

Das Potential  $\Phi$  der Welle lässt sich aus deren Leistung  $P_{\text{SAW}}$ , Wellenlänge  $\lambda_{\text{SAW}}$  und Wellenbreite  $d$  mit der akustischen Impedanz des Substrats  $Z_0$  bestimmen.

$$\Phi = \sqrt{\frac{2 \cdot \lambda_{\text{SAW}}}{d \cdot Z_0} \cdot P_{\text{SAW}} [W]} \quad (2.78)$$

Angenommen ein am IDT angelegter Pegel  $P_{\text{sig}}$  von 30 dBm wird auf der Verzögerungsleitung um  $S_{21} = -10$  dB gedämpft, entspricht dies einer mittleren SAW-Leistung von  $P_{\text{SAW}} = 25$  dBm. Für die Auslenkung  $u_z(z=0) = 0,1$  nm und Frequenz  $f_{\text{res}} = 250$  MHz ergibt sich daraus das Potential zu  $\Phi = 0,477$  V. Die mit der Frequenz skalierende Verzerrung ( $S = S(\vec{u}, \Phi)$ ) der MOFs ist in Ausbreitungsrichtung der Welle an der Position  $\sin(90^\circ)$  maximal  $S_{xx} = 3,5 \cdot 10^{-5}$ . Somit ist die Verzerrung der 200 nm großen Kristalle um rund 7 fm vernachlässigbar.

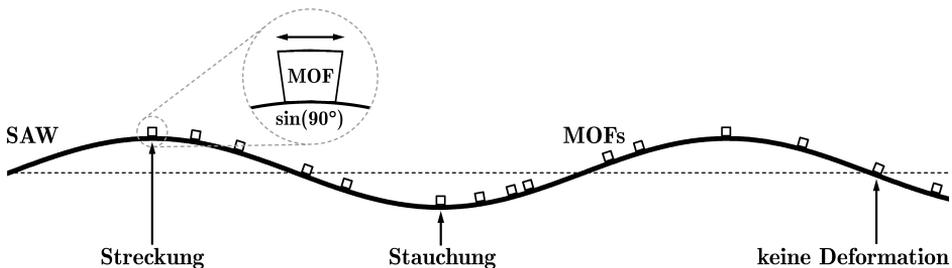


Abbildung 2.13.: Deformation des Kristallgitters in den auf der SAW schwingenden MOFs mit maximaler Streckung bzw. Stauchung bei  $\frac{\pi}{2}$  bzw.  $\frac{3}{2}\pi$ . Bei Wellenauslenkungen von  $n \cdot \pi$  werden die MOFs für sehr geringe Wellenamplituden nicht deformiert. Die Wellenlänge  $\lambda = 23 \mu\text{m}$  ist in Relation zur maximalen Kantenlänge  $a \cong 200$  nm der kubischen Kristalle um einen Faktor in der Größenordnung von  $10^2$  länger.

## Adsorption von Gasen in MOFs

Grundsätzlich kann die Gasadsorption in mikroporösen Materialien mit Van-der-Waals-Kräften, London-Dispersion oder permanenten Dipol-Dipol-Wechselwirkungen durch eine Annäherung mit dem Lennard-Jones-Potential, welches anziehende und abstoßende Kräfte berücksichtigt, beschrieben werden [69, 70].

Schwankungen der im Molekül lokalisierten Elektronendichte, die vorübergehend angeregt und nicht permanent gegenwärtig sind, werden als disperse Wechselwirkungen bezeichnet. Diese schwachen Wechselwirkungen (London-Kraft) induzieren im Molekül temporäre Dipole, welche sich wiederum auch auf benachbarte Moleküle auswirken. Die London-Kraft ist mit dem anziehenden Term  $B/r^6$  zwischen zwei Molekülen im Abstand  $r$  in dem Lennard-Jones-Potential  $\Phi_{LJ}$  (Gleichung 2.79) berücksichtigt, wobei hier der Term  $A/r^{12}$  den abstoßenden Anteil beschreibt. Die spezifischen Komponenten  $A$  und  $B$  sind abhängig von den jeweiligen Molekülen und enthalten beispielsweise die Ionisierungsenergie zur Charakterisierung der beiden Teilchen.

$$\Phi_{LJ} = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6} \quad (2.79)$$

Eine qualitative Beurteilung des Verhaltens realer Gase mit hinreichender Berücksichtigung der endlichen Ausdehnung von Gasteilchen kann durch die Van-der-Waals-Gleichung 2.80 angenähert werden.

$$nRT = \left( p + \frac{n^2 \alpha}{V^2} \right) (V - n\beta) \quad (2.80)$$

Dieser Ausdruck gilt für eine Stoffmenge  $n$  des Volumens  $V = nV_m$  mit dem molaren Volumen  $V_m$  unter Berücksichtigung des Drucks  $p$ , der Temperatur  $T$  und der universellen Gaskonstante  $R$ . Weiterhin stehen die Parameter  $\alpha$  für den Kohäsionsdruck der anziehenden Kräfte und  $\beta$  für das Kovolumen der Gasmoleküle. Da die Van-der-Waals-Kräfte unabhängig vom Wechselwirkungspartner

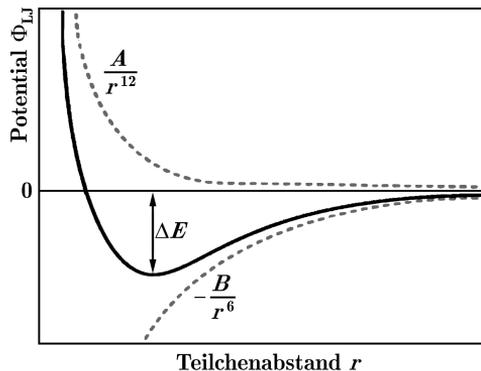


Abbildung 2.14.: Lennard-Jones Potential, disperse Wechselwirkung von Gasmolekülen.

(freies oder gebundenes Teilchen) sind, eignet sich diese Beziehung zur Beschreibung der Wechselwirkung von Oberflächenatomen der MOFs mit freien Gasteilchen (Adsorptiv).

Sind die Van-der-Waals Wechselwirkungen verglichen mit der thermischen Energie der Gasteilchen dominierend, werden die Gasmoleküle am Adsorbens (Oberfläche der porösen Materialien) schwach gebunden, was zusammen als Adsorbat bezeichnet wird. Die lokalisierte Schicht aus nichtreaktiven Gasteilchen (Adsorpt) mit erhöhter Dichte ist bei einer solchen Adsorption weiterhin räumlich vom Adsorbens getrennt und führt im Allgemeinen zu einer Physisorption. Im Gegensatz dazu ergibt sich für reaktive Gasmoleküle oder MOFs mit ionisierten Metallzentren eine schwache Chemisorption, bei der sich Bindungsvorgänge im Adsorbat zwischen Adsorbens und Adsorpt in einer chemischen Reaktion entwickeln. Für ein Adsorptionsgleichgewicht lässt sich das Teilchen aus der Gasphase  $S$  in einer Reaktionsgleichung mit der Adsorbatposition  $A$  durch einen Adsorbatkomplex  $SA$  darstellen.



Hinsichtlich der thermodynamischen Adsorptionsprozesse wird ein inertes Adsorbens angenommen. Hierdurch werden die geometrischen sowie thermodynamischen Eigenschaften der MOFs als konstant angenommen und sind somit sowohl von dem Druck bzw. der Temperatur als auch von der Menge des Adsorpts unabhängig. Für ein definiertes Volumen  $V$  lässt sich mit dem konstanten Partialdruck  $p$  und der inneren Energie  $U$  zunächst die Enthalpie  $H = U + pV$  bestimmen. Daraus und mit der Entropie  $S$  ergibt sich bei einer konstanten Temperatur  $T$  des Gesamtsystems das thermodynamische Gleichgewicht als freie Enthalpie  $G$  in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung 2.82.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.82)$$

Die isotherm-isobaren Zustandsänderungen sind in der Clapeyron-Gleichung 2.83 durch die Steigung sämtlicher Phasengrenzlinien im  $p$ - $T$ -Diagramm mit der Änderung der molaren Entropie  $\Delta S_m$  und des molaren Volumens  $\Delta V_m$  beschrieben.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (2.83)$$

Messungen der Adsorption führen unter der Annahme eines idealen Gases, eines zu vernachlässigenden Volumens der Adsorptionsphase mit dem Adsorptiv als Gesamtvolumen sowie einer temperaturunabhängigen molaren Enthalpie und

Anwendung der Clausius-Clapeyron-Gleichung 2.84 zur Bestimmung der isosterischen Wärme  $Q = -\Delta H_m$ .

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H_m}{\Delta V_m \cdot T} \quad (2.84)$$

Die Sorptionsisotherme zur Bestimmung des Gleichgewichtszustands aus Ad- und Desorption an Grenzflächen von MOFs werden näherungsweise mit zwei Modellen beschrieben. Das Langmuir-Modell [71] folgt aus der kinetischen Gastheorie und beschreibt eine Proportionalität zwischen dem druckabhängigen Bedeckungsgrad  $p(1-\theta)$  und den Gasteilchen, welche zeitabhängig auf der Oberfläche adsorbieren. Hier definiert der Bedeckungsgrad  $\theta$  den relativen Adsorbatanteil der Oberfläche. Weiterhin ist dieses Modell auf eine adsorbierte Monolage an einer homogenen Oberfläche mit gleichwertigen Sorptionsplätzen sowie vernachlässigten Wechselwirkungen zwischen Adsorpt und benachbarten Sorptionsplätzen beschränkt. Die Desorption erfolgt aufgrund thermischer Anregung und bezieht sich hinsichtlich des Gleichgewichts auch proportional auf den Bedeckungsgrad.

$$\frac{d\theta}{dt} = a \cdot p(1 - \theta) - d \cdot \theta = 0 \quad (2.85)$$

Die temperaturabhängigen Adsorptions-  $a$  und Desorptionskonstanten  $b$  sind materialspezifisch und lassen sich mit  $c = a/d$  in Relation setzen, woraus die Langmuir-Isotherme bestimmt werden können. Durch eine Erweiterung um einen zusätzlichen Freiheitsgrad  $\eta$  können nach dem Langmuir-Freundlich-Modell auch unterschiedliche Adsorptionsplätze berücksichtigt werden [72].

$$\theta = \frac{cp}{1 + cp} \quad , \quad \theta_\eta = \frac{(cp)^\eta}{1 + (cp)^\eta} \quad (2.86)$$

Eine wesentlich komplexere Beschreibung der Adsorption beinhaltet das Brunauer-Emmett-Teller-(BET)-Modell [73] mit der Berücksichtigung von Multilagenn und Wechselwirkungen der Adsorbate. Das BET-Modell gilt auch für tiefe Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur. Für die  $i$  Molekülschichten des Adsorpts gilt eine relative Oberflächenbedeckung  $\theta_i$ , wobei  $\theta_0$  die freie Oberfläche bezeichnet. Die absolut adsorbierte Stoffmenge  $N$  wird über die Monolagenkapazität  $N_m$  und deren Bedeckungsgrad ausgedrückt. Dabei ist die Adsorption in den höheren Schichten jeweils als eine Folge der darunter liegenden Schicht mit  $c_{i+1} = c_i = b$  für  $i > 1$  und  $c = a_i p/d_i$  zu betrachten.

$$N = N_m \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i = N_m c_1 \theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} i b^{i-1} = N_m c_1 \theta_0 (1 - b)^{-2} \quad (2.87)$$

Die BET-Isotherme können mit der Normierungsbedingung  $\sum_{i=0}^{\infty} \theta_i = 1$  an der Oberfläche wiederum aus den Konstanten bestimmt werden.

$$\theta_0 = \frac{1 - b}{1 - b + c_1} \quad (2.88)$$

Das BET-Modell ist jedoch hinsichtlich der geringen Porengrößen in mikroporösen Materialien durch eine endliche Anzahl der Molekülschichten eingeschränkt und damit für die Gasadsorption in MOFs anwendbar.

## Massenabschätzung von Adsorbaten in MOFs nach Sauerbrey

Aus der Sauerbrey-Gleichung 2.58 folgt eine Massenabschätzung von adsorbier-ten Gasmolekülen in einer Monolage von beispielsweise MFU-4 mit der Annahme einer Fläche  $A$  von  $1 \text{ mm}^2$  im aktiven Bereich des Sensors. Die Kantenlänge  $a_4$  der einzelnen Kristalle beträgt rund  $200 \text{ nm}$ . Hier wird die Massenänderung  $\Delta m$  durch die Phasenverschiebung bedingte Frequenzänderung  $\Delta f$  von  $10 \text{ kHz}$  für die maximale Beladung mit  $\text{CO}_2$ -Molekülen bei der Resonanzfrequenz  $f_3 = 176,1 \text{ MHz}$  berechnet. Das Sensor-Substrat ist Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) mit der Dichte  $\rho_s = 4,64 \text{ g cm}^{-3}$  und dem Schermodul (Schubmodul)  $\mu_s = 68 \text{ GPa} = 68 \cdot 10^{10} \text{ g cm}^{-1} \text{ s}^{-2}$ . Mit diesen Konstanten ergibt sich durch die Adsorption von  $\text{CO}_2$  eine Massenänderung von  $\Delta m = 2,864 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ , was mit der Annäherung eines idealen Gases und der molaren Masse  $M_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g mol}^{-1}$  für  $\text{CO}_2$  rund  $3,92 \cdot 10^{13}$  adsorbierten Molekülen entspricht.

Tabelle 2.3.: Maximale Volumenverhältnisse vom Adsorpt im freien Volumen der Einheitszellen von MFU-4 ( $V_4 = 10\,114,8 \text{ \AA}^3$ ) und MFU-4l ( $V_{4l} = 29\,955,4 \text{ \AA}^3$ ) durch kristallographische Berechnung (PLATON). Unter realen Bedingungen kann Ar und  $\text{CH}_4$  die Porenapertura von MFU-4 nicht überwinden.

| Gas           | kinetischer Gas-Durchmesser ( $\text{\AA}$ ) | MFU-4                      |             | MFU-4l                     |             |
|---------------|--|----------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
|               |  | Adsorpt ( $\text{\AA}^3$ ) | Adsorpt (%) | Adsorpt ( $\text{\AA}^3$ ) | Adsorpt (%) |
| Ar            | 3,40   | 5180,0                     | 51,2        | 23 299,9                   | 77,8        |
| He            | 2,60   | 5417,8                     | 53,6        | 23 521,0                   | 78,5        |
| $\text{N}_2$  | 3,64   | 5148,7                     | 50,9        | 23 144,1                   | 77,3        |
| $\text{H}_2$  | 2,89   | 5221,9                     | 51,6        | 23 338,9                   | 77,9        |
| $\text{CO}_2$ | 3,30   | 5300,1                     | 52,4        | 23 184,0                   | 77,4        |
| $\text{CH}_4$ | 3,80   | 4972,1                     | 49,2        | 23 271,3                   | 77,7        |

Da das experimentelle System jedoch lediglich Massenänderungen detektiert und die CO<sub>2</sub>-Moleküle zuvor das Trägergas Helium aus den MOFs verdrängt haben, ist mit einer angenommenen Proportionalität des Massen-Volumen-Verhältnisses aus Tabelle 2.3 die Masse der desorbierten He-Atome ( $\Delta m_{\text{He}} \cong 0,266 \cdot 10^{-9} \text{ g}$ ) mit  $M_{\text{He}} = 4 \text{ g mol}^{-1}$  auf die Masse der adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle zu addieren. Demnach ergibt sich ein Massenanteil von CO<sub>2</sub> mit  $\Delta m_{\text{CO}_2} \cong 3,130 \cdot 10^{-9} \text{ g}$  in MFU-4.

Unter idealen Bedingungen, wie sie in den Simulationen zur Gasadsorption in Kapitel 6.2 vorliegen, können 350 CO<sub>2</sub>-Moleküle in einem MFU-4-Kristall, bestehend aus vier Einheitszellen ( $a = b = 43,14 \text{ \AA}$ ,  $c = 21,57 \text{ \AA}$ ) mit einem Volumen von  $V_{\text{S}} = 40,143 \text{ nm}^3$ , und an dessen externer Oberfläche adsorbieren. Die sensitive Einheit des experimentellen Sensors fasst ein Volumen von  $V_{\text{E}} \cong 200 \cdot 10^{12} \text{ nm}^3$ , wobei sich dieser Wert unter realen Bedingungen aufgrund einer inhomogenen und lückenhaften Oberflächenbedeckung mit variierenden Kristallgrößen um einen Faktor von rund 4 reduziert. Somit befinden sich mit dem experimentellen Volumen  $V_{\text{E}} \cong 50 \cdot 10^{12} \text{ nm}^3$  unter Berücksichtigung der ausgleichenden Heliummasse tatsächlich  $4,28 \cdot 10^{13}$  CO<sub>2</sub>-Moleküle in der MFU-4-Schicht.

Diese sehr allgemeine Abschätzung der adsorbierten Massen dient der Beurteilung von Unterschieden zwischen dem Simulationsmodell und dem Experiment durch einen Vergleich der jeweiligen Relation aus Adsorpt-Massen zu Adsorbens-Volumen. Hieraus liegt die Adsorption in der Simulation um eine Größenordnung höher als im experimentellen Sensor. Mit dem wesentlich höheren Anteil der externen Oberfläche (Außenflächen des Kristalls) im Verhältnis zur internen Oberfläche verfügt der simulierte Kristall jedoch über ein höheres Oberflächen-Volumen-Verhältnis, verglichen mit den deutlich größeren Kristallen auf einem Sensor. Mit dementsprechend begründeten Abweichungen zeigen die beiden Modelle insofern eine näherungsweise analoge Adsorption.

### 3. MOF Separation

Eine fundamentale Eigenschaft eines Sensors ist das eindeutig definierte Ansprechen auf bestimmte Zustände. Poröse Materialien wie MOFs adsorbieren Gase und lagern diese im freien Porenvolumen sowie an den enorm großen inneren Oberflächen der Poren an. Dabei können verschiedene Typen von MOFs mit deren unterschiedlichen Eigenschaften zur Erkennung oder gar Trennung von Gasen und Flüssigkeiten dienen. Werden MOFs als aktive sensitive Einheit in der Sensorik verwendet, ist die Selektivität eines Sensors abhängig von den Eigenschaften des entsprechenden MOFs. Da voneinander verschiedene MOF-Kristalle unterschiedlich selektiv auf eine Teilchenadsorption reagieren, folgt die Sensorselektivität unmittelbar aus der Reinheit der verwendeten Kristallordnung. Allerdings ergeben einige phasenreine Feststoffsynthesen von MOFs dennoch Phasengemische des Endprodukts (vgl. Abbildung 3.13). Um phasenreine MOFs als sensitive Einheit nutzen zu können, muss ein Weg zur Trennung des Phasengemischs gefunden werden. Der Trennungsvorgang solcher Kristalle ist hierbei neben einer möglichst hohen Ausbeute hauptsächlich auf die absoluten Phasenreinheiten fokussiert.

Als Beispiel einer solchen Synthese mit unterschiedlichen Phasen dienen MFU-1 ( $[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{O}(\text{bdpb})_3]$ ) [74] und MFU-2 ( $[\text{Co}_4^{\text{II}}\text{O}(3,5\text{-dmpz})_6]$ ) [75], welche sich auf die Produktfamilie des wohl bekannten MOF-5 ( $[\text{Zn}_4^{\text{II}}\text{O}(\text{bdc})_3]$ ) [76] beziehen. Die nachfolgenden Ansätze beschreiben verschiedene Methoden, um diese Kristalle (vgl. Abbildung 3.4) in Mikroströmungen zu separieren. Diese Methoden wurden im Rahmen eines Stipendiums der Bayerischen Forschungstiftung in Kooperation mit der University of California in Santa Barbara (UCSB) entwickelt und sind in den Abschnitten 3.2 und 3.3 beschrieben. Abgesehen davon wird mit dem letzten Abschnitt ein neuartiges Trennverfahren für Enantiomere in der Mikrofluidik implementiert.

### 3.1. Mikroströmungen in der SAW-Fluidik

Ein bewegtes Fluid wird allgemein mit der Hydrodynamik beschrieben. Hier werden Mikroströmungen durch akustische Oberflächenwellen erzeugt. Für maximale Strömungsleistungen in den mikrofluidischen Kanälen koppelt die SAW mit der Resonanzfrequenz direkt oder mit einem Übergang von Luft in das Fluid ein.

#### SAW induzierte Strömungen

Befindet sich in der Laufstrecke einer SAW eine Flüssigkeit auf der Verzögerungsleitung, so bewirkt die Wechselwirkung zwischen der Auslenkung der Substratoberfläche und dieser Flüssigkeit eine periodische Druckschwankung. Dadurch werden Strömungen in dem flüssigen Medium erzeugt. Wird die SAW nach dem Huygens'schen Prinzip in einzelnen Elementarwellen betrachtet, so regt jeder einzelne Punkt der Welle im Schallpfad eine weitere Welle an. Mit der kugelförmigen Ausbreitung von Elementarwellen folgt aus deren Überlagerung eine neue Ausgangslage der ebenen Wellenfront. Diese koppelt hinsichtlich der Relation von Schallgeschwindigkeiten im Substrat  $v_{SAW}$  und im Fluid  $v_{Fluid}$  unter dem Rayleigh-Winkel  $\Theta_R$  (Abstrahlwinkel zur Oberflächennormalen) in ein Fluid.

$$\Theta_R = \arcsin\left(\frac{v_{Fluid}}{v_{SAW}}\right) \quad (3.1)$$

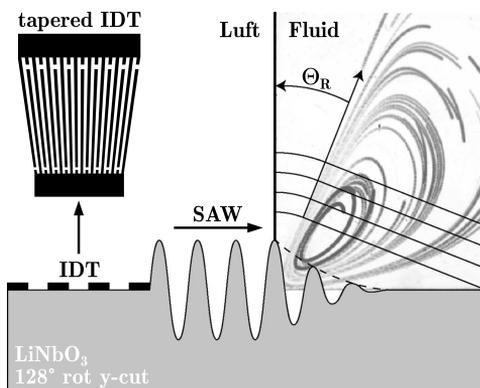


Abbildung 3.1.: Akustisches Strömungsfeld mit Stromlinien im Fluid durch die unter  $\Theta_R$  einkoppelnden Schallwellen. Bild [77].

Im Falle eines Mikrokanals entsteht an dessen Kanalkante, wie in Abbildung 3.1 dargestellt, ein akustisches Strömungsfeld in einer dazu senkrecht verlaufenden laminaren Strömung. Für eine direkte Positionierung des Schallwandlers (IDT) im Fluid ordnet sich das Strömungsfeld in beiden Ausbreitungsrichtungen der SAW entsprechend an. Für einkoppelnde akustischen Oberflächenwellen in Fluide gilt jeweils eine näherungsweise exponentielle Dämpfung der SAW-Amplitude.

Zur Veranschaulichung der Dämpfung ist das reale Verhältnis von Amplitude zur Wellenlänge in Abbildung 3.1 vergrößert dargestellt. Für beispielsweise Wasser als häufig verwendetes Fluid in Mikrokanälen ergibt sich mit den Schallgeschwindigkeiten  $v_{\text{SAW}} = 3980 \text{ m s}^{-1}$  in  $128^\circ$  rot y-cut  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat und  $v_{\text{H}_2\text{O}} = 1484 \text{ m s}^{-1}$  in Wasser ein Abstrahlwinkel von  $\Theta_{\text{R}}(\text{H}_2\text{O}) = 21,9^\circ$ .

## Strömungskräfte in Fluiden

Die weiterführenden Herleitungen der hydrodynamischen Strömungstheorie basieren auf der grundlegenden Kontinuitätsgleichung 3.2 mit einem konstanten Massenstrom für die Massendichte  $\rho$  und den Geschwindigkeitsvektor  $\vec{v}$  pro Fläche.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (3.2)$$

Die Navier-Stokes-Gleichung beschreibt die Strömungen von Newton'schen Fluiden oder Gasen in dynamischen Systemen [78] mit der Impulserhaltung. Die einzelnen Terme der allgemeinen Form beschreiben die Strömungsimpulse sowie Trägheit in der Mitte von Gleichung 3.3 im Verhältnis zu dem Druck, der Viskosität, der Zähigkeit und den extern einwirkenden Kräften auf der rechten Seite.

$$\rho \dot{\vec{v}} = \rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \left( \xi + \frac{1}{3} \eta \right) \nabla(\nabla \cdot \vec{v}) + \vec{f} \quad (3.3)$$

Gleichung 3.3 umfasst somit die Dichte  $\rho$ , die Strömungsgeschwindigkeit eines Teilchens  $\vec{v}$ , den Druck  $p$ , die dynamische Viskosität  $\eta$ , den Zähigkeitskoeffizienten  $\xi = \lambda + \frac{2}{3} \eta$  mit der Lamé-Konstanten  $\lambda$  sowie die Volumenkraft  $\vec{f}$ .

In hinreichender Näherung gilt zur Beschreibung der Bewegungsgleichung von Gasströmungen die Euler-Gleichung 3.4 für sehr geringe Viskositäten. Demnach können die Reibungseffekte hier durch eine hohe Reynolds-Zahl vernachlässigt und die ortsbezogene Geschwindigkeitsänderung bewegter Gase mit dem umgebenden Druck  $p$  quantifiziert werden.

$$\rho \dot{\vec{v}} = \rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p \quad (3.4)$$

Zur Beschreibung bewegter Flüssigkeiten wird die Gleichung 3.4 um den viskosen Term erweitert. Infolgedessen sowie unter Berücksichtigung der Newton'schen Axiome für den Impulssatz lassen sich die Navier-Stokes-Gleichungen herleiten und für die hier relevanten mikrofluidischen Strömungen speziell auf inkompres-

sible Fluide beschränken. Zudem ist die Divergenzfreiheit des Geschwindigkeitsfeldes  $\nabla \cdot \vec{v} = 0$  mit einer konstanten Dichte des entsprechenden Fluids entlang der Teilchenbahnen erfüllt [79].

$$\rho \dot{v} = \rho \left( \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \nabla) \vec{v} \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{f} \quad (3.5)$$

Aus Gleichung 3.5 und der Divergenzfreiheit  $\nabla \cdot \vec{v} = 0$  folgt somit ein partielles Differentialgleichungssystem für Druck und Geschwindigkeit in örtlicher und zeitlicher Beziehung, welches für inkompressible Strömungen uneingeschränkt gültig ist. Für bewegte Massen in Fluiden kann die Impulsdichte  $\vec{m} = \rho \vec{v}$  entsprechend auf Gleichung 3.3 beziehungsweise 3.5 angewandt werden.

## Akustischer Druck in Strömungen

Der auf die Volumenelemente wirkende Druck  $p$  lässt sich am Aufenthaltsort  $i$  mit der dort herrschenden Dichte  $\rho_i$  und Schallgeschwindigkeit  $v_i$  über die allgemeine ortsabhängige Bewegungsgleichung bestimmen.

$$\nabla \cdot \left( \frac{1}{\rho_i} \nabla p \right) - \frac{1}{\rho_i v_i^2} \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = 0 \quad (3.6)$$

Auf der Übergangsfläche zwischen Substrat und Fluid ist der Druckgradient  $\nabla p$  für inkompressible Fluide mit der Dichte  $\rho_{\text{Fluid}}$  direkt durch die in das Fluid eingekoppelte SAW mit dem Richtungsvektor  $\vec{n}$  bedingt, wobei zum Zeitpunkt  $t = 0$  eine sprunghafte Schwellenwertfunktion  $S$  angenommen wird. Mit der Energieerhaltung fällt die Amplitude  $A_0$  der SAW bei der Einkoppelung (Energieabgabe) in das Fluid durch die Dämpfungskonstante  $\kappa$  exponentiell ab.

$$\vec{n} \cdot \nabla p = \rho_{\text{Fluid}} \omega^2 \cdot S(v_{\text{SAW}} t - y) \cdot A_0 \sin(ky - \omega t) \cdot e^{-\frac{y}{\kappa}} \quad (3.7)$$

An der Grenzfläche des Fluids zur Luft gilt nach dem in Abbildung 3.1 dargestellten Simulationsmodell aus [41] für den Strömungsdruck weiterhin Kontinuität.

$$\vec{n} \cdot \left( \frac{1}{\rho_i} \nabla p_i - \frac{1}{\rho_j} \nabla p_j \right) = 0 \quad (3.8)$$

In einer durch die SAW angeregte Strömung überträgt sich der akustische Druck in den Volumenelementen mit einer wirkenden Kraft auch auf Festkörper, welche sich in dem Fluid befinden.

## Laminare Wirbelströmungen

In diesem Abschnitt wird die Wirkung einer laminaren Wirbelströmung auf die Bewegung eines zweidimensionalen Moleküls in einem nicht komprimierbaren zweidimensionalen Fluid beschrieben. Dazu werden zunächst drei starr verbundene Atome an den Positionen  $x_i$  mit  $i = 1, 2, 3$  betrachtet. Diese Annahme mit Herleitung der Strömungsfunktion folgt aus den theoretischen Perspektiven von M. Kostur et al. [80], welche in diesem Abschnitt zusammengefasst sind. Die Theorie veranschaulicht die Separation an Molekülen, die sich nur durch ihre Chiralität unterscheiden (Enantiomere). Für dieses Modell unterscheiden sich die Enantiomere in der Abfolge deren Atomdurchmesser (vgl. Abbildung 3.2 (a)). Ausgehend von der Proportionalität einer fluidischen Strömung mit der Geschwindigkeit  $\vec{v}(\vec{x}_i)$  bezüglich einer relativen Geschwindigkeit des Teilchens  $\dot{\vec{x}}_i(t)$  im Fluid, lässt sich mit dem Reibungskoeffizient  $\gamma_i$  die wirkende Kraft  $\vec{F}_i^{\text{fl}}$  auf das Teilchen  $i$  bestimmen.

$$\vec{F}_i^{\text{fl}} = \gamma_i(\vec{v}(\vec{x}_i) - \dot{\vec{x}}_i) \quad (3.9)$$

Aus dem Kräftegleichgewicht der Reibung einzelner Teilchen  $\vec{F}_{i,j}$  folgt die Teilchenbewegung, welche um die Strömungskraft des Fluids  $\vec{F}_i^{\text{fl}}$  aus Gleichung 3.9 sowie um den thermischen Rausch-Term für die Temperatur  $T$  im Fluid mit den stochastischen Kräften als Gauß'sches weißes Rauschen  $\vec{\xi}_i(t)$  erweitert ist. Dabei bleiben die hydrodynamischen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Atomen und die geringe Trägheit unberücksichtigt.

$$\gamma_i(\vec{v}(\vec{x}_i) - \dot{\vec{x}}_i) + \sum_{j \neq i} \vec{F}_{i,j} + \vec{\xi}_i(t) = 0 \quad (3.10)$$

Die skalare periodische Strömungsfunktion  $\vec{\Psi}(x, y)$  verweist mit den dimensionslosen Konstanten  $L_0 = 1$  und  $V_0 = \sqrt{15}$  auf das Geschwindigkeitsfeld von inkompressiblen zweidimensionalen Fluiden.

$$\vec{\Psi}(x, y) = \frac{V_0 L_0 \sin\left(\frac{\pi x}{L_0}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L_0}\right)}{\left(2 - \cos\left(\frac{\pi x}{L_0}\right)\right) \left(3 - 2 \cos\left(\frac{\pi y}{L_0}\right)\right)} \quad (3.11)$$

Mit der divergenzfreien Lösung der Stokes-Gleichung für Fluide folgt das Geschwindigkeitsfeld mit  $v_x(\vec{x}) = \frac{\partial \vec{\Psi}(\vec{x})}{\partial y}$  und  $v_y(\vec{x}) = \frac{\partial \vec{\Psi}(\vec{x})}{\partial x}$  aus der Strömungsfunktion 3.11. Die Eigenschaften eines experimentellen Strömungsmusters sind in Abbildung 3.2 (b) innerhalb einer Elementarzelle entsprechend reproduziert.

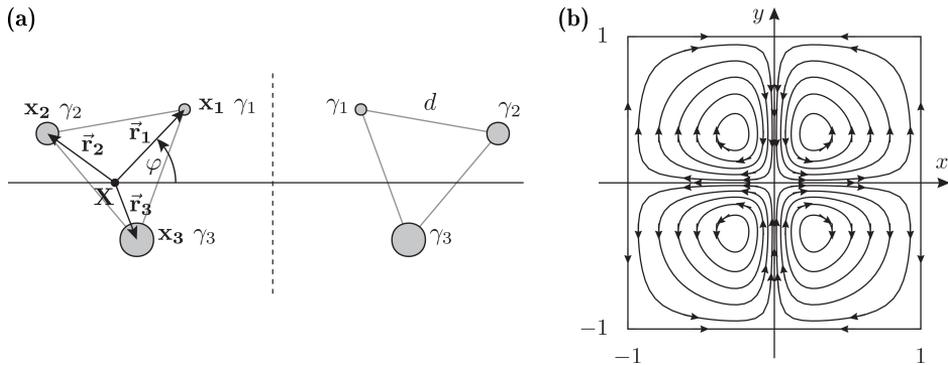


Abbildung 3.2.: (a) 2D-Chirale Moleküle, konstruiert aus drei Atomen mit unterschiedlichen Reibungskoeffizienten  $\gamma_i$  an den Positionen  $\vec{x}_i = \vec{X} + \vec{r}_i(\phi)$  des gleichseitigen Dreiecks mit dem Abstand  $d$ . (b) 2D-Strömungsfeld von Gleichung 3.11 in einer Elementarzelle mit entgegengesetzter Zirkulation der direkt benachbarten Quadranten. Bild [80].

Eine Simulation des Strömungsfelds zur Separation von Enantiomeren zeigt Abbildung 3.3 mit der Wahrscheinlichkeitsdichte für eines der beiden Enantiomere. Für die beiden Enantiomere ergeben sich mit den richtungsabhängigen Strömungslinien in den jeweiligen Quadranten unterschiedliche Attraktoren mit schwacher Wirkung über die Wirbelgrenzen hinaus. Demnach wirken auch anziehende Kräfte von zirkulierenden Strömungen auf die entsprechend chiralen Moleküle im benachbarten Quadranten. Der Separationsfaktor für dieses System ist eine zeitabhängige Funktion der Diffusionszeit in Relation zu der des gerichteten Molekültransports in der laminaren Wirbelströmung. Durch einen IDT im Zentrum der Elementarzelle findet dieses Separationsprinzip mit SAW getriebenen Mikroströmungen eine experimentelle Anwendung.

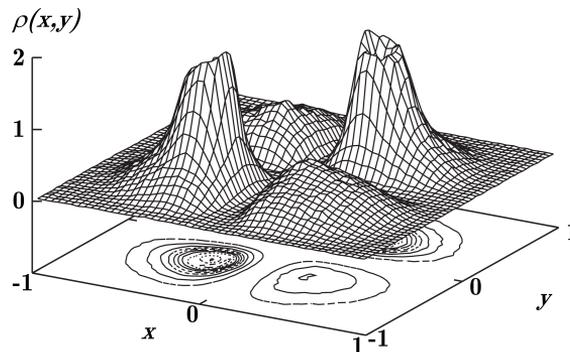


Abbildung 3.3.: Simulierte Wahrscheinlichkeitsdichte mit asymmetrischer Verteilung für (+)Enantiomere im definierten Strömungsfeld aus Abbildung 3.2 (b). Aus  $x \rightarrow -x$  resultiert die Verteilungsdichte der (-)Enantiomere mit einer um  $90^\circ$  rotierten Anordnung der Elementarzelle. Bild [80].

## 3.2. Separation von MFU-1 und MFU-2 mit SAW gesteuerten Mikrokanälen

Sobald die Kristalle in Mikrokanälen (vgl. Abbildung 3.5) transportiert werden, kommen diese unmittelbar in Kontakt mit Fluiden. Als flüssiges Medium der laminaren Strömung in Mikrokanälen wird standardmäßig Wasser verwendet. Da die Kristalle vom Typ MOF-5 hinsichtlich der Hydrolysestabilität eingeschränkt sind, wird die Gerüststruktur beim unmittelbaren Kontakt mit Wasser erwartungsgemäß zersetzt. Jedoch können in einem solchen Fall alternative Flüssigkeiten wie z.B. Alkohole zum Einsatz kommen, um die Metall-Organischen Gerüste zu erhalten. Weiterhin sollen die Kristalle für einen mikrofluidischen Sortiervorgang in der Lösung schweben. Dazu muss die Lösungsdichte in etwa der Kristalldichte entsprechen, was durch Anpassen einer Mischlösung erreicht wird.

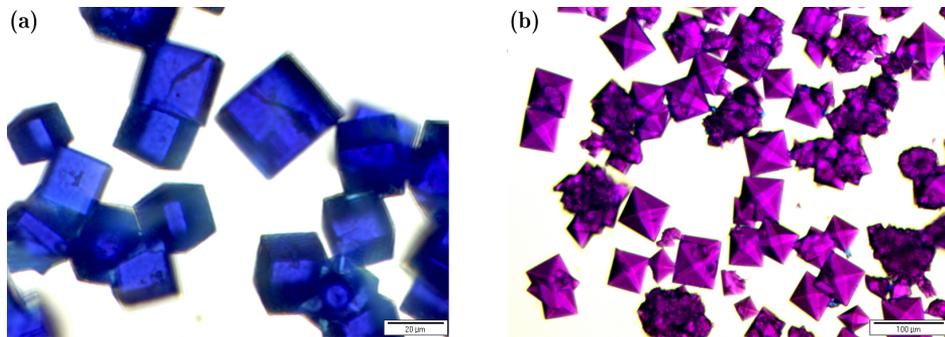


Abbildung 3.4.: (a) blaue, kubische MFU-1 [74] und (b) violette, pseudo-oktaedrische MFU-2 [75] Kristalle nach solvothermaler Synthese. Bei dieser Synthese sind Kristallgrößen im Bereich von 5 - 50 µm Kantenlänge zu erwarten.

Die MFU-1 und MFU-2 Kristalle werden in einer Lösung von Ethanol (70 %  $C_2H_5OH$ ) und Wasser (30 %  $H_2O$ ) sortiert. Die mittlere Dichte  $\rho_m$  der Mischung aus Wasser ( $\rho_{H_2O} = 0,998 \text{ g cm}^{-3}$ ) [81, S. 146] und Ethanol ( $\rho_{C_2H_5OH} = 0,789 \text{ g cm}^{-3}$ ) [81, S. 416] bei Raumtemperatur  $T_R = 20^\circ\text{C}$  und Normaldruck  $p_N = 1013,25 \text{ hPa}$  wird mit folgender Gleichung berechnet [81, S. 145]:

$$\rho_m = \frac{1}{V} \sum_i m_i = \frac{\sum_i \rho_i V_i}{V} \quad (3.12)$$

Aus dem zuvor erwähnten Volumenverhältnis ergibt sich aus Gleichung 3.13 eine Dichte der Lösung von  $\rho_m = 0,852 \text{ g cm}^{-3}$ , wobei die Grenzflächeneffekte [81, S. 202] der beiden Flüssigkeiten vernachlässigt werden können.

Durch die enorm großen Porenvolumina der MOFs (MFU-1:  $V_{P-1} = 0,56 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , MFU-2:  $V_{P-2} = 0,53 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  [75, S. 8691]) beträgt die Dichte von MFU-1  $\rho_{\text{MFU-1}} = 0,441 \text{ g cm}^{-3}$  und MFU-2  $\rho_{\text{MFU-2}} = 0,866 \text{ g cm}^{-3}$  [75, S. 8673]. Die Dichte von MFU-1 ist somit deutlich geringer als die des Lösemittels, wobei die Dichte von MFU-2 ähnlich zur Lösemitteldichte ist. Allerdings haben MOFs die Eigenschaft, das umgebende Lösungsmittel zu absorbieren. Somit wird die Gesamtdichte  $\rho_{\text{gesamt}}$  der Kristalle mit eingeschlossenem Lösungsmittel erhöht, was dazu führt, dass  $\rho_{\text{gesamt}} > \rho_{\text{m}}$  ist.

Zur Separation von MOFs in Mikrokanälen soll das Dichteverhältnis der Kristalle zur Lösung so angepasst werden, dass diese in der Lösung schweben. Ohne eine solche Anpassung gelangen die Kristalle entweder an die Oberfläche der Lösung oder setzen sich am Boden des Becherglases ab. Die Gesamtdichte ändert sich je nach Eigenschaft der Kristalle in Abhängigkeit ihrer Porengröße und -öffnung sowie ihrer eigenen Dichte zur Lösungsdichte. Zur Präparation der Sortierlösung werden die MOFs zunächst in Ethanol gelöst und durch ein  $20 \mu\text{m}$  Sieb [82] filtriert. Alle größeren Kristalle werden dadurch ausgesondert, um ein Verstopfen des  $50 \mu\text{m}$  Mikrokanals zu verhindern. Durch die mit Ethanol gesättigten Poren nehmen die Dichten von MFU-1 und MFU-2 im Verhältnis zur reinen Ethanollösung zunächst zu. Das im Anschluss hinzugegebene Wasser reduziert das Dichteverhältnis der Ethanol gesättigten MOFs zur Mischlösung auf ein beinahe äquivalentes Niveau. Schließlich wird das Dichteverhältnis durch Tröpfchen von OptiPrep [83] zur Lösung präzise angepasst. Hierbei handelt es sich um ein Dichtegradientenmedium mit der Dichte von  $\rho_{\text{op}} = 1,320 \text{ g cm}^{-3}$ , welches wesentlich bei der Isolierung von Blutzellen angewendet wird.

Das Funktionsprinzip eines fluidischen Mikrokanals zum Sortieren von Partikeln ist bereits im Detail publiziert [84]. Der SAW-Chip besteht aus einem Lithiumniobat Substrat auf dem ein abgechrägter Inter-Digital-Transducer (*tapered* IDT, Abbildung 3.1) durch physikalische Gasphasenabscheidung von Gold aufgedampft wird. Zum Schutz des IDTs wird dieser mit Siliziumoxid beschichtet. Ein Sauerstoffplasma auf den Oberflächen des aus Polydimethylsiloxan (PDMS) gegossenen Mikrokanals sowie dem Substrat sorgt nach dem Zusammenfügen beider Komponenten für eine starke Bindung. Maßgebend für eine laminare Strömung ist die Durchflussrate, wobei zu hohe Geschwindigkeiten ab einer Reynolds-Zahl  $Z_{\text{R}}$  von über 2320 zu turbulenten Strömungen führen. Für die maximale Durchflussrate  $R_{\text{fluss}}$  von  $1 \text{ ml min}^{-1}$  liegt die Reynolds-Zahl für dieses Experiment bei  $Z_{\text{R}} = 187$ . Abbildung 3.5 zeigt zwei seitlich zuströmende Kanaleinlässe mit denen der Mittelstrom ortsabhängig so eingestellt wird, dass alle darin enthaltenen Kristalle zunächst in den oberen Kanalauslass fließen. Koppelt eine Oberflächenwelle in den Kanal ein, so wird mit deren wirkenden Kraft die laminare Mittelströmung

im Mikrokanal zum unteren Kanalauslass verschoben. MOFs, welche zu diesem Zeitpunkt den IDT passieren, werden in den unteren Kanal geleitet. Das abgechrägte Design der IDTs erlaubt eine ortsbezogene Anregung der SAW. Hierbei werden die Oberflächenwellen je nach dem entsprechenden Fingerabstand (Wellenlänge) mit verschiedenen Frequenzen erzeugt. Diese Oberflächenwellen werden durch den Signalimpuls einer Photodiode auf einen detektierten Kristall am Ort (f) zeitlich verzögert angeregt. Die Zeitverzögerung entspricht dabei der Laufstrecke eines Kristalls vom Ort (f) nach (i) in Abbildung 3.5.

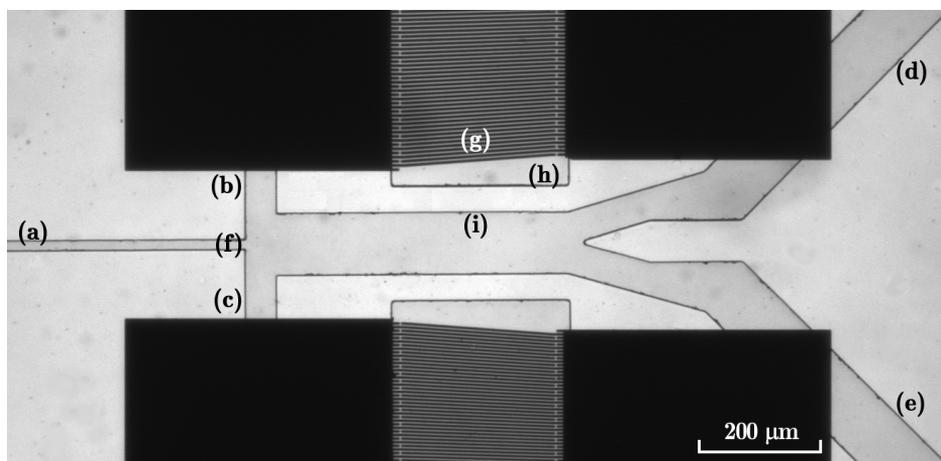


Abbildung 3.5.: Struktur eines fluidischen Mikrokanals zur Trennung von Partikeln, gegossen aus PDMS in ein lithographisch hergestelltes Negativ auf einem Silizium Wafer. (a) Einlass der Mittelströmung mit den zu sortierenden Kristallen, (b) und (c) Einlass der beiden seitlichen Strömungen zur Regulierung der laminaren Mittelströmung in einen bestimmten Auslass (d) oder (e), (f) Detektionsbereich der Kristalle durch ein Mikroskop-Objektiv, (g) Schräger IDT zur Erzeugung der SAW, (h) PDMS Ausschnitt zur ungedämpften Ausbreitung der SAW auf dem  $\text{LiNbO}_3$  Substrat, (i) Einkopplung der SAW in den Mikrokanal.

Abbildung 3.6 veranschaulicht die absorbierte SAW in einer Flüssigkeit. Diese generiert eine sich in der Flüssigkeit longitudinal ausbreitende Schallwelle durch Druckunterschiede. Gleichzeitig wird die fortlaufende SAW auf der Substratoberfläche für positive  $x$  Werte durch die Flüssigkeit exponentiell gedämpft. Wie bereits in der Veröffentlichung von A. Wixforth 2003 [85] beschrieben, errechnet sich der Beugungswinkel  $\Theta_R$ , unter dem die longitudinale Schallwelle verläuft, aus den unterschiedlichen Schallgeschwindigkeiten im Substrat  $v_s$  und in der Flüssigkeit  $v_f$  mit folgender Gleichung:

$$\Theta_R = \arcsin\left(\frac{v_s}{v_f}\right) \quad (3.13)$$



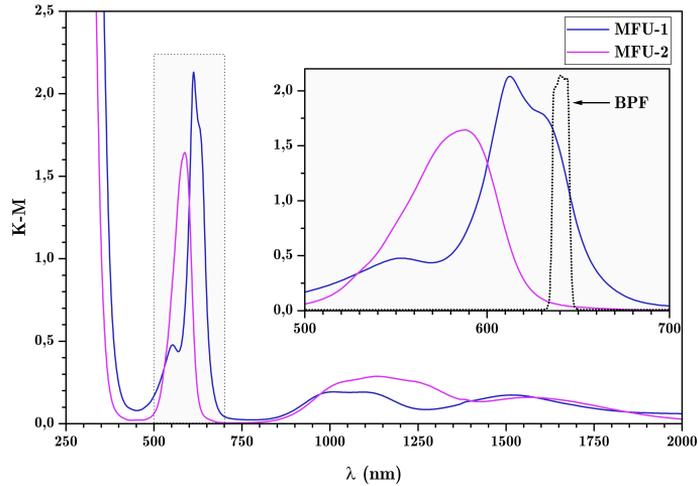


Abbildung 3.7.: Die UV/VIS-Spektroskopie zeigt das Elektronenabsorptionsspektrum von MFU-1 (blau) und MFU-2 (violett) für die elektromagnetischen Wellen des ultravioletten (UV), sichtbaren (VIS) und nahinfraroten Lichts. In dem Wellenlängenbereich von 250 nm bis 2000 nm liegt eine Abweichung des Spektrums von MFU-1 zu MFU-2 hauptsächlich bei der Wellenlänge von 635 nm vor. Der Bandpassfilter (BPF) zeigt die Unterschiede von MFU-1 und MFU-2 im Spektrum bei  $\lambda = 640$  nm.

naren Mittelstrom zum oberen Kanalauslass transportiert (Abbildung 3.8). Die Durchflussrate wird mit Havard-Spritzen-Pumpen (PHD 4400 Hpsi) gesteuert. Dabei regulieren die beiden seitlichen Strömungen den lokalen laminaren Fluss der Mittelströmung und steuern diesen in den oberen Ausgangskanal.

Um das Funktionsprinzip zum Sortieren von MOFs zu veranschaulichen, liegt die typische Durchflussrate im Bereich von  $R_{\text{fluss}} = 1 \mu\text{l min}^{-1}$ . Dies führt zu einer Sortierfrequenz der MOFs von etwa  $f_s = 10$  Hz, je nach Konzentration der Lösung. Hierfür wird ein Sinus Impuls für  $t_p = 30$  ms mit einem Leistungspe-

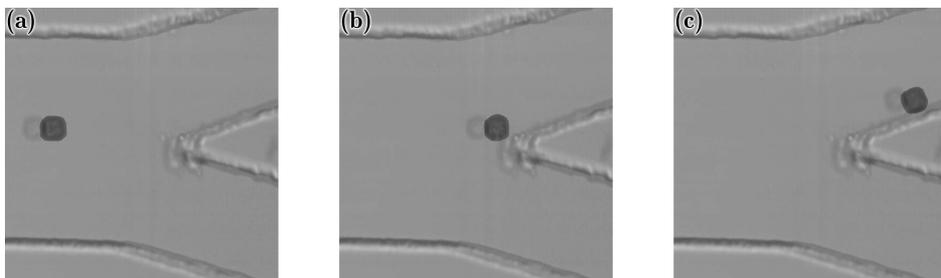


Abbildung 3.8.: SAW ist nicht aktiv: (a) Eingestellte Mittelströmung mit MFU-2, welcher auf die Kanalaufspaltung (b) trifft und in den oberen Ausgangskanal (c) abgelenkt wird.

gel von  $P_{\text{SAW}} = 30$  dBm vom Frequenzgenerator in den IDT induziert. In seiner Resonanzfrequenz regt der IDT eine Oberflächenwelle an, welche abgeschwächt in den PDMS-Kanal einkoppelt. Durch die  $w = 40$   $\mu\text{m}$  breite PDMS-Schicht zwischen IDT und Kanal (Abbildung 3.5, h zu i) wird die SAW um etwa 30 % gedämpft. Dennoch ist der durch den kurzen SAW Impuls entstehenden Druck in der Strömung ausreichend, um den instantan vorbei strömenden MOF in die untere Schicht der laminaren Strömung zu drängen (Abbildung 3.9). Kristalle, welche in dieser seitlichen Strömung gefangen sind, werden in den unteren Kanalausgang sortiert. Ausschnitte des Sortiervorgangs von MFU-1 sind in der Bildfolge (Abbildung 3.10) verdeutlicht dargestellt.

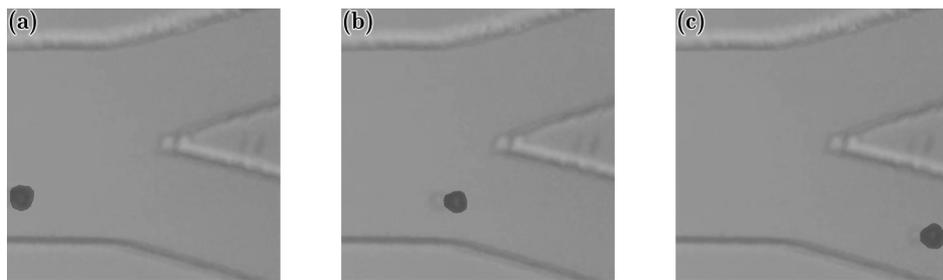


Abbildung 3.9.: SAW ist aktiv: (a) Detektierter MFU-1 Kristall, welcher durch die einkoppelnde SAW in die untere seitliche Strömung (b) abgelenkt wird und in den unteren Ausgangskanal (c) sortiert wird.

Beide Kanalauslässe werden in einem Reservoir aufgefangen, getrocknet und anschließend auf deren Reinheit analysiert. Die Reinheit ist durch das jeweilige Verhältnis der beiden Kristalltypen definiert und beträgt vor dem Trennungsvorgang 50 %. Das Auszählen der Kristalle ergibt eine Reinheit von 56,7 % MFU-2 und 99,2 % MFU-1 im jeweiligen Reservoir.

Dieses Trennverfahren mit Farbfiler kann jedoch nur auf die Erkennung von MFU-1 optimiert werden, da das UV/VIS-Spektrum keine reine Intensität von MFU-2 ohne MFU-1 aufweist. Folglich kann kein zweiter Detektionssektor mit Farbfiler für MFU-2 bestimmt werden, wodurch das Sortieren in Kanälen mit drei Ausgängen und zwei IDTs, welche von jeweils einem Detektor getrennt angesteuert und entgegengesetzt ausgerichtet sind (Abbildung 3.5), hier keine Anwen-



Abbildung 3.10.: Ablenkung eines MFU-1 Kristalls in den unteren Kanalauslass durch eine einkoppelnde SAW.

dung findet. Darüber hinaus werden von der Photodiode hauptsächlich größere Kristalle zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  detektiert, da Signale von kleineren Kristallen für diese Anwendung zu gering sind. Somit wird in diesem ersten Experiment die hohe Reinheit von 99,2 % für MFU-1, nicht aber für MFU-2 erreicht.

Um beide Kristalle mit hoher Reinheit zu separieren, müssen die MOFs mit einer alternativen Methode detektiert werden. Die Phantom Ultrahigh-Speed Kamera mit 500 ns Belichtungszeit und 12 kHz Bildwiederholrate bei voller Auflösung kann dieses Problem zusammen mit einer Software zur Formerkennung lösen. Dies untersucht P. Mage näher in seiner Dissertation an der UCSB. Das Projekt befindet sich derzeit in der Entwicklungsphase und erreicht zum aktuellen Forschungsstand noch keine Anwendung zur MOF-Erkennung.

### 3.3. Separation von MFU-1 und MFU-2 mit Durchflusszytometrie

Der Grundgedanke zur Trennung von unterschiedlichen MOFs bezieht sich auf die Tatsache, dass aus einigen phasenreinen Feststoffsynthesen teilweise Phasengemische erhalten werden. Das hier beschriebene Experiment soll das Separieren mit der „Fluoreszenz-aktivierten-Zell-Sortierung“ (FACS) exemplarisch an MFU-1 und MFU-2 zeigen, wobei dieses Verfahren generell auch für andere MOF-Typen mit ähnlichen Synthesen geeignet ist. MFU-1 und MFU-2 eignen sich zur Demonstration des Separationsprinzips, da diese unter speziellen Prozessparametern getrennt voneinander herzustellen sind. Somit kann den reinen Phasen jeweils ein Referenzsignal für den Sortierer zugeordnet werden, mit denen das Phasengemisch separiert werden kann. Unter Einhaltung der Vorschriften zur Präparation nach M. Tonigold [75] sind reine MFU-2 Kristalle mit der solvothermalen Synthese reproduzierbar herzustellen. Die Synthese von reinem MFU-1 hingegen liefert häufig Produktgemische mit variierenden Anteilen an MFU-1 und MFU-2. Hierzu sind aus 60 Synthesen jeweils 30 mg MFU-1 mit denselben Parametern hergestellt. Davon enthalten lediglich zwei Synthesen eine Reinheit von über 98 % MFU-1, drei weitere bis zu 95 % und alle anderen weniger als 90 % Reinheit. Demzufolge ist auch dieses Herstellungsverfahren von MFU-1 zu kompliziert, als dass eine Separation der MOFs aus einer Standard-Synthese lohnenswert wäre.

Die Separation durch FACS funktioniert nach dem Prinzip unterschiedlicher Streuungsmuster eines an den Kristallen reflektierten Laserstrahls axial und senkrecht zu den detektierten Kristallen. Bereiche in den unterschiedlichen Streuungsmuster

der beiden MOFs, an denen sich die beiden Datensätze nicht oder nur geringfügig überschneiden, werden mit sogenannten Gates markiert (vgl. Abbildung 3.17). Diese Gates legen je nach Überschneiden der Daten die Reinheit beim Separieren fest; umso mehr Datenpunkte im Gate enthalten sind, desto höher ist die Ausbeute. Die FACS selbst sortiert durch Aufladen von Tröpfchen der Trägerflüssigkeit und Ablenken dieser Tröpfchen an Feldplatten in getrennte Behälter, welches die nachfolgenden Abschnitte im Detail beschreiben.

Das bestehende System der „Fluoreszenz-aktivierten-Zell-Sortierung“ wird somit als weitere Option zur Trennung von Metall-Organischen Gerüsten angepasst. Wie der Name bereits verspricht, nutzt dieses Gerät in erster Linie die Fluoreszenzmarkierung von Zellen zu deren Trennung. Stehen allerdings mindestens zwei formverschiedene Partikel für einen Trennungsvorgang zur Verfügung, lassen sich diese auf Grund der speziellen Detektion in separate Bereiche unterteilen.

Ein Merkmal dieser Apparatur ist die hydrodynamische Fokussierung, welche den mit Kristallen angereicherten Flüssigkeitsstrom in feine Tröpfchen unterteilt. Die Tropfen werden aus einer phosphatgepufferten Salzlösung (PBS *Phosphate buffered Saline*) gebildet, da die FACS hauptsächlich in der Biochemie betrieben wird und hierzu eine isotonische Lösung gefordert ist. Die zu sortierenden Kristalle werden in einer Trägerflüssigkeit exakt so hoch konzentriert, dass möglichst viele Tropfen maximal einen Kristall umfassen. Dabei wird die maximale Sortiertrate bei dem System erreicht, indem allenfalls jeder zweite Tropfen einen MOF bei höchster Durchflussrate enthält. Bei der Anwendung von MOFs werden die Tropfen mit einer Tropffrequenz  $f_T$  von 87 kHz betrieben (die sogenannte Grenz- bzw. Schwellrate liegt bei 87000 Tropfen pro Sekunde),

somit ist eine maximale Sortiertrate von 43,5 kHz möglich. Die Beschränkung der Sortiertrate ist abhängig von der Konflikttrate, welche minimal 2 beträgt und sich auf das deutliche Unterscheiden der zu sortierenden Kristalle bezieht. Falls sich in jedem Tropfen ein MOF befindet, genügt die Zeitdauer des elektrischen Felds nicht, um diese Tropfen weit genug abzulenken und somit eindeutig von-



Abbildung 3.11.: Live-Aufnahme der Tröpfchen-Bildung durch den in der Apparatur integrierten Vibrator. Der Laserstrahl wird auf die MOFs in den Tröpfchen justiert.

einander zu trennen. Entsteht ein solcher Konflikt im System, werden die Hochspannungsplatten nicht geladen und sämtliche mit MOFs aneinandergereihten Tropfen in den Ausschussbehälter geleitet (vgl. Abbildung 3.16). Die Formerkennung nutzt zwei Detektoren, welche den auf die Kristalle treffenden Laserstrahl in vorwärts und seitlicher Streuung detektieren. Eine Lichtstreuung des Laserlichts in alle Richtungen kommt zustande, wenn ein Partikel den fokussierten Laserstrahl, wie in Abbildung 3.12 dargestellt passiert. Das axial streuende Licht wird Vorwärtsstreuung (FSC, *forward scatter*) genannt, aus der sich Rückschlüsse auf die Größe (Schatten) der Kristalle ziehen lassen. Im Gegensatz dazu berücksichtigt das seitliche Streuungsbild (SSC, *side scatter*) senkrecht zum Laserstrahl hauptsächlich Reflexionen an der Kristalloberfläche (Rauheit) und lässt Unterschiede in der inneren Komplexität oder Granularität erkennen. Somit stehen FSC und SSC relativ zum physikalischen Grundgerüst der Kristalle und lassen sich zur Formerkennung anwenden.

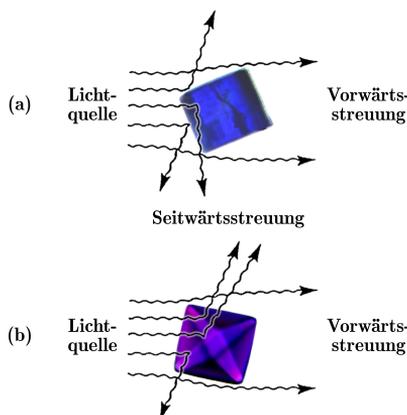


Abbildung 3.12.: Unterschiede des seitlichen Streuungsmusters von MFU-1 (a) und MFU-2 (b), welche durch die komplexe Granularität der Kristalle zustande kommen. Das Streuungsbild in Vorwärtsrichtung gibt maßgeblichen Aufschluss auf die Kristallgrößen und ist in diesem Fall ähnlich.

Diese Eigenschaft der seitlichen Streuung ermöglicht eine markerfreie Unterscheidung von durchaus ähnlichen Partikeln. Demzufolge lassen sich auch MOFs zur Trennungsmethode durch FACS einreihen, insbesondere die kubischen und pseudo-oktaedrischen Typen, welche bei der phasenreinen Feststoffsynthese gleichermaßen als Produkte enthalten sind. Ein weiteres Produkt dieser Synthese ist Cobaltformiat (Abbildung 3.13 (c)), welches nicht als MOF einzuordnen ist und somit nicht im Interesse der Sortierung steht.

Zur FACS-Analyse wird zunächst das jeweilige Streuungsmuster der reinen MOF-Typen, welche wie zu Beginn beschrieben synthetisiert sind, analysiert (Abbil-

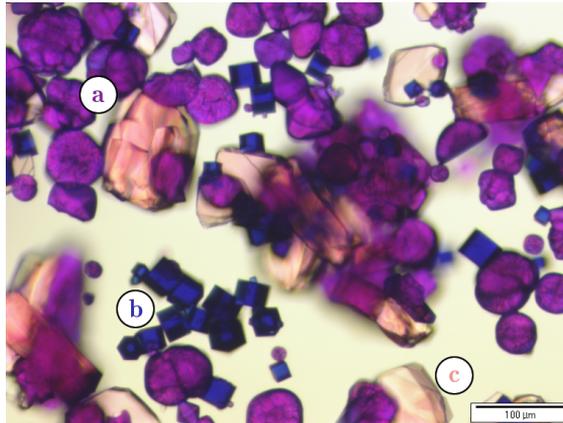


Abbildung 3.13.: Anfallende Produkte der heterogenen katalytischen Oxidationsreaktion zur Synthese von Pyrazolat-basierten Cobalt(II)-haltigen Metall-Organischen Gerüsten: (a) MFU-2, (b) MFU-1 und (c) Cobalt(II)-formiat.

Abbildung 3.14 (a) und (b)). In diesen Streuungsmustern werden die unterschiedlichen Bereiche der seitlichen Streuung von MFU-1 und MFU-2 mit der Benutzersoftware als sogenannten „Gates“ markiert. Ein anschließender Sortiervorgang detektiert Kristalle ausschließlich in den ausgewählten Bereichen und erkennt die MOFs entsprechend den zugehörigen Gates. Mit den unabhängigen Parametern der analysierten reinen Phasen, ist eine getrennte Separation der beiden MOFs aus einer Mischung 3.14 (c) möglich.

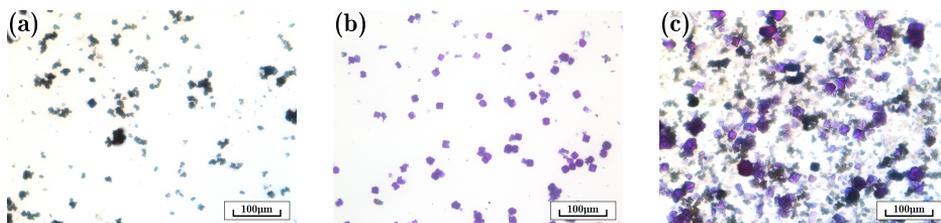


Abbildung 3.14.: Reine Phasen der für die FACS-Analyse zur Verfügung stehenden (a) MFU-1 und (b) MFU-2 Kristalle. Eine Mischung der beiden Phasen (c) wird zum Sortieren nach den jeweiligen MOF-Typen verwendet.

Analysen von Pulsparametern der SSC- und FSC-Detektoren sind relevant für teilweise zusammenhängende oder ineinander verwachsene Kristalle. Die Charakteristik eines detektierten Pulses, wie in Abbildung 3.15 (c) dargestellt, unterteilt sich in drei wesentliche Einheiten - Pulshöhe  $P_h$ , Pulsweite  $P_w$  und die von der Pulskurve eingeschlossene Fläche  $P_a$ . Während die Impulshöhe über den maximal digitalisierten Wert eines Impulses ermittelt wird, berechnet sich die Pulsfläche

aus der Summe aller gemessenen Höhenbereiche über die Zeit des andauernden Signals und die Impulsbreite durch [86, S. 42]:

$$P_w = \frac{P_a}{P_h} \cdot 6400 \quad (3.14)$$

Kristalle, die den fokussierten Laserstrahl durchlaufen, zeigen den typischen Signalpuls aus Abbildung 3.15. Befindet sich in einem Tropfen der Trägerflüssigkeit mehr als ein MOF wird das Maximum des Impulses dementsprechend länger andauern, was auch eine Verschiebung der Impulsweite zur Folge hat.

Anhand der Signale wird eine Obergrenze für die Impulsweite mittels der durch das Sieb begrenzten maximalen Kristallgröße von 20  $\mu\text{m}$  eingestellt. Mit Hilfe

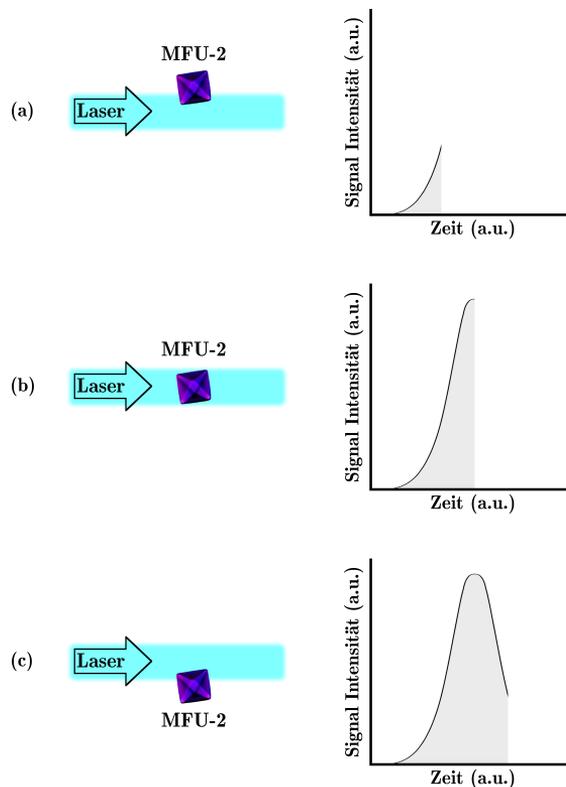


Abbildung 3.15.: Schematische Darstellung zur Erzeugung eines Detektorsignals. Wie im Benutzerhandbuch der FACS Aria II beschrieben [86], beginnt der Puls bei (a) wenn in diesem Beispiel ein MFU-2 Kristall in den Laserstrahl eintritt. Dabei erhalten wir eine geringe Strahlen- und Signalintensität. Im Zustand (b) befindet sich der MOF exakt in der Mitte des Laserstrahls, wobei der Puls sein Maximum erreicht. Dies ist der Messpunkt für die höchste Strahlen- und Signalintensität. (c) Der Puls erlischt, sobald der MOF den Strahl verlässt.

der Pulsauswertung lassen sich somit aneinander haftende Kristalle auch durch Unterschiede der Impulsweiten eines Signals in der horizontalen und vertikalen Ebene für kleinere Kristallgrößen aussortieren.

Selektiert werden die Kristalle aus den verschiedenen Bereichen durch positives bzw. negatives Aufladen der umschließenden Tröpfchen, welche mittels elektrostatischer Sortierung an elektrischen Feldplatten abgelenkt werden. Die Tröpfchen können bei diesem Gerät in bis zu vier voneinander getrennte Behälter abgelenkt werden (Abbildung 3.16).

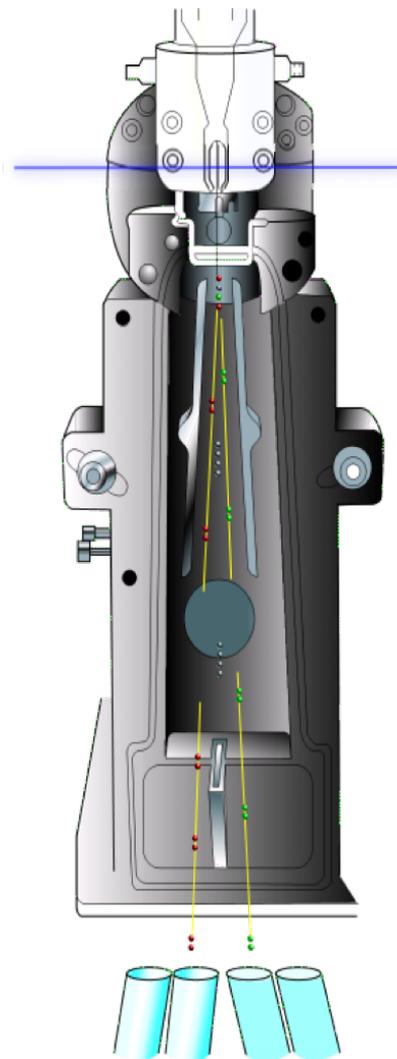


Abbildung 3.16.: Funktionsprinzip der FACS Aria II aus dem Benutzerhandbuch des Herstellers [86] bei dem in Tropfen eingeschlossene Kristalle einen Laserstrahl durchlaufen, von Photodioden detektiert, elektrisch geladen und an Feldplatten in unterschiedliche Behälter abgelenkt werden.

Erste Experimente an der UCSB zur Formerkennung von MFU-1 und MFU-2 mit FACS haben bereits erkennbare Unterschiede in der seitlichen Streuung gezeigt. Diesen Voruntersuchungen zur Folge kann eine Reinheit von etwa 95 % mit einer Ausbeute von rund 30 % für beide Kristalltypen erreicht werden. Dabei gelten die Zahlen unter der Bedingung einer getrennt voneinander stattfindenden Sortierfolge einer bereits reinen Phase der jeweiligen MOFs. Demnach kommt dieses Verhältnis durch ein theoretisches Synchronisieren der einzeln registrierten SSC-Daten für MFU-1 und MFU-2 zustande.

Falls zwei formverschiedene Kristalle voneinander getrennt werden sollen, müssen zunächst die Streuungsmuster der jeweils reinen Kristallphasen analysiert werden. Mit dieser unabhängigen Datenermittlung können nun einzelne Kristalle aus dem Streuungsmuster des Phasengemischs separiert werden. Zur Phasenuntersuchung der Kristalllösung wird wie in Abschnitt 3.2 vorgegangen. Dies bedeutet alle Kristalle sind kleiner als 20  $\mu\text{m}$ , mit Ethanol gesättigt und schweben in einer Lösung aus 70 % Ethanol und 30 % Wasser. Mit einem zunächst eingestellten Sättigungsverhältnis von 100  $\mu\text{g ml}^{-1}$  der MOFs bevor diese einen 20  $\mu\text{m}$  Filter passieren, nimmt die Konzentration je nach Größenverteilung der Kristalle um bis zu 25 % ab. Die Größenbeschränkung auf 20  $\mu\text{m}$  ist erforderlich, um den Sortierkanal der FACS mit einem Durchmesser von 70  $\mu\text{m}$  nicht zu verstopfen. Erste Versuche mit einer Schwellrate (counts per second) von 256  $\text{s}^{-1}$  für MFU-1 und 63  $\text{s}^{-1}$  für MFU-2 haben gezeigt, dass sich die Größenverteilungen von MFU-1 und MFU-2 deutlich unterscheiden, wodurch ein Konzentrationsfaktor von etwa 1 : 4 (MFU-1 zu MFU-2) entsteht. So enthält die reine Phase von MFU-2 mehr Kristalle, dessen Kantenlängen größer sind als 20  $\mu\text{m}$ , als die von MFU-1. Infolgedessen und für höhere Sortierraten wird die Konzentration von MFU-1 auf 200  $\mu\text{g ml}^{-1}$  und MFU-2 sogar auf 800  $\mu\text{g ml}^{-1}$  eingestellt (vor der Filterung). Diese Maßnahme sorgt für annähernd konforme Schwellraten der detektierten Kristalle, welche für den Sortiervorgang der reinen Phasen für MFU-1 bei 538  $\text{s}^{-1}$  und für MFU-2 bei 368  $\text{s}^{-1}$  liegen. Mit den zugehörigen Diagrammen aus Abbildung 3.17 gehen diese Werte aus einer Studie von je  $10^6$  erfassten MOFs der jeweils reinen Phasen von MFU-1 und MFU-2 hervor. Werden die Streuungsdaten aus Abbildung 3.17 (a) und (b) wie in Abbildung 3.17 (c) miteinander kombiniert, so zeigt die Häufigkeitsverteilung für MFU-1 deutlich höhere seitliche Streuungswerte als die von MFU-2 (Abbildung 3.17 (d)). Anhand dieser ermittelten Daten werden die Gates bestimmt, um die beiden MOFs aus deren Mixtur zu sortieren.

Sensorische Anwendungen von MOFs erfordern eine hohe Phasenreinheit, um die sensitiven Eigenschaften der MOFs auf bestimmte Gase präzise zu ermitteln. Für die chemische Herstellung ist jedoch die Ausbeute mehr von Bedeutung, wodurch die Herstellungskosten gesenkt werden können. Um beiden Anforderungen

mit Tendenz zur Reinheit beizukommen, werden die Sortierparameter aus Tabelle 3.1 auf einen Mittelwert mit Gate 2 zur Sortierung von MFU-1 und Gate 3 für MFU-2 festgelegt.

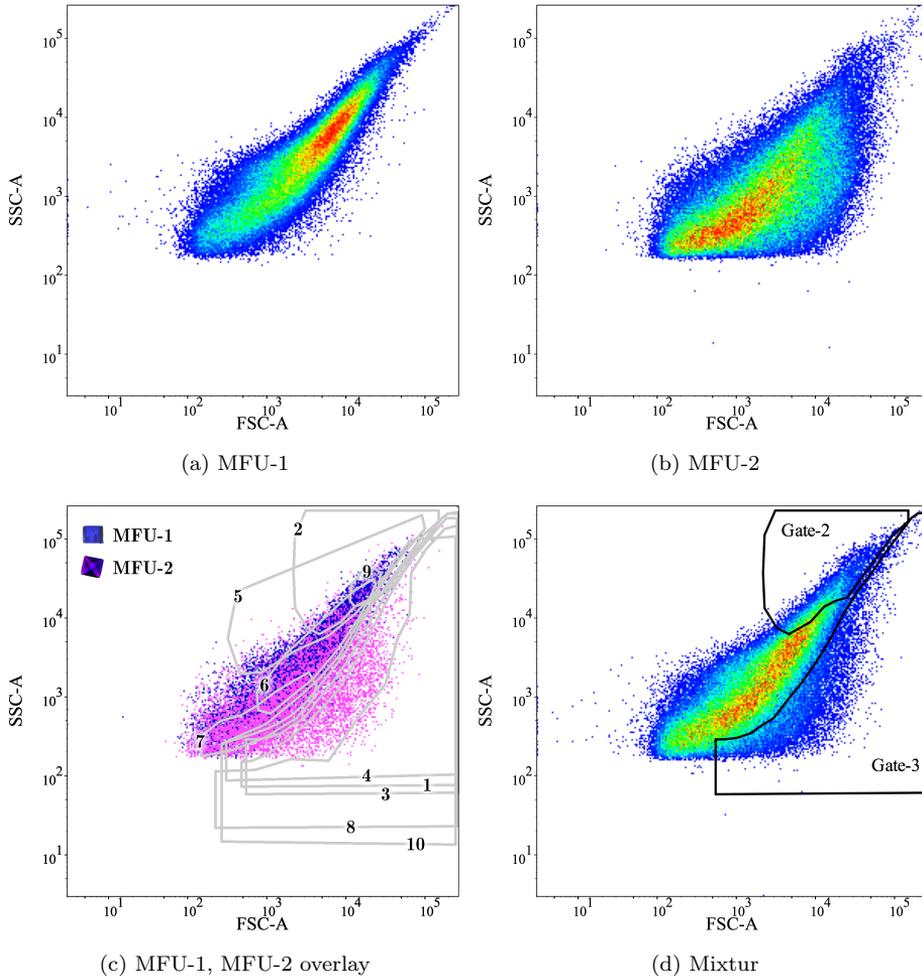


Abbildung 3.17.: Seitliche und Vorwärtsstreuung von je  $10^6$  erfassten MFU-1 (a) und MFU-2 (b) mit einer Größenverteilung der Kristalle von annähernd 100 nm bis 20  $\mu\text{m}$ ; (c) Gestapelte Streuungsbilder von MFU-1 (blau) und MFU-2 (violett) zur Definition der Gates; (d) Streuungsmuster der zu sortierenden Mischung aus MFU-1 und MFU-2; Gates der beiden Kristalltypen mit abgestuften Reinheitsgraden für den Sortiervorgang.

Mit den eingestellten Parametern des Sortiervorgangs werden die in Tabelle 3.2 betrachteten Raten erfasst. Aufgrund der niedrig konzentrierten MOF-Lösung enthält bei der Tropffrequenz  $f_T$  von 87 kHz und den ermittelten Schwellraten der

Tabelle 3.1.: Gates zur Sortierung von MFU-1 und MFU-2 mit abgestuften Reinheitsbedingungen und zugehöriger Ausbeute.

| Gate | MFU-1    |          | MFU-2    |          |
|------|----------|----------|----------|----------|
|      | Reinheit | Ausbeute | Reinheit | Ausbeute |
| 1    | 1,71 %   | 0,33 %   | 98,29 %  | 18,98 %  |
| 2    | 80,89 %  | 16,40 %  | 19,11 %  | 3,88 %   |
| 3    | 4,33 %   | 1,28 %   | 95,67 %  | 28,16 %  |
| 4    | 9,46 %   | 4,20 %   | 90,54 %  | 40,23 %  |
| 5    | 79,10 %  | 26,56 %  | 20,90 %  | 7,02 %   |
| 6    | 72,05 %  | 58,30 %  | 27,95 %  | 22,61 %  |
| 7    | 42,78 %  | 24,16 %  | 57,22 %  | 32,31 %  |
| 8    | 0,37 %   | 0,00 %   | 99,63 %  | 1,91 %   |
| 9    | 84,17 %  | 5,94 %   | 15,83 %  | 1,12 %   |
| 10   | 15,49 %  | 8,94 %   | 84,51 %  | 48,78 %  |

MOFs nur etwa jeder hundertste Tropfen einen Kristall. Die Wahrscheinlichkeit eines Konflikts hinsichtlich der aufeinanderfolgenden Tropfen kann mit 1 % Tropfenbesetzung nahezu ausgeschlossen werden. Infolge von Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen einzelnen MOF Kristallen werden dennoch einige Konflikte erfasst. Diese zusammenhängende (phasengemischte sowie phasenreine) Kristalle werden nach dem Prinzip aus Abbildung 3.15 gleichermaßen ausgesondert. Nach  $2 \cdot 10^5$  verarbeiteten Ereignissen während des Sortiervorgangs lassen sich die Parameter zur Trennung von MFU-1 und MFU-2 auf ein reproduzierbares Niveau einstellen. Um dennoch eine möglichst hohe Ausbeute innerhalb kurzer Zeit zu erlangen, wird die Lösungskonzentration für spätere Sortiervorgänge erhöht.

Tabelle 3.2.: Anzahl der detektierten und sortierten Kristalle mit den zugehörigen Raten einer Mischung von angenäherten 50 % MFU-1 zu 50 % MFU-2 (oberer Abschnitt). Anschließend optische Auszählung der jeweiligen Kristalle nach der Sortierung in den Behälter für MFU-1 sowie für MFU-2 (unterer Abschnitt).

|                           | MFU-1 | MFU-2 |
|---------------------------|-------|-------|
| Schwellrate ( $s^{-1}$ )  | 632   | 552   |
| Sortierrate ( $s^{-1}$ )  | 36    | 32    |
| Konfliktrate ( $s^{-1}$ ) | 3     | 2     |
| erfasste Kristalle        | 74552 | 63427 |
| erfasste Konflikte        | 13685 | 11330 |
| Effizienz (%)             | 93    | 89    |
| optische Kontrolle        |       |       |
| MFU-1 Sortierung          | 1548  | 181   |
| MFU-2 Sortierung          | 112   | 1147  |

Eine experimentelle Überprüfung der eingestellten Daten von Gate 2 und 3 unter realen Bedingungen stellt die theoretische Analyse der FACS sicher. Dazu werden alle sortierten MOFs aus den Behältern auf jeweils einem Objektträgerglas getrocknet und unter dem Mikroskop ausgezählt. Abbildungen 3.18 (a) und (b) zeigen Teilausschnitte der sortierten MFU-1 bzw. MFU-2 Kristalle, welche aus der Mixtur isoliert wurden. Größere Salzurückstände auf dem Objektträger sind auf die Verwendung von PBS in der Trägerflüssigkeit zurückzuführen.

Die optische Kontrolle aus dem unteren Abschnitt der Tabelle 3.2 spiegelt das Resultat aus den zuvor ermittelten FACS Daten von Gate 2 und 3 mit einer Reinheit von 89,5 % MFU-1 und 91,1 % MFU-2 wider. Die Ausbeute hingegen ist mit insgesamt 1548 MFU-1 und 1147 MFU-2 optisch bestimmten Kristallen aus dieser Sortierfolge deutlich geringer, da beim Pipettieren vom Behälter auf den Objektträger einige MOFs im Behälter und in der Pipette verbleiben. Demnach wird die Ausbeute bei der Kristall-Entnahme zur optischen Analyse auf bis zu 2 % des bei der FACS ermittelten Werts reduziert.

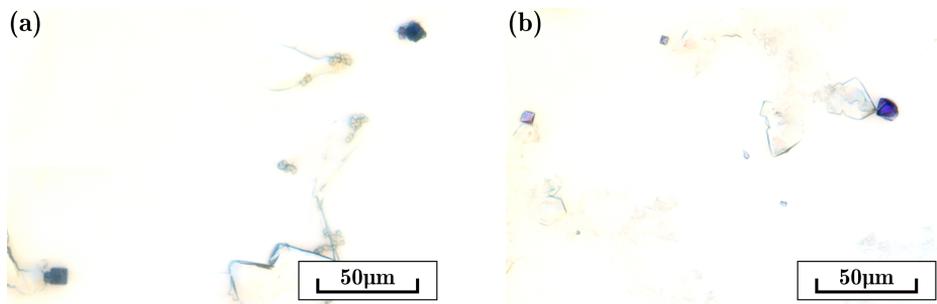


Abbildung 3.18.: (a) sortierte MFU-1 Kristalle und (b) sortierte MFU-2 Kristalle mit Rückständen der phosphatgepufferten Salzlösung.

Um eine Größenskala des FSC-Achsenabschnitts zu definieren, werden Partikel aus Polystyrol mit exakt zugeordneten und bekannten Größen von 1  $\mu\text{m}$ , 3  $\mu\text{m}$  und 6  $\mu\text{m}$  nach einer aufeinander folgenden Serie in der FACS charakterisiert. Die Diagramme in Abbildung 3.19 liefern eine präzise Aussage über die Größenverteilung der Vorwärtsstreuung, welche direkt auf die Analyse der MOFs übertragen werden kann. In weiterführenden Experimenten an der UCSB wird zudem die Vorwärtsstreuung beschränkt. Realisiert wird dies durch ein zusätzliches Filtrieren der MOFs durch einen 10  $\mu\text{m}$  Filter nachdem alle größeren Kristalle mit einem 20  $\mu\text{m}$  Filter bereits abgetrennt wurden. Somit sind die Kristallgrößen auf einen wohldefinierten Bereich zwischen 10  $\mu\text{m}$  und 20  $\mu\text{m}$  festgelegt, wodurch die Analyse an der FACS sowie die optische Kontrolle optimiert werden. Außerdem sind für sensorische Anwendungen einheitliche Kristallgrößen für konstante Diffusionszeiten relevant.

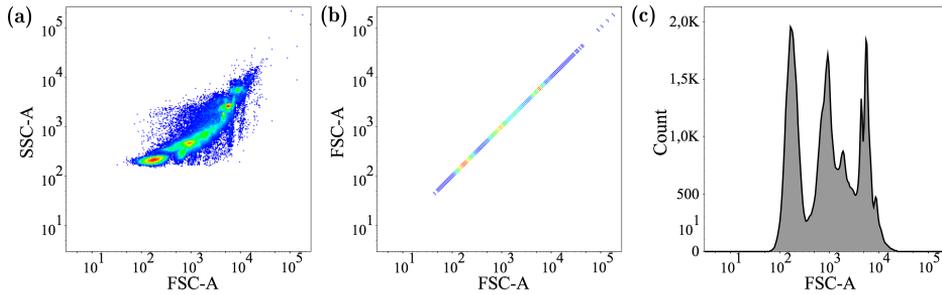


Abbildung 3.19.: (a) Streuungsmuster aller detektierten Polystyrolpartikel in vorwärts- und seitlicher Richtung, die Größenbereiche sind von links nach rechts durch die rot markierten Häufigkeitsverteilungen mit 1 µm, 3 µm und 6 µm definiert; (b) Betrachtung derselben Größenverteilung in Vorwärtsstreuung; (c) Histogramm der 1 µm, 3 µm und 6 µm Partikel (Maxima von links nach rechts) in Vorwärtsstreuung.

Mit der Größenverteilung aus Abbildung 3.19 lassen sich generelle Gates für bestimmte Kristallgrößen definieren. Aus dem Sortiervorgang über das gesamte Spektrum eines Phasengemischs von MFU-1 und MFU-2 resultieren phasenreinen Kristalle in einem Größenbereich von 2 bis maximal 15 µm.

### 3.4. Separation chiraler MOFs mit SAW gesteuerten Mikroströmungen

Bei der pharmazeutischen Herstellung von Medikamenten zählt die Trennung der chiralen Produkte zu einer der größten Herausforderungen. Das ausfallende Endprodukt muss in höchster Reinheitsstufe vorliegen und für eine kostengünstige Produktion eine möglichst hohe Ausbeute erzielen. Genauso fallen die Kristalle bei der chemischen Synthese chiraler MOFs im Verhältnis 1 : 1 (links- zu rechtsdrehend) an, welche durch ein anschließendes Verfahren voneinander getrennt werden müssen. Dabei zählen Gas- oder Flüssigchromatographie sowie Kapillarelektrophorese zu den konventionellen Methoden zur Separation von Enantiomeren. Weiterhin können MOFs als Container für „Drug-Delivery“ in unterschiedlicher Hinsicht dienen. In diesem speziellen Fall könnten sich in chiralen MOFs, Medikamente gleicher Chiralität ansammeln und anschließend sortiert werden. Die aus dieser Motivation entwickelte Sortieranlage im Rahmen dieser Arbeit differenziert zwischen chiralen Kristallen. Das Sortieren von MOFs erfolgt am Kuratowski-Typ CFA-1 (Abbildung 3.20) [87], eine Entwicklung an der Universität Augsburg mit einer Besonderheit in der Rotationssymmetrie.

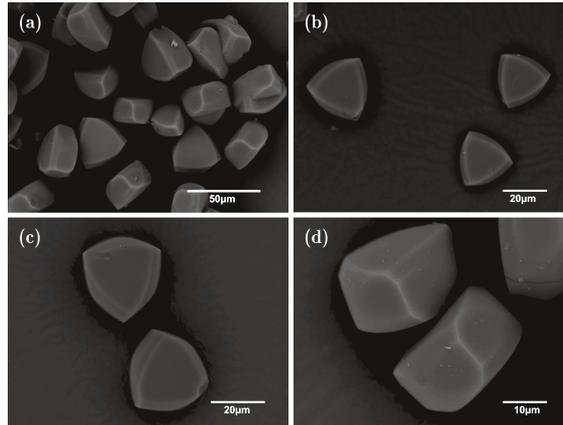


Abbildung 3.20.: SEM Aufnahmen von CFA-1 gezeigt von P. Schmieder in Dalton Transactions [87]; (a) 1 : 1 Mischung von links- zu rechtsdrehenden CFA-1 Kristallen; (b) Vergrößerung der Ansicht entlang der  $c$ -Achse; (c) rechtsdrehender CFA-1 oben und linksdrehender CFA-1 unten abgebildet entlang der  $c$ -Achse; (d) linksdrehender CFA-1 oben und rechtsdrehender CFA-1 unten in Ansicht entlang der  $110$  Richtung.

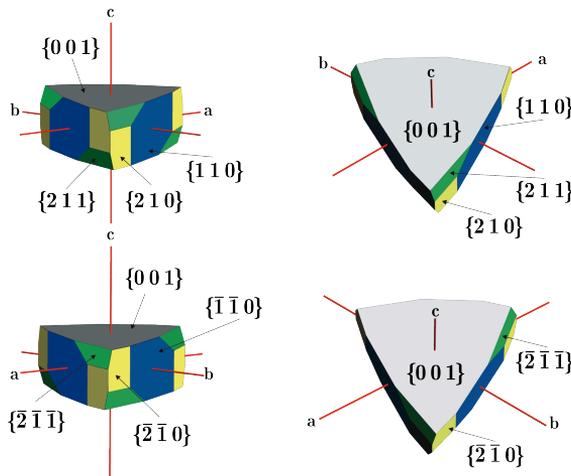


Abbildung 3.21.: Simulierte Morphologie beider enantiomorpher Formen von CFA-1 (P. Schmieder, Dalton Transactions [87]) mit Miller Indizes der symmetrisch äquivalenten Kristallflächen.

Die Sortieranlage funktioniert mit je zwei Strömungen unterschiedlicher Ausrichtung und nutzt die Symmetriebrechung an der Flüssigkeitsoberfläche, um die Strömungen in links- und rechtsdrehend zu klassifizieren. Dabei schwimmen die rotationssymmetrischen CFA-1 Kristalle horizontal entlang deren  $a$ -/ $b$ -Achsen an der Flüssigkeitsoberfläche im Sortierer. CFA-1 Kristalle, wie in Abbildung 3.21

mit den links- (oben) und rechtsdrehenden (unten) CFA-1 Kristallen dargestellt, lassen sich symmetrisch in  $120^\circ$ -Schritten um die  $c$ -Achse und  $180^\circ$  um die  $a$ - bzw.  $b$ -Achse rotieren. Somit ist ein Kippen der Kristalle beim Sortieren in den drehgerichteten Strömungen irrelevant.

Die einem Kleeblatt analoge Darstellung der Strömung entsteht durch die, wie in Abbildung 3.6 dargestellte, ein-koppelnde Oberflächenwelle vom Chip am Boden des Sortierers unter einem Abstrahlwinkel von  $20,3^\circ$  in beide entgegengesetzte Richtungen senkrecht zur Substratebene. Wie bereits im Abschnitt 3.1 gezeigt, demonstriert das simulierte Strömungsmodell von M. Kostur et al. den Orientierungseffekt mit unterschiedlicher Ausrichtung [80]. Zur Berechnung dieses Geschwindigkeitsfelds wird eine periodische Strömungsfunktion angewendet. Wird das theoretische Modell auf das Experiment projiziert, stimmen diese Formen, wie in Abbildung 3.22 illustriert, annähernd überein. Das experimentelle Modell ist in der Strömungsform insofern optimiert, als dass gefangene Strömungsbereiche, welche wie in der Simulation dargestellt das Strömungszentrum umgehen, ausgeschlossen werden. D.h. im Zentrum einer einzeln betrachteten rotierenden Strömung ist die Rotation = 0, wodurch die Kristalle nicht gedreht werden und in diesem Bereich festhängen. Die Symmetriebrechungen der Strömung geschehen zunächst an der Grundfläche des Sortierers zur Flüssigkeit und weiterhin an der Oberfläche der Flüssigkeit zur Luft. Somit rotiert die Flüssigkeit im ersten Quadranten auf dem Boden des Sortierers links- und an der Flüssigkeitsoberfläche rechtsdrehend. Nach einem Sortiervorgang finden sich im ersten und dritten Quadranten des Sortierers hauptsächlich rechtsdrehende CFA-1 (Abbildung 3.21 unten) und im zweiten sowie vierten Quadranten linksdrehende CFA-1 (Abbildung 3.21 oben).

Für eine unverfälschte Rotation der Kristalle ohne Reibungen an der Grundfläche des Sortierers, wird für dieses Experiment die Flüssigkeitsoberfläche als symmetriebrechende Sortierebene ohne Reibungsverluste gewählt. Da allerdings

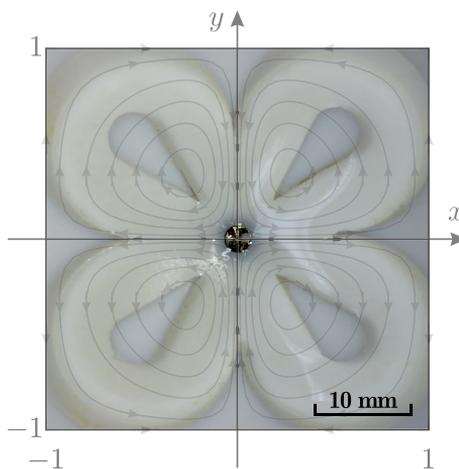


Abbildung 3.22.: Live-Aufnahme einer Separation von CFA-1 bei 30 dBm und 168,24 MHz mit überlagertem theoretischen Simulationsmodell.

CFA-1 ebenfalls die Eigenschaft besitzt seine umgebende Flüssigkeit aufzunehmen, was wie es in Kapitel 3.2 beschrieben zu einer Zunahme der Gesamtdichte von den Kristallen führt, muss in diesem Fall ein spezieller Prozessschritt zur Imprägnierung der Kristalle eingeführt werden. Hier sollen die Kristalle nicht wie in den zuvor beschriebenen Sortieranlagen in der Flüssigkeit schweben, sondern an deren Oberfläche schwimmen. Sind die CFA-1 ( $\rho_{\text{CFA-1}} = 0,803 \text{ g cm}^{-3}$  [87]) mit Alkanen ( $\rho_{n\text{-Heptan}} = 0,683 \text{ g cm}^{-3}$  [88]) gesättigt, so haben die Kristalle eine geringere Gesamtdichte als die Sortierflüssigkeit Wasser. Weiterhin steigert *n*-Heptan mit seiner hydrophoben Eigenschaft die imprägnierende Wirkung, wodurch das Wasser vom MOF abgewiesen wird und demzufolge kein Austausch der Trägerflüssigkeiten im Kristall stattfindet.

Das Imprägnieren der CFA-1 Kristalle erfolgt aus der *n*-Heptan Gasphase (vgl. Abbildung 3.23). Dabei wird zunächst bei verschlossenen Ventilen 1 und 2 das dritte Ventil geöffnet und mit der Pumpe ein Vakuum im linken Schlenkrohr erzeugt. Zudem wird dieses Schlenkrohr während dem Abpumpen für 120 min auf 120 °C erhitzt, um die darin befindenden MOFs zu aktivieren. Die Wärmezufuhr erweitert die kinetischen Durchmesser der Kristallporenöffnungen, was zum Freisetzen der Inhaltsstoffe beiträgt. Nachdem die Poren der CFA-1 Kristalle frei von Lösungsmitteln und Wasserdampf aus der Raumluft sind, wird das dritte Ventil geschlossen und die Wärmezuführung abgestellt. Das anschließende Öffnen des zweiten Ventils bringt das *n*-Heptan durch den entstehenden geringen Druck kurzzeitig zum Sieden. Währenddessen reichern sich die Poren der CFA-1 mit *n*-Heptan aus der Gasphase an. Hierbei verbleibt ein großer Teil des Imprägniermittels im Kristallgitter, da sich unter anderem die kinetischen Durchmesser der Porenöffnungen bei Raumtemperatur verengen. Diese Schritte der Vakuumerzeugung und *n*-Heptan Anreicherung werden mehrmals wiederholt, bis alle Kristalle mit *n*-Heptan gesättigt sind.

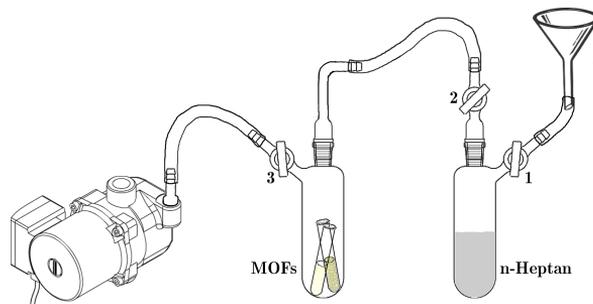


Abbildung 3.23.: Schematische Darstellung der Apparatur zum Imprägnieren der CFA-1 Kristalle mit *n*-Heptan aus der Gasphase.

Die imprägnierten MOFs werden in einer 5  $\mu\text{l}$  *n*-Heptan Lösung auf die Wasseroberfläche in einen der Sortierbehälter in Abbildung 3.24 auf das Sortierzentrum direkt über den SAW-Chip pipettiert. Das Design der unterschiedlichen Sortierbehälter ist dabei an den vom Frequenzgenerator zum IDT angelegten Pegel und somit der Strömungsleistung gekoppelt. Ein Standardbehälter in der Form eines Kleeblatts wie in Abbildung 3.24 unten-links abgebildet, ist vergleichbar mit dem simulierten Modell. Hierbei entstehen allerdings Strömungen, welche nicht durch das Strömungszentrum direkt über dem IDT fließen und sogenannte gefangene Kristalle enthalten. Hierbei können beispielsweise linksdrehende Kristalle in einer rechtsdrehenden Strömung gefangen sein, welche sich durch eine Umkehr der Strömungsrichtung im Zentrum nicht mehr in die linksdrehende Strömung einordnen können. Im Behälter daneben wird dieser Effekt durch die im Sortierer stehenden Säulen umgangen und sämtliche Kristalle in dem Behälter werden nach jedem Umlauf permanent durch das Strömungszentrum getrieben. Für eine homogene laminare Strömung wird der SAW-Chip von der Unterseite durch den Gefäßboden adaptiert. Diese Optimierung verhindert ungewollte Wirbelströmungen, wie diese beispielsweise durch einen im Sortierer lokalisierten Chip und dessen Zuleitungen über die Wasseroberfläche entstehen würden. Für diese



Abbildung 3.24.: Sortieranlage für chirale Kristalle mit unterschiedlichen Einheiten in Abhängigkeit der Strömungsleistung. Strömungsorientierte Säulen sorgen dafür, dass alle Teilströmungen im Gesamten das Strömungszentrum passieren und es zu keinem gefangenen Strömungsbereich kommt. Ein IDT-Chip mit Rückseitenkontakten und außenliegender Elektronik sorgt für eine störungsfreie Strömungsausbreitung im Kanal. Die SAW koppelt vom Chip durch eine runde Kanalöffnung in das Fluid. Über die Libelle werden die Kanäle mit den vier Stativ-Stellschrauben des Sortierers horizontal nivelliert, damit jeder Teilströmung dieselbe Leistung zukommt. Durch eine transparente Abdeckung aus Acrylglas bleiben die Strömungen in den Kanälen unabhängig von äußeren Einflüssen.

spezielle Anwendung werden auf dem SAW-Chip zusätzliche Rückseitenkontakte angebracht. Eine passgenaue Elektronikeinheit drückt den Chip mit Federkontaktstiften auf eine O-Ring-Dichtung unterhalb des Sortierbehälters, an der die SAW in die Flüssigkeit einkoppelt. Für eine homogene Leistungsverteilung in allen vier Sortierbereichen ist die Sortieranlage horizontal ausgerichtet.

Zur Erzeugung der akustischen Oberflächenwellen werden, wie in Kapitel 5.9 beschrieben, abgeschrägte (getaperte) IDTs mit einer Periode im Bereich von  $23,15\ \mu\text{m}$  bis  $24,44\ \mu\text{m}$  angewendet (vgl. Abbildung 3.1). Dies entspricht einer Frequenz von  $167,26\ \text{MHz}$  im Zentrum des IDTs. Mit dem getaperten IDT lässt sich die SAW orts aufgelöst auf das Zentrum des Sortierbehälters einstellen. Außerdem konzentriert sich bei einer solchen Anordnung der Transducer die gesamte Leistung auf einen schmalen Bereich des IDTs, was zu einer stärkeren Einkopplung in die Flüssigkeit führt. Über den Bereich des IDTs mit Zuleitungen auf der Oberseite des Chips ist eine elektrisch isolierende Schutzschicht aus Siliziumoxid thermisch gedampft. Auf dem Spezialhalter (Abbildung 3.25 (a)) werden den Chips nach dem Standardprozess für IDTs die unter der Siliziumoxid-Schutzschicht vorstehenden Zuleitungen beidseitig im  $45^\circ$  Winkel mit Gold verlängert, um die Rückseitenkontakte herzustellen. Während der Beschichtung bleiben die Zuleitungen mit Klebestreifen voneinander abgegrenzt. Die Schichtdicke der Goldkontakte über die scharfen Kanten beträgt dabei  $600\ \text{nm}$ .

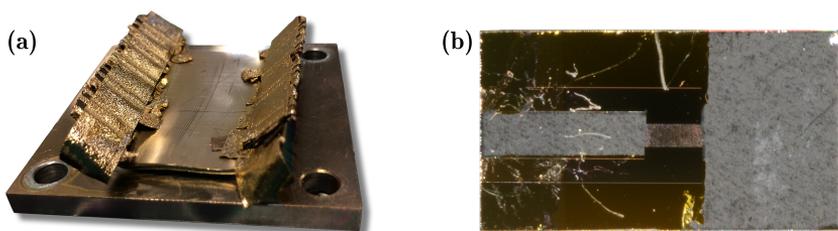


Abbildung 3.25.: (a) Spezialhalter zum Elektronenstrahl-Bedampfen der Rückseitenkontakte; (b) IDT-Chip mit einer Schutzschicht aus  $\text{SiO}_x$  und Rückseitenkontakte zum elektrischen Kontaktieren durch Federkontaktstifte.

Nach dem Sortiervorgang erfolgt die Entnahme der Kristalle an der Flüssigkeitsoberfläche mit Pipetten. Jeweils ein Kristalle beinhaltender Wassertropfen aus den vier Quadranten wird auf einem Kohleschicht-Klebestreifen ausgetrocknet bis die CFA-1 in den Klebestreifen eingebettet sind. Eine anschließende Beschichtung mit  $5\ \text{nm}$  Gold (Präparation durch Sputtern) dient der besseren elektrischen Leitfähigkeit, damit sich die Kristalle unter dem Einfluss eines Elektronenstrahls am ESEM nicht aufladen. Ein erster Sortiervorgang des Racemats aus chiralen MOFs von 30 Minuten hat das Funktionsprinzip mit einer effizienten Reinheit (Enantiomeren-Verhältnis) von annähernd  $30\%$  zu  $70\%$  be-

reits sichergestellt. Für diese Statistik wurden insgesamt 240 CFA-1 mit dem Elektronenstrahlmikroskop abgebildet und den Drehrichtungen entsprechend abgezählt. Diese geringen Sortierraten (sortierte Kristalle) machen eine manuelle Auswertung unumgänglich und stellen eine akkuratere Erfassung der Daten über ein Festkörper CD-Spektrum oder durch Experimente der chiralen Lichtdrehung außer Frage. Dennoch bleiben diese Methoden der Datenerfassung für weiterführende Experimente unter Vorbehalt.

Da die Datenerfassung von links- zu rechtsdrehenden CFA-1 mit dem menschlichen Auge erfolgt, werden die Kristalle für weitere Untersuchungen mit Filtern [82] in einen Größenbereich von 10 - 30  $\mu\text{m}$  eingeteilt. Dabei werden die CFA-1 in *n*-Heptan-Lösung durch einen Stufenfilter aus 30  $\mu\text{m}$  mit darunter angebrachten 10  $\mu\text{m}$  filtriert. Eine anschließende Rückspülung der CFA-1 mit *n*-Heptan durch den 10  $\mu\text{m}$  Filter in ein Becherglas bewirkt, dass sämtliche Kristalle im definierten Größenbereich liegen. Über den folgenden Sortiervorgang von 60 Minuten stellt sich eine deutliche Verbesserung der Kristallreinheit heraus. Hier orientiert sich die Reinheit für beide Kristalltypen mit insgesamt 1689 erfassten MOFs aus Tabelle 3.3 bei knapp 80 %. Ein wiederholter Sortiervorgang der CFA-1 aus nur einem der vier Quadranten reduziert die Ausbeute (Kristalle vor und nach dem Sortiervorgang) zwar deutlich, jedoch erhöht dies die Reinheit dieser enantiomeren Kristalle in dem Fall auf 89 %. Kristallzwillinge oder Kristalle mit fehlenden Details bzw. Bruchstücke zählen als Defekte und bleiben in dieser Statistik unberücksichtigt. Weiterführende Experimente sind mit längeren Sortierzeiten sowie wiederholenden Sortiereinheiten der jeweils über das Sortierzentrum reflektierten Quadranten mit selber Drehrichtung zu optimieren.

Tabelle 3.3.: Reinheit der abgezählten CFA-1 Kristalle in den vier links- und rechtsdrehenden Quadranten des Sortierers.

| Quadrant  | CFA-1<br>(links) | CFA-1<br>(rechts) | CFA-1<br>(defekt) |
|---|------------------|-------------------|-------------------|
| Kristallanzahl                                      |                  |                   |                   |
| I   | 124              | 436               | 74                |
| II  | 251              | 72                | 49                |
| III   | 101              | 343               | 72                |
| IV  | 125              | 33                | 9                 |
| Effizienz (Enantiomeren-Verhältnis nach Sortierung) |                  |                   |                   |
| I   |                  | 77,9 %            |                   |
| II  | 77,7 %           |                   |                   |
| III   |                  | 77,3 %            |                   |
| IV  | 79,1 %           |                   |                   |

Derzeit wird der hier beschriebene Sortierer zur Separation von Enantiomeren direkt auf Chip Ebene miniaturisiert, was somit mehrere aufeinanderfolgende Sortierfolgen mit automatischem Pipettieren (Robotik) ermöglicht. Dabei wird ein Roboter die sortierten Kristalle aus zwei gegenüberliegenden Quadranten (I + III bzw. II + IV) vom ersten Chip zu weiteren Chips mit Mikrokanälen usw. verteilen. Durch diese Methode wird sich die Reinheit voraussichtlich noch weiter erhöhen. Die lithographischen Masken zur Herstellung solcher Mikrokanäle und passenden Chips mit Zuleitungen für verschiedene IDTs sind in Abbildung 3.26 dargestellt. Für universelle Anwendungen sind die Mikrokanäle in den Durchmessern verschieden dimensioniert und die Chips mit unterschiedlichen IDTs im Frequenzbereich von 50 bis 80 MHz bestückt. Zur örtlichen Auflösung und für maximale Leistung der einkoppelnden SAW im Sortierzentrum, handelt es sich um getaperte IDTs.

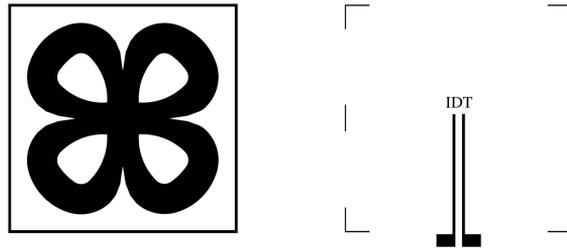


Abbildung 3.26.: Lithografie-Maske zur Herstellung des Mikrokanals (links) und des SAW-Chips (rechts) zum sortieren chiraler Elemente auf Chip Ebene (Lab-on-Chip).

Die aus diesen Forschungsergebnissen resultierende Erfindung zur strömungsorientierten Trennung chiraler Moleküle ist beim Europäischen Patentamt zum Patent [89] angemeldet.

## 4. Gassensorischer Messaufbau

Experimente zur Charakterisierung von Gassensoren, insbesondere zum Nachweis von kinetischen Gasdiffusionen und Isotop-spezifischen Bindungsenergien bzw. für die Isotopentrennung durch Nullpunkt-Energien in MOFs fordern eine äußerst sensitive Messapparatur. Der in diesem Kapitel geschilderte Messaufbau ist ein maßgeblicher Teil dieser Arbeit und beinhaltet umfassende Komponenten, um die nachfolgenden Kapitel zu realisieren.

Neben den sensiblen elektrischen Bauteilen sind insbesondere die technischen Umsetzungen der Gaszuführung und -mischung von Bedeutung. Zur experimentellen Bestimmung der Eigenschaften von MOFs stehen je nach Anforderung drei verschiedene, individuell entwickelte Messreaktoren mit entsprechenden SAW-Sensoren zur Verfügung. Die neuartigen Messreaktoren sind vorwiegend auf das Kammervolumen mit konformer Chip-Aufnahme, die Gaszuströmung, das elektrische Kontaktieren und die thermische Ankopplung angepasst. Die relevanten SAW-Chip-Spezifikationen sind nachfolgend in Kapitel 5.1 umfassend beschrieben. Dazu werden in dieser Dissertation einige gassensorische Anwendungen von MOFs mit akustischen Oberflächenwellen-Sensoren gezeigt. Die Apparaturen zur physikalischen Analyse von MOFs mit SAW-Sensoren sind neuartig und hierfür speziell entwickelt. Nachfolgende Abschnitte in diesem Kapitel sind auf die Details aus Entwicklung und Optimierung der einzelnen Messreaktoren mit anwendungsbezogenen Definitionen sowie die Zusammensetzung der elektrischen Komponenten fokussiert. Des Weiteren wird das generelle Funktionsprinzip erläutert, indem ein analytischer Vergleich zweier akustischer Oberflächenwellen auf einem Chip die Gasaufnahme in MOFs detektiert. Abbildung 4.1 zeigt die komplexe Messapparatur mit den zuvor beschriebenen Komponenten integriert in einem 19"-Rack.

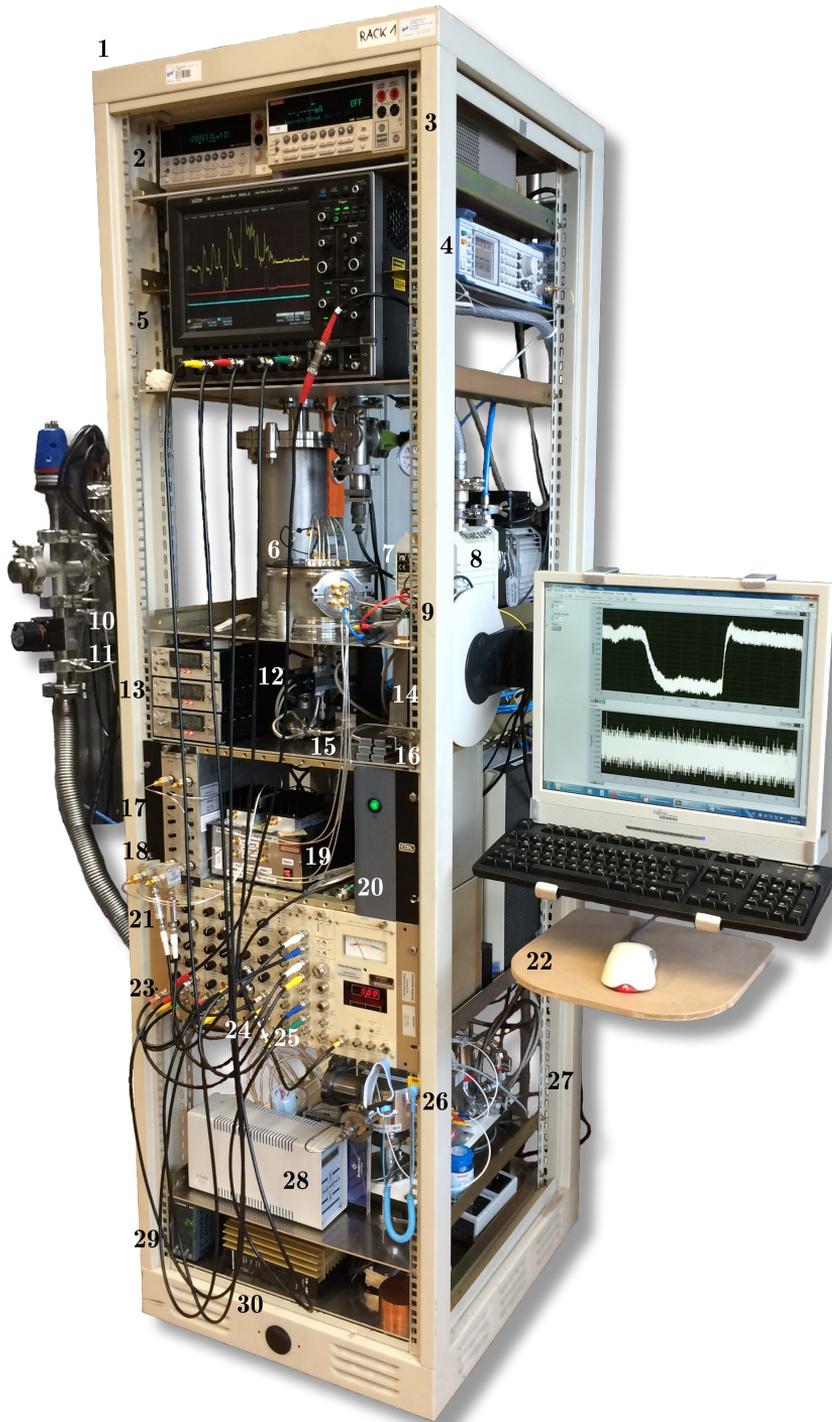


Abbildung 4.1.: Messapparatur für Gassensorische SAW-Chips mit gesteuerter Gaszuführung und elektronischen Komponenten zur Anregung und Analyse der akustischen Oberflächenwellen.

Tabelle 4.1.: Zuordnung und Beschreibung der elektrischen Geräte und mechanischen Komponenten aus Abbildung 4.1.

| Nr. | Gerät                       | Beschreibung   |
|-----|-----------------------------|--|
| 1   | 19"-Rack                    | Kompakte Messapparatur   |
| 2   | Multimeter                  | Vierpunktmessung des Tieftemperatursensors   |
| 3   | Konstant-Stromquelle        | Stromversorgung des Platin-Wärmeleitfähigkeitsdetektors (WLD) auf dem Chip   |
| 4   | Frequenzgenerator           | Gepulste Anregung der SAW  |
| 5   | Oszilloskop                 | Signal-Detektion und Analyse   |
| 6   | N <sub>2</sub> -Messreaktor | Messreaktor mit Kühlfinger-Ankopplung an einen Kryostat mit flüssigem Stickstoff                                       |
| 7   | Drucksensor                 | Kontrolle des Vakuums in den Kryostat  |
| 8   | Vakuumpumpe                 | Vakuum im Messreaktor für den Sensor   |
| 9   | Signalverarbeitung          | Subtrahierer und Verstärker von kleinen Signaländerungen des WLDs  |
| 10  | He-Messreaktor              | Ankopplung des Messreaktors an einen Durchfluss-Kryostat mit flüssigem Helium  |
| 11  | Schnellschaltventil         | Gaswechsel im He-Messreaktor   |
| 12  | Schnellschaltventil         | Gaswechsel im N <sub>2</sub> -Messreaktor  |
| 13  | Massenflussregler           | Mischverhältnis und Durchfluss von Gasen   |
| 14  | Molekularsieb               | Bindung von H <sub>2</sub> O, welches einige Testgase im ppm-Bereich beinhalten  |
| 15  | Ventile                     | Umschalten der Test- und Trägergasströmung zwischen den Schnellschaltventilen des N <sub>2</sub> - und He-Messreaktors |
| 16  | Schalteinheit               | Schaltet zwischen Test- und Trägergas bzw. Gasmischung um  |
| 17  | Phasenschieber              | Verzögerung einer Phase in digitalen Schritten von 1 ns  |
| 18  | Mischer                     | Multiplikation der beiden SAWs des Sensors   |
| 19  | SAW-Verstärker              | 2-Kanal-Verstärker der reinen SAWs   |
| 20  | A/D-Wandler                 | Analoge Signalerfassung und digitale Weiterleitung an den Computer   |
| 21  | Tiefpassfilter              | Trennung der Signale in HF- und DC-Anteil  |
| 22  | Computer                    | Signalerfassung und -analyse   |
| 23  | Gate-Integrator             | Detektion der reinen SAW ohne Störsignale mit sensitivem Filter  |
| 24  | Analog-Rechner              | Rauschunterdrückung durch Subtrahieren des Untergrundrauschens vom Signal  |
| 25  | Vorverstärker               | Verstärkung der gemischten SAWs  |
| 26  | V-Messreaktor               | Messreaktor mit großem Volumen   |
| 27  | Massenflussregler           | Computer gesteuerter Durchfluss der Gase mit Druckstufe  |
| 28  | Steuergerät                 | Einheit zum Ansteuern der Massenflussregler  |
| 29  | PID-Regler                  | Einstellen der Temperatur im N <sub>2</sub> -Messreaktor   |
| 30  | Phasenschneider             | PID-geregelte Versorgungsspannung der Heizpatrone im N <sub>2</sub> -Messreaktor                                       |

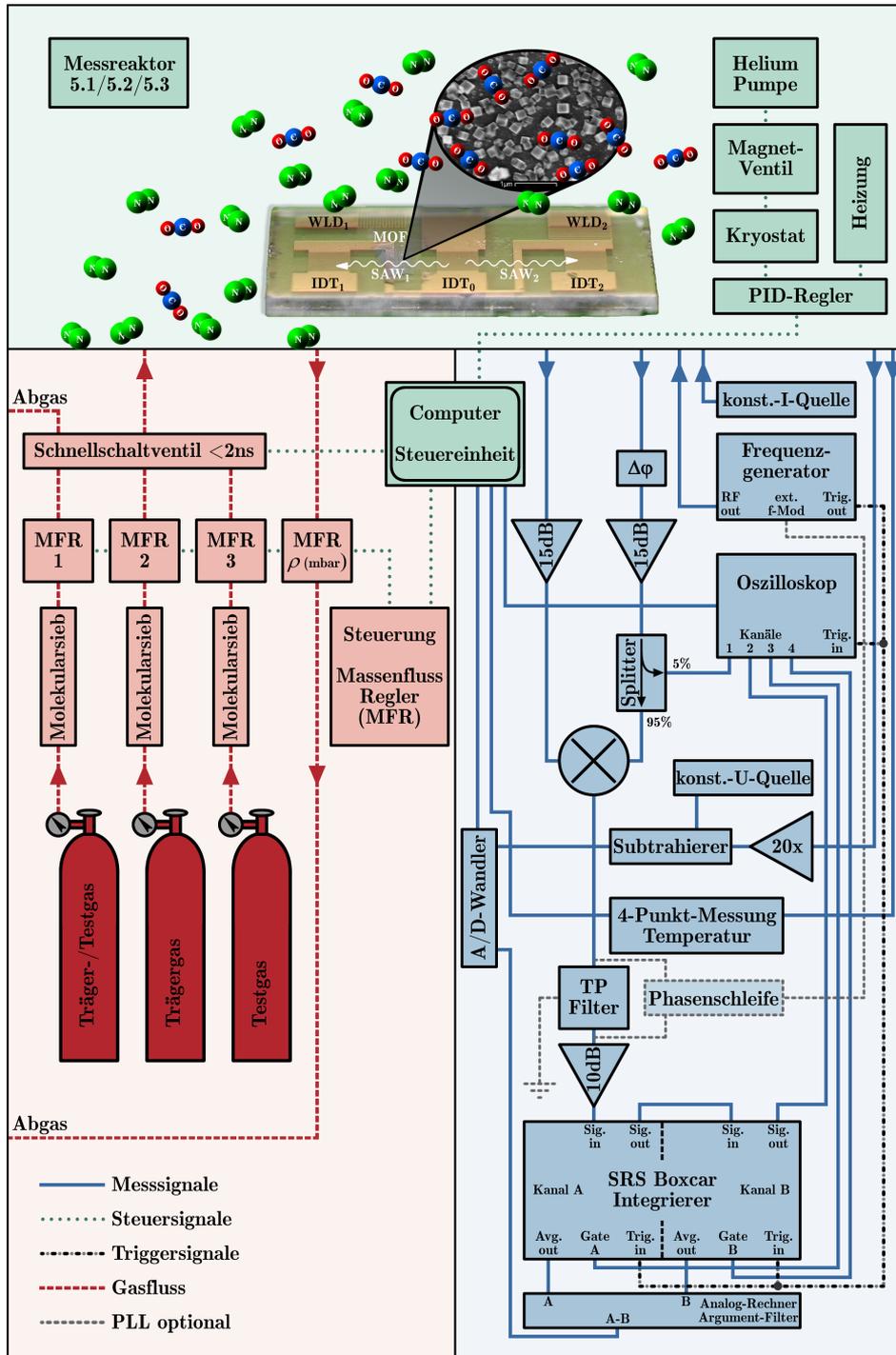


Abbildung 4.2.: Schematisch dargestellter Messaufbau in Sektoren mit der Gaszuführung (rot), dem Messreaktor (grün) sowie der Datenanalyse (blau).

Der komplexe Messaufbau aus Abbildung 4.2 ist mit den wesentlichen Komponenten in drei Sektoren unterteilt (farbliche Unterscheidung). Mit drei Massenflussreglern [90] wird die Zusammensetzung und Konzentration der Gaszuführung realisiert. Ein Druckregler auf Seiten des Gasauslasses kann die Gasadsorption in der aktiven Einheit des SAW-Sensors beeinflussen. Da die Steuerdaten der Massenflussregler [91] unter Normbedingungen ( $T = 0^\circ\text{C}$  und  $p = 760\text{ Torr}$ ) auf jeweils ein Gas kalibriert sind, muss der Massendurchfluss anderer Testgase in Milliliter pro Minute für dieses System entsprechend berechnet werden. Sogenannte Gas Konversionsfaktoren  $C_{\text{kal}}$  erlauben eine Anpassung der prozentualen Massendurchfluss-Regelung in Gleichung 4.1. Diese Kalkulation ist erforderlich, um den SAW-Sensor im Messreaktor ohne Druckunterschiede mit gleichen Massenanteilen von Träger- zu Testgas zu versorgen.

$$q_{\text{test}} = q_{\text{kal}(100\%)} \cdot \frac{D_{\text{test}}}{D_{\text{kal}(100\%)}} \cdot \frac{C_{\text{kal}}}{C_{\text{test}}} \quad (4.1)$$

Die prozentuale Einstellung  $q_{\text{test}}$  an der Steuerung eines Massenflussreglers ist durch den Maximalwert der Regeleinheit  $q_{\text{kal}(100\%)}$  gegeben und liegt hier bei  $q_{\text{kal}(100\%)} = 100\%$ . Der geforderte Durchfluss  $D_{\text{test}}$  steht im Verhältnis zum maximalen Durchfluss  $D_{\text{kal}(100\%)}$  des kalibrierten Gases. Die entsprechenden Konversionsfaktoren  $C_{\text{kal}}$  und  $C_{\text{test}}$  sind aus der Gas Konversionstabelle im Anhang des Benutzerhandbuchs von Bronkhorst [92] zu entnehmen. Für Gasgemische folgt der Konversionsfaktor  $C_{\text{mix}}$  mit folgender vereinfachter Gleichung 4.2.

$$C_{\text{mix}} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{V_i}{C_i} \right)^{-1} \quad (4.2)$$

Mit den Konversinsfaktoren  $C_i$  für  $n$  Gase und deren volumetrisch prozentuale Anteile  $V_i$  in der Gasmischung lässt sich somit  $C_{\text{mix}}$  bestimmen.

Für temperaturabhängige Messungen der Adsorption von Testgas-Molekülen in porösen Materialien werden die Sensoren in den nachfolgend beschriebenen Messreaktoren mit gesteuerter Temperaturregelung charakterisiert.

Als Sensorsignale werden die Phasenverschiebungen der beiden SAWs durch homodynes Mischen (vgl. Kapitel 2.4) und die Widerstandsänderung am WLD durch 4-Punkt-Messung detektiert. Die Analyse der Phasensignale erfolgt in dem Boxcar-Gate-Integrator. Eine optionale Phasenschleife vom Signal zum Frequenzgenerator bewirkt eine noch sensitivere Detektion, indem die Frequenz mit  $\Delta f$  im Generator durch das externe Phasensignal  $\Delta\varphi$  nachgeregelt wird [51]. Dabei reagiert das detektierte Signal ( $\frac{1}{2}AB \cdot \cos(\Delta\varphi)$ ) bei  $\Delta\varphi = 90^\circ$  im konstanten Nulldurchgang mit maximaler Steigung am sensitivsten auf Signaländerungen.

Die zwei Kanäle des Gate-Integrators detektieren das gepulste SAW-Signal und dessen Untergrundrauschen, welches mit einer analogen Recheneinheit zur Optimierung des Signal-/Rausch-Verhältnisses vom eigentlichen Signal subtrahiert wird. Durch ein LabView-VI, das auch sämtliche detektierten Signale zeitgleich am Computer erfasst und in einer Datentabelle ausgibt, erfolgt die Computersteuerung der Regeleinheiten.

Im Allgemeinen ist die gesamte Anlage wartungsarm, einzig die Molekularsiebe aus Abbildung 4.3 müssen je nach Häufigkeit der Anwendung und Reinheitsklasse der durchgeflossenen Gase zeitweilig reaktiviert werden. Dazu werden die Rohre in der Gaszuführung demontiert und die adsorbierten Stoffe wie  $\text{H}_2\text{O}$  durch Ausheizen mit einer Temperaturrampe von Raumtemperatur bis  $180\text{ }^\circ\text{C}$  im Trockenofen verflüchtigt. Mit den Molekularsieben werden die in einigen Testgasen im ppm-Bereich enthaltenen Wassermoleküle aus der Gasströmung gefiltert, da  $\text{H}_2\text{O}$  auch von MOFs adsorbiert wird und somit deren Poren verstopft.

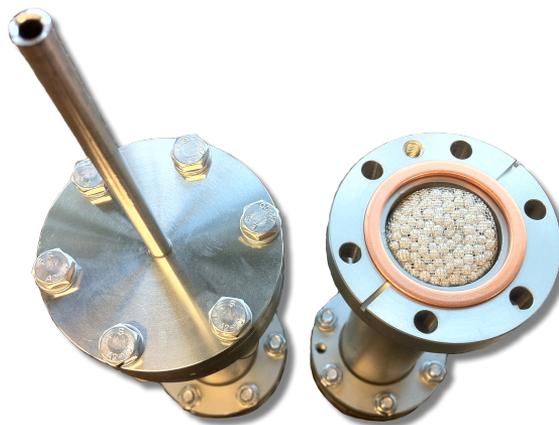


Abbildung 4.3.: In der Gaszuführung integrierte Molekularsiebe mit Porenaperturen zur Adsorption von  $\text{H}_2\text{O}$ .

## 4.1. Messreaktor mit Volumenkonzentration

Das große freie Volumen in dem Messreaktor charakterisiert diese Apparatur. Hier wird die Gaskonzentration durch das Volumenverhältnis von dem mit Trägergas gesättigten Messreaktor zu einem regelbaren Puls des Testgases eingestellt. Dabei regelt ein Massendurchfluss den Volumenanteil des Testgas-Pulses über eine bestimmte Zeit. Dieses Konzept ermöglicht eine Detektion von sehr niedrig konzen-

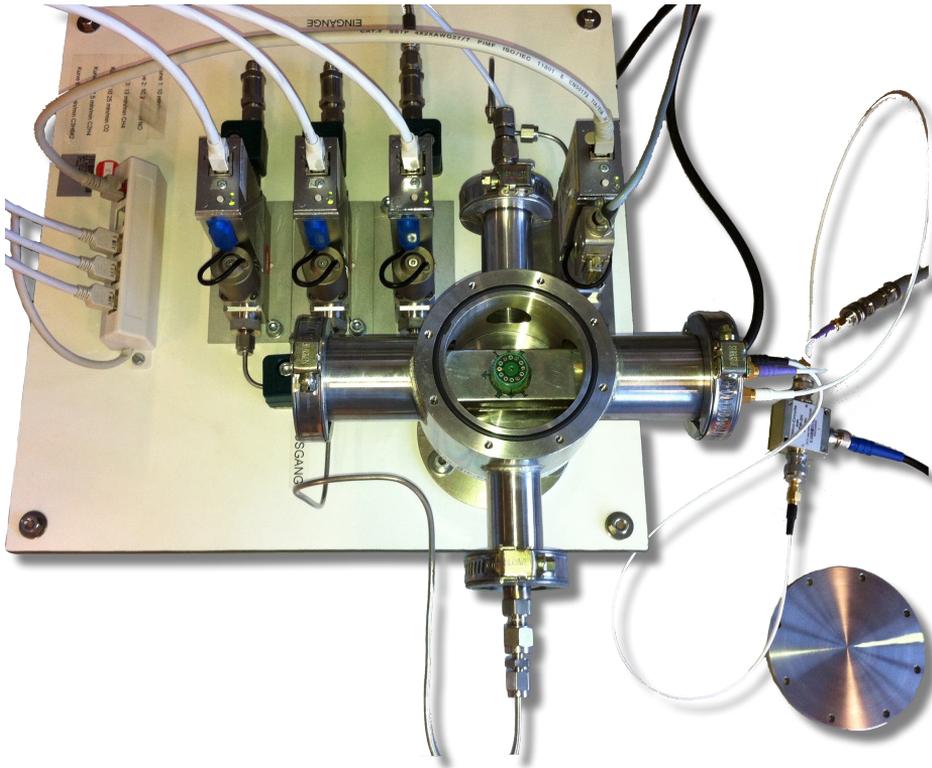


Abbildung 4.4.: Messreaktor mit einem Kammervolumen  $V_{\text{chamb}}$  von annähernd 600 ml und Einstellung der Gaskonzentration über die Volumenzusammensetzung durch Computer-gesteuerte Massenflussregler.

trierten Testgasen (ppm-Bereich) im Trägergas. Dabei kann entweder ein kurzer Testgas-Puls zu einem konstant gehaltenen Volumen von Trägergas in der Kammer gesetzt oder eine Strömung von verschiedenen Gaszusammensetzungen durch die Kammer geleitet werden. Der Ablauf einer Messung läuft mit vier gesteuerten Massenflussreglern durch ein in LabView entwickeltes Computerprogramm vollautomatisiert. Neben der Steuerung werden hier die Soll- und Ist-Werte der Massenflussregler zeitgleich zu den vom Sensor erfassten Daten in einer Datei ausgegeben. Die zeitlichen Abfolgen und Längen von Gaspulsen mit unterschiedlicher Zusammensetzung sowie Spülschritte der Kammer mit Trägergas werden mit drei Massenflussreglern realisiert. Der maximale Massendurchfluss  $D_f$  der Regler ist mit  $10 \text{ ml min}^{-1}$  auf Stickstoff kalibriert. Die vierte Regeleinheit stellt einen Druck  $p_s$  zur Messung im Reaktor von bis zu 4 bar ein. Folglich kann mit den Sensoren eine druckabhängige Adsorption von Gas-Molekülen in MOFs bestimmt werden. Die Aufnahme und das elektrische Kontaktieren der Sensoren im Messreaktor erfolgt über Chip-Halter mit ineinander greifenden Kontaktstiften.

## 4.2. Messreaktor für temperaturabhängige Kinetik der Gasadsorption

Für kinetische Messungen der Gasdiffusion in MOFs ist ein Messreaktor mit geringem Volumen erforderlich. Die Apparatur in Abbildung 4.5 hat ein freies Kammervolumen  $V_m$  mit eingesetztem Chip von 45  $\mu\text{l}$ . Dadurch und mit einer kurzen Gaszuführung von 70 mm sowie einem Schnellschaltventil (FESTO, MHE2-MS1H-5/2-M7-K, Schaltzeit  $< 2$  ms) wird die diffusive Verbreiterung eines Gaspulses mit angenähert rechteckigem zeitlichen Konzentrationsprofil in der kontinuierlichen Trägergasströmung minimiert. Zur Temperaturanpassung der Gase auf die Chiptemperatur, erfolgt die Gaszuführung durch den Probenhalter

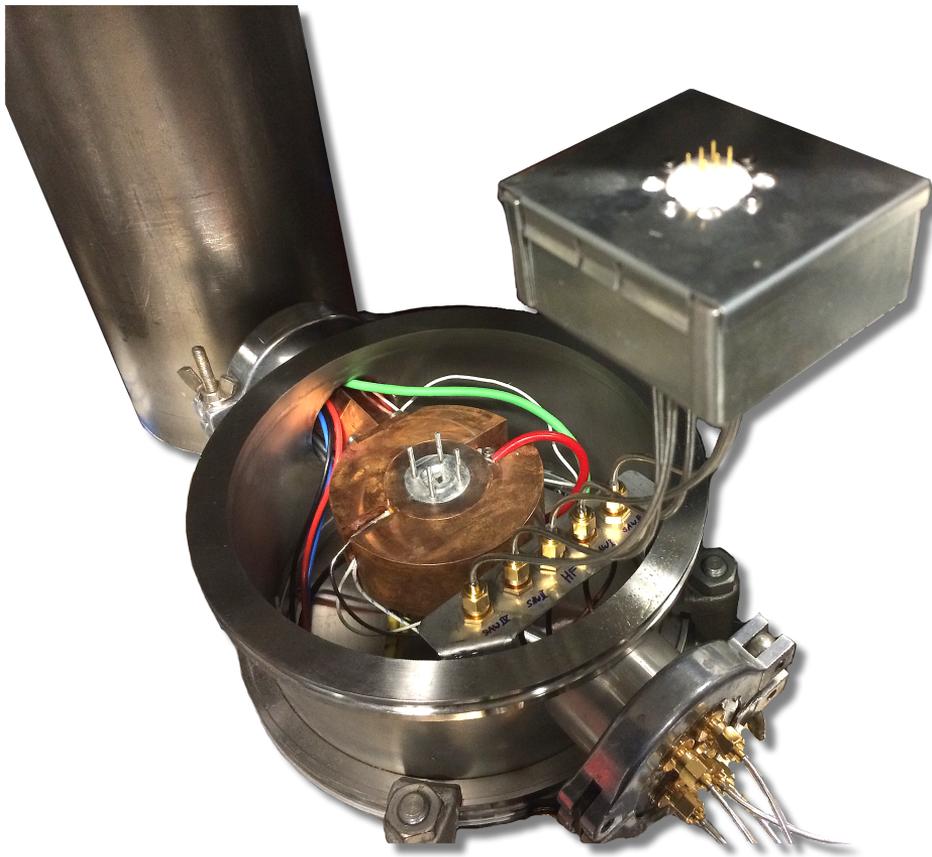


Abbildung 4.5.: Messreaktor für kin. Untersuchungen der Gasdiffusion in MOFs in Funktion der Zeit und Abhängigkeit der Temperatur; Thermische Ankopplung an einen Kryostat mit flüssigem Stickstoff ( $T_{\text{N}_2} < 77,15$  K); Temperaturanpassung durch eine Heizpatrone mit externer PID-Regelung; Signalerfassung durch Federkontaktstifte in der Verschlusskappe.

aus massivem Kupfer. Der Probenhalter selbst ist mit einem Kühlfinger an einen Kryostat gefüllt mit flüssigem Stickstoff angekoppelt. Zur thermischen Isolation sind sämtliche Bauteile von den Außenwänden im Kryostaten abgehängt, wobei dieser während der Experimente evakuiert wird. Ein externer PID-Regler analysiert die Temperatur im Probenhalter und versorgt die integrierte Heizpatrone mit Spannung. Somit wird der Temperatur von flüssigem Stickstoff aus der thermischen Ankopplung entgegen geheizt und der Sensor auf die je nach Anwendung gewünschte Temperatur  $T_S$  eingestellt. (Konstruktionszeichnung: Anhang C).

In den Verschlusskappen integrierte Federkontaktstifte übertragen die elektrischen Signale zum und vom SAW-Sensor über eine Verteilerschaltung aus der Probenkammer an die externe Datenanalyse. Je nach Anwendung und Konfiguration der Chips stehen der Messapparatur drei Verschlusskappen mit unterschiedlicher Kontaktierung aus Abbildung 4.6 zur Verfügung. Im Einzelnen sind diese für das Kontaktieren von Standard Dual- und Triple-IDT-Sensoren, Sensoren mit integrierten Wärmeleitfähigkeitsdetektoren sowie vierfachen Verzögerungsleitungen auf demselben Chip konstruiert. Bei der Standardkonfiguration werden die Si-



Abbildung 4.6.: Verschlusskappen des Messreaktors mit variierenden Möglichkeiten zur elektrischen Kontaktierung der Chips. Standardkonfiguration zum Kontaktieren eines Triple-IDT-Sensors (links); Weitere Kontakte zur Erfassung der SAWs eines Triple-IDT-Sensors und Dreileitermessung der integrierten WLDs auf dem Chip (rechts); Schaltung zur zeitgleichen Anregung und Datenanalyse von vier SAWs auf einem Chip (Mitte).

gnale mit zugehöriger Masse jeweils separiert an einem Federkontaktstift abgegriffen. In den weiteren zwei Verschlusskappen ist die Masse auf einen Federkontaktstift zusammengeführt. Daraus ergeben sich freie Kontakte zum einen für die Dreileitermessung an den on-Chip Wärmeleitfähigkeitsdetektoren und zum anderen für das zeitgleiche Anregen und Analysieren von vier SAWs auf demselben Chip. Durch die speziellen Konstruktionen der Verschlusskappen sind diese von der Probenkammer thermisch abgekoppelt. Eine Keramikscheibe dient zur elektrischen Isolierung zwischen den Federkontaktstiften. In Kombination mit dem Polytetrafluorethylen-Dichtring ist ein Wärmeübertrag von der Umgebung auf den Messreaktor minimiert. Die Kupfer-Abschirmung in den Verschlusskappen reduziert das elektrische Übersprechen der Stifte, welche nicht isoliert wie kleine Antennen wirken, und verbessert das Signal-Rausch-Verhältnis gegenüber äußeren Störquellen. Die entsprechenden Platinen verteilen die HF-Signalleitungen zu SMA-Steckern bzw. DC-Leitungen zu Steckverbindern.

### 4.3. Messreaktor zum Quanten-Sieben bei Tieftemperatur

Ein weiterer Messreaktor ist auf die speziellen Anforderungen des Quanten-Siebens (vgl. Kapitel 7) abgestimmt. Abbildung 4.7 zeigt die neuartig entwickelte Konfiguration einer Probenkammer mit elektrischer Kontaktierung und Kühlstufe in der Gaszuführung für Messungen bei Tieftemperatur, montiert auf einem Durchfluss-Kryostaten mit gasförmigem bis flüssigem Helium. Eine Besonderheit dieser Apparatur ist unter anderem durch die thermische Anpassung der Gitterstruktur von auf SAW-Sensoren gewachsenen MOFs an die kinetischen Durchmesser der Testgas-Moleküle gegeben. (Konstruktionszeichnung: Anhang C).

Zur Umsetzung dieser Messapparatur sind sämtliche Bauteile an den He-Kryostaten der Firma CryoVac [93] angepasst. Um die Wärmeübertragung von der Außenwand der gesamten Apparatur zum Kryostat abzuhalten, wird das in einer Edelstahl-Zuleitung einströmende Kältemittel Helium gleich zu Beginn durch ein großes vergoldetes Kupferrohr abgeschirmt. Der anschließende Kupferring dient als Aufnahme für ein weiteres nach oben verschlossenes dünnmanteliges Kupferrohr, welches als Wärmeabschirmung der gesamten Apparatur fungiert und in der Abbildung nicht dargestellt ist. Innerhalb dieser Abschirmung befinden sich sämtliche Tieftemperatur-Elemente. Der eigentliche Kryostat (matt vergoldeter Teil) befindet sich direkt im Anschluss an die Aufnahme der Abschirmung.

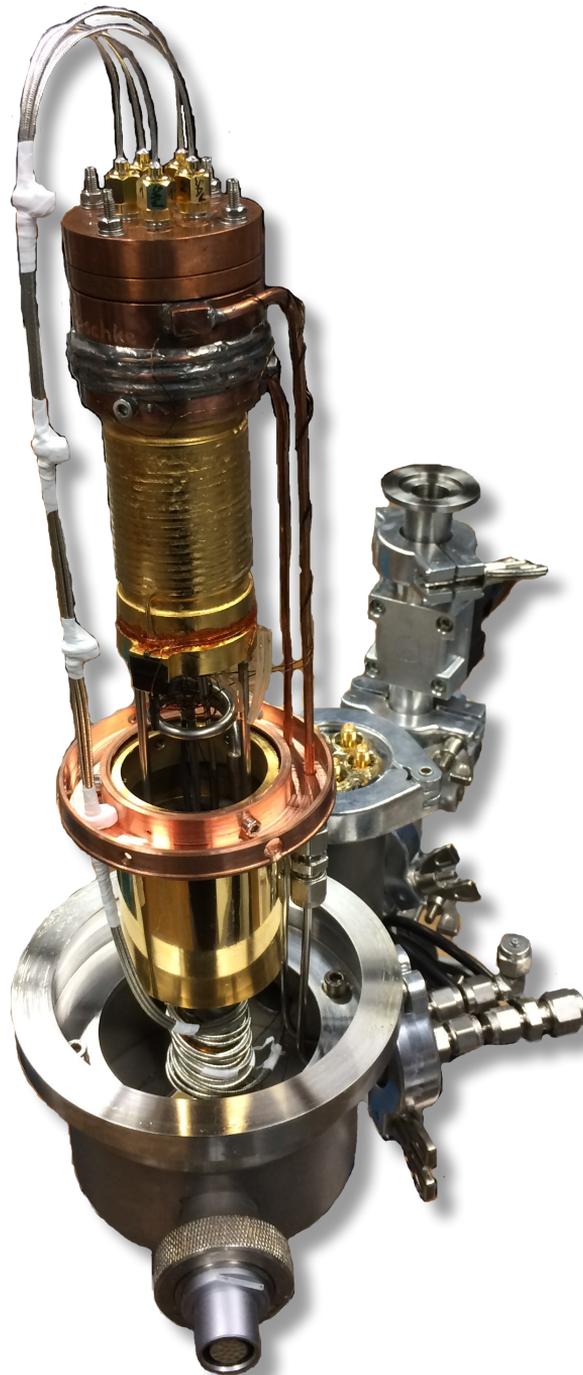


Abbildung 4.7.: He-Durchfluss-Kryostat mit Probenkammer für Messungen bei Tieftemperatur. Kompakte Konstruktion der Gaszuführung und elektrischen Kontaktierung mit Wärmeabschirmung wie im Text beschrieben.

Das zuvor beschriebene Element des Kryostaten regelt die Temperatur, indem das durchströmende Helium kühlt und eine Heizspule um die gesamte Außenfläche dieses Elements dagegen heizt. Des Weiteren ist dieses Element mit zwei Temperaturmessfühlern ausgestattet: einem Kohlewiderstand und einem Thermistor mit Widerständen von  $R_K = 116,3\Omega$  und  $R_T = 5,3\Omega$  bei Raumtemperatur, jeweils in 4-Leitertechnik verdrahtet. An dieses Kühlelement ist die Probenkammer als grundlegender Teil des Messreaktors mit Wärmeleitpaste angekoppelt. Direkt unterhalb der Probenkammer, welche in Abbildung 4.9 detailliert beschrieben ist, befinden sich im Abstand von 0,25 mm zum Chip zwei weitere mit 4-Leitertechnik verdrahtete und GI-Lack isolierte Temperaturmessfühler im Kupferzylinder. Hierbei handelt es sich um Allen-Bradley Kohlewiderstände mit  $R_{AB_1} = 8,2\text{k}\Omega$  und  $R_{AB_2} = 39\text{k}\Omega$ , welche wie nachfolgend beschrieben auf den entsprechenden Temperaturbereich kalibriert sind. Für einen optimalen thermischen Kontakt sind die Widerstände mit Apiezon N Fett [94], welches die Mikroporen der angrenzenden Flächen auffüllt, in die Bohrung eingesetzt. Durch den massiven Kupferzylinder des Messreaktors ist die PID-Regelung der Heizspule in Kombination mit dem Magnetventil zwar träge, jedoch räumlich weit genug vom Chip entfernt, um keinen Einfluss auf das Sensor-Signal zu nehmen. Somit übertragen sich die minimalen Temperaturkorrekturen von einem PID-Regler nicht auf den Sensor. Über eine 80 cm lange Zuleitung vom Schnellschaltventil bis zur Probenkammer werden die MOF-Kristalle auf dem SAW-Sensor mit den Testgasen versorgt. Mit drei Windungen um den Messreaktor ist die Leitung der Gaszuführung thermisch an die Temperatur des Sensors angeglichen. Um die Testgase auf die Temperatur des Sensors  $T_S$  anzugleichen, muss die Strömungsgeschwindigkeit in der Zuleitung je nach spezifischer Wärmekapazität der Gase mit dem Massendurchfluss adäquat geregelt sein. Am Übergang der Zuleitung von Kupfer auf Edelstahl außerhalb der Wärmeabschirmung wird die Gaszuführung vom Messreaktor thermisch abgekoppelt. Die komplexe, zweigeteilte Verschlusskappe aus massivem Kupfer beinhaltet eine Verteilerplatine von SMA-Steckern auf Federkontaktstifte. Nach dem Bestücken der elektronischen Verteilung in der Verschlusskappe wurde dessen freies Volumen mit einem vakuumdichten Keramikkleber ausgegossen und die beiden Komponenten mit einem Indiumdichtring fest miteinander zu einem Bauteil verbunden. Die rauscharmen Semiflex-HF-Leitungen mit geringem Querschnitt und acht Windungen um die Kühlmittelzuführung im Einlassbereich halten die äußere Wärmeübertragung gering. Mit der Verschlusskappe wird der eingesetzte Chip elektrisch kontaktiert und die Probenkammer zudem mit Indiumdichtringen absolut vakuumdicht verschlossen. Die Dichtungen aus Indium sind nach jedem Öffnen der Probenkammer zu ersetzen. Zur externen Signalverarbeitung sind die elektrischen Leitungen mit Steckverbindungen aus dem Kryo-

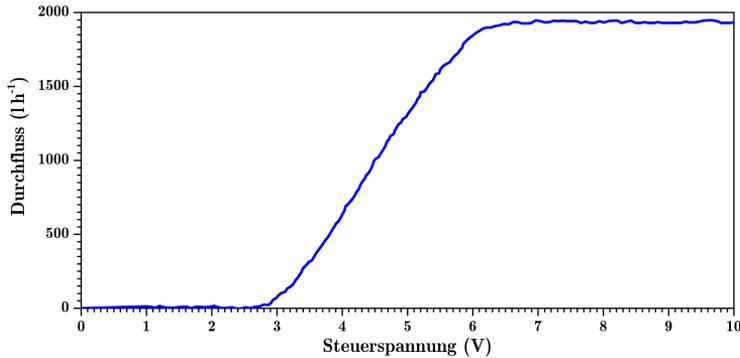


Abbildung 4.8.: Regelbarer Durchfluss der He-Strömung in Funktion der Steuerspannung am Magnetventil.

staten geführt. Die Gaszuführung ist direkt an das schnell umschaltende Ventil, welches mit den Massenflussreglern gekoppelt ist, angeschlossen. Evakuiert wird die Kryostat-Kammer über eine gesteuerte Pumpstation mit Vorpumpe und Turbopumpe auf einen Druck von bis zu  $4 \cdot 10^{-7}$  mbar.

Die Versorgung des Kryostaten mit dem durchströmenden Helium wird mit einem vertikalen Heber der Typenbezeichnung L-2034 von CryoVac erreicht. Eine mit einem Magnetventil gesteuerte Helium-Pumpe stellt die Strömungsmenge durch den Kryostaten ein und führt das zur Kühlung verwendete Helium in das System der He-Rückführung (Rückgewinnungsanlage für Helium des Instituts für Physik). Das Diagramm in Abbildung 4.8 veranschaulicht den einstellbaren Durchfluss in Funktion der Steuerspannung am Magnetventil. Weiterhin wird der Durchfluss von Helium mit einem Nadelventil im Heber direkt in der Helium-Kanne geregelt. Mit dem Durchfluss von flüssigem Helium ist der Kryostat auf die tiefste Temperatur von 6,8 K kalibriert.

Abbildung 4.9 zeigt die geöffnete Probenkammer mit eingesetztem Sensor-Chip der fünften Generation (vgl. Abbildung 5.2). Das Gas strömt zwischen den adaptierten Aufnahmen von oben nach unten durch den Messreaktor. In der Kupferaufnahme teilen sich die Durchführungen von Gaseinlass und -auslass in jeweils drei Bohrungen auf, um eine gleichmäßige Verteilung der Gase in der Probenkammer zu gewährleisten. Die vier Gewindestangen fungieren als Befestigung und Führungsschienen für die Verschlusskappe, damit deren Federkontaktstifte gezielt auf die Kontaktflächen des Chips treffen. Mit passend gebogenen Dichtringen aus Indium ist die Probenkammer für Ultra-Hochvakuum abgeschlossen, indem beim Verschließen der Probenkammer ein großer Druck auf die Dichtringe wirkt und das Indium in die angrenzenden Mikroporen des Kupfers fließt.

Durch die Erhebung um die Federkontaktstifte der Verschlusskappe ist dessen Abstand zur Probenkammer im Bereich des inneren Dichtrings geringer als im Bereich des Äußeren. Der äußere Dichtring dient lediglich zur Stabilität des Inneren hinsichtlich der großen Druckunterschiede vom evakuierten Bereich zur Probenkammer. Um Kurzschlüsse zu verhindern ist beim Einpassen der Dichtringe darauf zu achten, dass das Indium des inneren Dichtrings geringfügig dünner gewalzt wird und somit nicht bis zu den Kontaktstiften fließt. HF-Leitungen mit SMA-Steckern greifen die elektrische Signalführung durch die Verschlusskappe auf und leiten die Signale zur externen Signalanalyse weiter. Infolge der Konstruktion einer universellen Verschlusskappe ist diese für sämtliche, in dieser Arbeit entwickelten Chips anwendbar. Sofern ein Chip mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor in die Probenkammer eingesetzt ist, werden hier zwei HF-Leitungen sowie die Masse zur Dreileitermessung des Platin-WLDs verwendet.

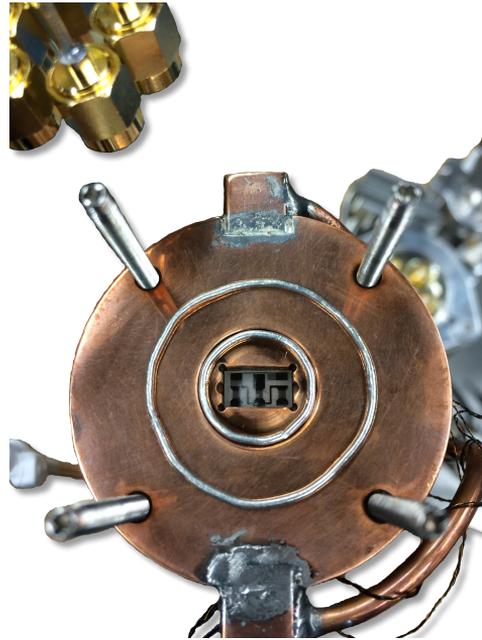


Abbildung 4.9.: Chipaufnahme mit Gaszuführung im Tieftemperatur Probenhalter.

Um die Allen-Bradley Kohleschichtwiderstände als Temperatursensoren einzusetzen, müssen diese an bereits bekannte Temperaturwerte kalibriert werden. Diese Kalibrierung wird hier an die temperaturabhängige Widerstandstabelle eines Cernox der Typenbezeichnung X58160 angeglichen. Dazu wird der Adapter mit Aufnahmen für zwei Allen-Bradley Widerstände und einem Cernox aus Abbildung 4.10 auf einen Messprobenstab montiert und mit sehr geringer Geschwindigkeit in eine Kanne mit flüssigem Helium getaucht. Damit die Luftmoleküle beim Abkühlen im Messprobenstab nicht einfrieren, wird dieser zunächst evakuiert. Anschließend wird zur Wärmeankopplung der Messproben an das gasförmige und flüssige Helium in der Kanne eine geringe Menge gasförmiges Helium (Volumenkonzentration von ca. 0,1 % vol) in den Messprobenstab geleitet.



Abbildung 4.10.: Adapter für zwei Allen-Bradley Widerstände und einem Cernox zur Tieftemperatur-Kalibrierung.

Im Adapter sind die Allen-Bradley Widerstände zur Temperaturstabilisierung in einem Abstand von knapp einem Millimeter zueinander in einem Kupferzylinder angeordnet. Zur Wärmeankopplung der Widerstände an den Cernox ist dieser mit seiner sensitiven Fläche und wärmeleitendem Fett auf den Kupferzylinder direkt über den Widerständen ausgerichtet. Der Anpressdruck des Cernox auf den Kupferzylinder ist durch die gefederte Kupferschraube regulierbar. Weiterhin handelt es sich bei der Druck ausübenden Platte um eine Beryllium-Kupfer-Legierung mit federnder Wirkung (Handelsname BERYLCO 25). Für weitere Anwendungen des Aufnahmeadapters sind an dieser Stelle die Gefahrenhinweise von Beryllium zu beachten. Da Beryllium insbesondere giftig ist, darf der Adapter

nur mit Handschuhen bedient werden. Die beiden Widerstände sowie der Cernox sind für 4-Punkt-Messungen auf den Kontaktstiften verdrahtet, wobei die jeweiligen Massen zusammengefasst sind. Die Stromstärke beim Messbetrieb beträgt  $1 \mu\text{A}$  je Schaltkreis.

Diese speziellen Kohleschichtwiderstände (Allen-Bradley) eignen sich als Temperatursensoren für Temperaturen  $T > 1 \text{ K}$  mit einem hohen Widerstandswert  $R_{\text{AB}}$  (und  $dR_{\text{AB}}/dT$ ) bei niedrigen Temperaturen. Die erfassten Daten der Allen-Bradley Widerstände während des langsamen Kühlvorgangs beziehen sich auf die Widerstandswerte des Cernox und können nicht direkt einer Temperatur zugeordnet werden. Für Temperaturen in Funktion der Widerstandswerte werden die bereits bekannten Werte des kalibrierten Cernox durch eine Polynomfunktion 9. Grades angepasst (Abbildung 4.11 (a)). Um die zugehörigen Temperaturen zu bestimmen, wird diese Funktion anschließend auf die experimentell bestimmten Daten des Cernox und die zugehörigen Allen-Bradley Widerstandswerte (Abbildung 4.11 (b)) angewendet. Die Abstufungen in den temperaturabhängigen Widerstandskennlinien sind auf Messartefakte der 4-Punkt-Messung zurückzuführen. An diesen Positionen schalten die Keithley-Multimeter automatisch in einen sensitiveren Messbereich. Für Temperaturen unterhalb  $10 \text{ K}$  zeigen die Allen-Bradley Widerstände die höchste Sensitivität auf Temperaturänderungen.

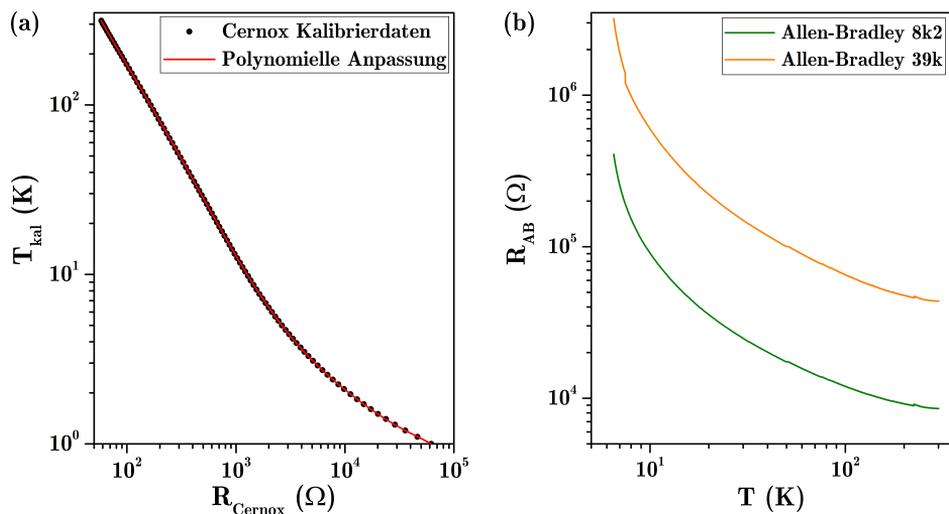


Abbildung 4.11.: Thermische Kennlinie der kalibrierten Widerstandswerte vom Cernox (a) und experimentell bestimmte temperaturabhängige Kennlinien der Allen-Bradley Kohleschichtwiderstände (b).

Eine Alternative zur Bestimmung der Kennlinie zum Temperaturverhalten von Kohleschichtresistoren bietet die halbempirische Gleichung 4.3 von F. Hoare, L. Jackson und N. Kurti [95, S. 233]. Diese Gleichung gilt insbesondere in einem Temperaturbereich von 4 K bis 20 K mit einer sehr präzisen Übereinstimmung, ist jedoch auch auf den gesamten experimentell bestimmten Temperaturbereich von 6 K bis zur Raumtemperatur abschnittsweise anwendbar.

$$\log_{10}R + \frac{K}{\log_{10}R} = 2b + \frac{a}{T} \quad (4.3)$$

Mit dem allgemeinen Widerstandswert  $R$  für Kohleschichtresistoren in Ohm ( $\Omega$ ) und der Temperatur  $T$  in Kelvin (K) sind die Konstanten  $K$ ,  $b$ ,  $a$  empirisch (experimentell) zu bestimmen. Dazu werden die Widerstände  $R_{\text{AB}}$  bei drei bekannten Temperaturen (z.B. Raumtemperatur, flüssiger Stickstoff und flüssiges Helium) gemessen, woraus drei Gleichungen mit drei Unbekannten resultieren. Infolgedessen sind die Konstanten  $K$ ,  $b$ ,  $a$  durch Lösen des linearen Gleichungssystems nach dem Algorithmus des gaußschen Eliminationsverfahrens (Matrizenrechnung) bestimmbar. Da die Konstanten je nach festgelegtem Temperaturbereich variieren, müssen diese abschnittsweise in jedem Bereich neu berechnet werden. Zur Herleitung der Widerstände aus der halbempirischen Gleichung 4.3 wird diese zu einer quadratischen Gleichung 4.4 umgeformt.

$$(\log_{10}R)^2 - \left(2b + \frac{a}{T}\right) \cdot \log_{10}R + K = 0 \quad (4.4)$$

Durch Lösen der quadratischen Gleichung lassen sich die Widerstände nach Gleichung 4.5 bestimmen.

$$\log_{10}R = \frac{2b + \frac{a}{T}}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{\left(2b + \frac{a}{T}\right)^2 - 4K} \quad \text{und} \quad R = 10^{\log_{10}R} \quad (4.5)$$

Die zugehörigen Temperaturen sind durch Gleichung 4.6 ausgedrückt.

$$T = a \cdot \left( \log_{10}R + \frac{K}{\log_{10}R} - 2b \right)^{-1} \quad (4.6)$$

Abbildung 4.12 stellt den Vergleich der Methoden zur Definition der Widerstandswerte in einem Temperaturbereich von 20 K - 80 K dar. Um Abweichungen von berechneten zu experimentellen temperaturabhängigen Widerständen zu minimieren, ist der gesamte Temperaturbereich von 20 K - 320 K in fünf Abschnitte je 60 K eingeteilt. Dabei zeigen die berechneten Kennlinien der beiden Allen-Bradley Resistoren in Abhängigkeit der Temperatur eine exakte Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Daten. Das halbempirische Charakterisieren der Kennlinien optimiert die experimentellen Daten, indem diese Funktionen nicht durch Messartefakte von Multimetern beeinflusst werden. Mit dem nichtlinearen thermischen Verhalten der Widerstände sind die Empfindlichkeiten der Allen-Bradley Resistoren abhängig von dem gewählten Temperaturbereich und erreichen beispielsweise eine maximale Sensitivität von  $S_{AB}(8k2) = 2,49 \cdot 10^{-4} \text{ K } \Omega^{-1}$  und  $S_{AB}(39k) = 3,58 \cdot 10^{-5} \text{ K } \Omega^{-1}$  zwischen 10 und 20 K.

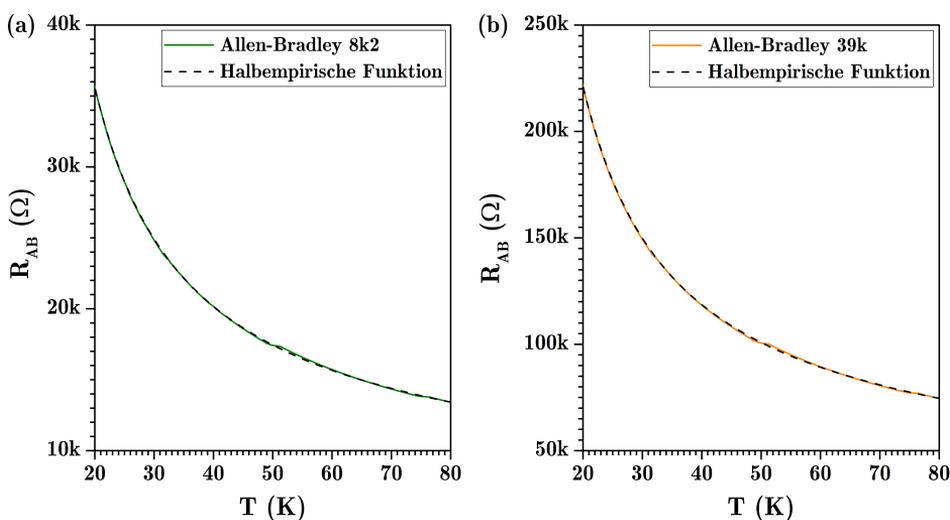


Abbildung 4.12.: Experimentell und empirisch bestimmte temperaturabhängige Kennlinien der Allen-Bradley Resistoren in einem Temperaturbereich von 20 bis 80 K für  $R_{AB} = 8,2 \text{ k}\Omega$  (a) und  $R_{AB} = 39 \text{ k}\Omega$  (b).

## 5. Sensorische Anwendungen von MOFs

Selektivität, Sensitivität, Schnelligkeit, Stabilität und Schlichtheit stehen neben der Wiederverwendbarkeit für die wichtigsten Eigenschaften und die Zielsetzung eines jeden Sensors. Ein optimales Sensor-Signal äußert sich dabei in einer eindeutigen Echtzeit-Messung, anstatt einer maximalen Intensität, welche analog oder digital nachbearbeitet werden kann.

Dieses Kapitel beruht zu einem großen Teil auf der bereits veröffentlichten Publikation [3] und ist hier ausführlicher dargestellt.

Hierbei werden dünne Filme von Metall-Organischen Gerüsten mit unterschiedlichen Porengrößen auf einem Substrat aus Lithiumniobat für die akustische Oberflächenwellen Sensorik gewachsen. Diese Zusammensetzung findet eine Anwendung im Bereich der sehr sensiblen und äußerst spezifischen Gassensorik [14]. Zunächst werden MFU-4 Kristalle [55] mit deren kleinsten Porenöffnung von 2,5 Å untersucht, welche hoch sensitiv und selektiv auf die Detektion von CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, He, NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O-Dampf ansprechen. Die Selektivität des Sensors wird durch die Porosität und den Gastransportmechanismus des Gerüstmaterials bestimmt. Das selektive Ansprechen von MOFs auf Gase lässt sich weiterhin spezifizieren, indem beispielsweise zwei Kristallgerüste bei der Synthese ineinander verschachtelt werden oder das Gerüst selbst gestaucht bzw. verschoben wird. Diese Flexibilität der Selektivität ist ein enormer Vorteil hinsichtlich alternativer Sensoren mit Zeoliten, Polymeren oder Photolumineszenz, welche nur auf das jeweils abgestimmte Gas ansprechen.

Auf den zur Detektion angepassten SAW Verzögerungsleitungen werden MOF Kristalle mit einer Kantenlänge von bis zu 200 nm direkt aus der Dimethyl-Formamid-Lösung (DMF) auf dem sensitiven Bereich der Chipoberfläche gewachsen. Solch ein SAW Sensor reagiert innerhalb von Millisekunden selektiv auf sehr

geringe Konzentrationen von weniger als 1 ppmv, wobei der Konzentrationsbereich derzeit noch durch das System der Gasmischung limitiert ist. Diese einzigartige Kombination aus Empfindlichkeit und schneller Reaktionseigenschaft ermöglicht neben der Sensorik auch Echtzeit-Untersuchungen der Sorptionskinetik während der Gasaufnahme und -abgabe. Durch Vergleichen der Schallgeschwindigkeiten des MOF beschichteten Bereichs mit einem Referenzkanal auf demselben Chip, wird die eigentliche Gasdetektion realisiert [24]. Charakteristisch für SAW-Sensoren ist die sehr überschaubare und kostengünstige Herstellung der Chips. Werden die einzigartigen Eigenschaften der MOFs wie einstellbare Porengrößen und enorm große interne Oberflächen mit der SAW-Sensorik kombiniert, ermöglicht dies vielfältige Sensoranwendungen.

## 5.1. SAW Chip-Layout

Das Prinzip eines SAW Sensors funktioniert durch Messen und Vergleichen einer relativen Phasenänderung  $\Delta\Phi$  zwischen den Oberflächenwellen über das Probestück und einem Referenzkanal. Für eine gegebene Länge des Ausbreitungswegs der SAW, bezieht sich  $\Delta\Phi/\Phi_0$  direkt auf eine relative Geschwindigkeitsänderung  $\Delta\nu/\nu_0$  und schließlich auf die relative Frequenzänderung  $\Delta f/f_1$ , welches durch Gleichung 2.58 in Kapitel 2.3 ausgedrückt ist.

Während dieser Arbeit wurde der Messaufbau sowie die SAW-Chips, wie in Abbildung 5.1 dargestellt an die Anforderungen der Messpräzision sowie Sensitivität stetig weiterentwickelt, wobei der aktuelle Sensor mittlerweile in der fünften Generation (vgl. Abbildung 5.2) konstruiert ist.

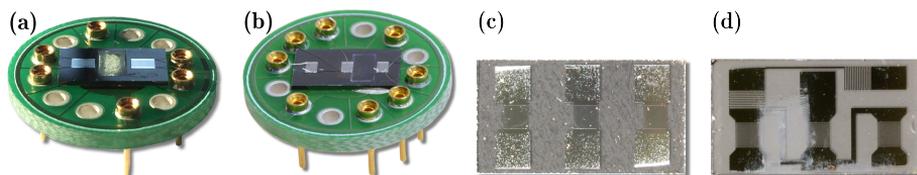


Abbildung 5.1.: (a) Erster Chip mit MFU-4 auf nur einer Verzögerungsleitung und erzeugtem Referenzkanal durch einen Mini-Circuits Power-Splitter und BNC-Kabel, gebondet auf einem Substratträger; (b) Weiterentwicklung des Referenzkanals durch zwei Verzögerungsleitungen auf demselben Chip für unabhängige Messungen gegenüber äußeren Einflüssen; (c) Anpassung des Chips mit Kontaktpads für Federkontaktstifte an den neuen Messreaktor mit geringem Volumen; (d) Ergänzung eines Onboard-Wärmeleitsensors aus Platin zur Diffusionskontrolle.

Zur Herstellung der Strukturen auf dem Chip werden mit optischer Lithographie durch Kontaktbelichtung des Positivlacks Microposit S1813 [96] mit Schattenmasken sowie Entwicklung in Microposit E351 [97] die erforderlichen Bereiche freigelegt. Dabei werden die entsprechenden Kontaktpads und Zuleitungen aus entworfenen CAD-Masken jeweils um Triple-IDTs der Standardmasken in einem weiteren Belichtungsschritt erweitert. Hierbei sind sämtliche Leiterbahnen sowie die IDTs auf 50 Ohm angepasst. Ein anschließendes Sauerstoffplasma aktiviert das Substrat und entfernt Lackrückstände. Als Haftvermittler für alle Metalle dient eine Schicht aus 5 nm Titan. Verschiedene Metalle auf einem Chip sind in aufeinanderfolgenden Schritten zu bedampfen, wobei IDTs aus Aluminium (geringes zu bewegendes Gewicht durch die SAW) und Wärmeleitensoren (geringe Wärmeleitfähigkeit für präzise Detektion) aus Platin hergestellt werden. Ein Lift-Off Prozessschritt in *n*-Methyl-Pyrrolidone (NMP) [98] löst die übrige Lackschicht und hebt das überstehende Metall ab. (Prozessparameter: Anhang D)

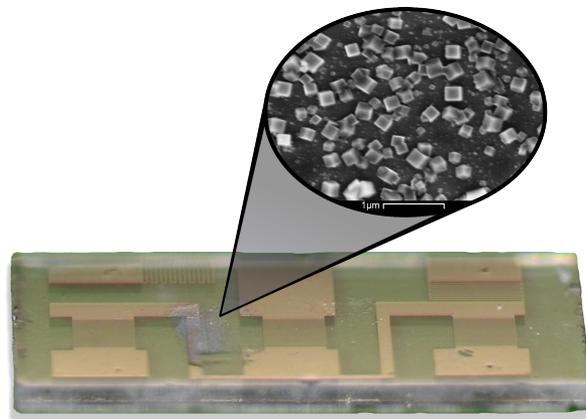


Abbildung 5.2.: Konstruktion des weiterentwickelten SAW-Sensors mit sensibilisiertem Bereich (links) und Referenzkanal (rechts). Am zentralen IDT wird die SAW angeregt und an den beiden äußeren IDTs detektiert. Dabei kann sowohl die übertragene Amplitude als auch eine relative Phasenverschiebung zwischen Probe und Referenz als sensorisches Signal dienen. Der Ausschnitt zeigt eine REM-Aufnahme der auf dem Chip als MFU-4-Monolage synthetisierten Kristalle. Die metallisierten Strukturen am oberen Chip-Bereich sind schnelle und empfindliche Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, um damit Änderungen in der Gasströmung auf dem Chip zu überwachen. Diese Thermometer sind durch eine zusätzliche Passivierungsschicht aus  $\text{SiO}_x$  zwischen dem Mäander aus Platin und Substrat für einen geringeren Wärmeübertrag optimiert.

Die wesentlich genannten Entwicklungsstufen aus Abbildung 5.1 beruhen auf einer simplen Verzögerungsleitung mit darauf synthetisierten MOFs. Hierbei teilt

sich das einkoppelnde Signal zunächst durch einen Splitter<sup>i</sup> in zwei gleiche Signale für den Chip (a) und die Referenzleitung auf. Anschließend werden die Signale mit einem Mischer<sup>ii</sup> homodyn gemischt und somit der Phasenunterschied zwischen der SAW (Signal über den aktiven Bereich des Chips) und dem Signal über den als BNC-Leitung angeschlossenen Referenzkanal verglichen. Für eine höhere Temperaturstabilität des Sensors, wird eine zweite Verzögerungsleitung auf dem selben Chip (b) als Referenzkanal integriert. Mit der Optimierung des Messreaktors durch besser abgeschirmte Signalleitungen sowie einer Volumenbegrenzung der Probenkammer erfolgt die nächste Entwicklungsstufe des Chips. Der Chip (c) ist von jetzt an ausgestattet mit Kontaktpads für Federkontaktstifte, welche in der Verschlusskappe des Messreaktors integriert sind. Dadurch wird das Bonden auf einen Substratträger überflüssig. Ein weiterer Fortschritt ist mit zusätzlichen Masseleitungen in umgekehrter Polung der IDTs auf dem Chip (d) gekennzeichnet, wodurch Feldeffekte und das elektrische Übersprechen zwischen den IDTs reduziert werden. Zudem enthält der Chip einen Wärmeleitfähigkeitssensor (WLD) aus Platin, welcher einen Gasaustausch in der Messkammer verzögerungsfrei detektiert. Da die Trägheit dieses Sensors jedoch von der Wärmeleitfähigkeit  $\kappa$  des Substrats abhängt, wird für den Chip in Abbildung 5.2 eine 400 nm dicke Schicht aus Quarzglas zwischen dem Sensor und dem Substrat mit  $\kappa_{SiO_2} < \kappa_{LiNbO_3}$  als Wärmeisolierung thermisch aufgedampft. Diese sorgt für steilere Flanken des vom WLD detektierten Rechtecksignals auf Änderungen der Gaszusammensetzung. Nachfolgende Messungen werden an dem in Abbildung 5.2 dargestellten aktuellen Chip-Design vorgenommen.

## 5.2. Zn-BBTA/Zn-BTDD sensitive Beschichtung

Um das Kristallwachstum der MOFs zu steuern, wird die Konzentration verglichen mit der bereits veröffentlichten Rezeptur von D. Volkmer et al. [55, 56] für diese Synthesen reduziert. Somit kann die Schichtdicke und Morphologie des abgeschiedenen Films auf dem Chip exakt gesteuert werden. Das Syntheserezept der folgenden Sensoren besteht aus einer Mischung von Linker (20 mg H<sub>2</sub>-BBTA für MFU-4; 12 mg H<sub>2</sub>-BTDD für MFU-4l) und Metallionen (0,5 mmol wasserfreie ZnCl<sub>2</sub>-Lösung), gelöst in Dimethylformamid (12 ml DMF). Vor der eigentlichen MFU-4l Synthese ist zu berücksichtigen, dass der langkettige H<sub>2</sub>-

<sup>i</sup>Leistungsteiler, der die elektromagnetische Leistung einer Welle abzweigt und mit zwei voneinander getrennten Leistungsanteilen, je nach Bauform des passiven Bauelements, ausgibt.

<sup>ii</sup>Richtkoppler, der die Leistungsanteile zweier gleichfrequenten Wellen multipliziert (Gl. 2.63).

BTDD-Linker zunächst in erwärmtem DMF deprotoniert werden muss. Mit einer Temperatur  $T_{dp}$  von  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist diese zunächst höher als bei der MOF-Synthese ( $T_{dp} > T_{syn}$ ). Aus diesem Rezept entstehen bei einer wachstumsfördernden Temperatur  $T_{syn}$  von  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  während der Synthese homogene, kubisch geformte MOF-Mikrokristalle mit charakteristischen Kristalldimensionen im Bereich von  $100\text{ nm}$  bis  $200\text{ nm}$ . Geringere Konzentrationen dieser Zusammensetzung führen zu kleineren Kristallen, wobei zu hoch dosierte Konzentrationen einige lokal begrenzte Anhäufungen von MOFs auf dem Chip bei gleichbleibenden Kristallgrößen bewirken.

Die Schichtdicke sowie Abstandsdichte der einzelnen MOF-Kristalle wird durch die Zeitdauer der Synthese (zwischen  $15$  und  $60$  Minuten) eingestellt. Innerhalb dieser Syntheszeit wird eine reproduzierbare, homogene Oberflächenbeschichtung von  $73,5$  bis  $175,9\%$  mit den entsprechenden MOFs erreicht. Die sensitive Flächenbedeckung korreliert unmittelbar mit dem Detektionssignal. Die Intensität kann durch mehrschichtige MOF-Lagen gesteigert werden, da somit mehr Masse des Prüfgesetzes adsorbiert wird. Allerdings reduziert diese Umschichtung des Prüfgesetzes in untereinander angeordneten MOF-Kristallen die Dynamik des Sensors. Ein idealer Schichtaufbau, unter Berücksichtigung beider Merkmale, besteht aus einer MOF-Monolage mit geringfügigen Abständen zwischen den einzelnen Kristallen im Nanometer-Bereich. Dadurch sind jeweils fünf Flächen der kubischen Kristalle für die Gasaufnahme geöffnet. Die beiden MOF-Typen weisen erhebliche Unterschiede, insbesondere in Bezug auf deren kinetischen Durchmesser der Porengrößen und -aperturen auf. MFU-4 spricht mit einer Porenapertur von nur  $2,52\text{ \AA}$  ausschließlich auf sehr kleine Moleküle an, während MFU-4l ( $9,13\text{ \AA}$  Porenapertur) auch größere Moleküle adsorbiert.

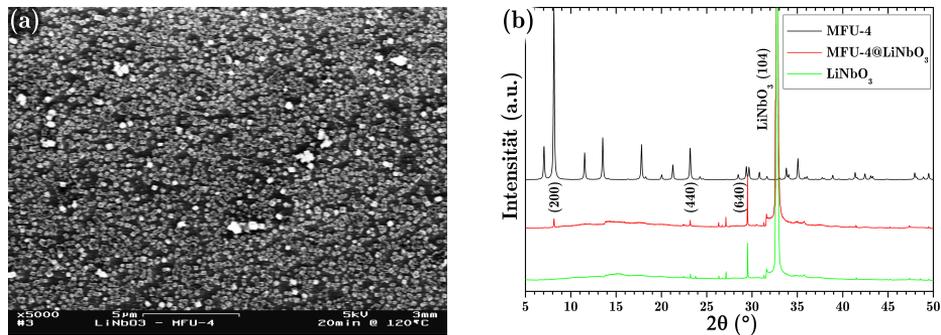


Abbildung 5.3.: (a) REM-Aufnahme von MFU-4 Kristallen mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von etwa  $200\text{ nm}$  auf einer  $\text{LiNbO}_3$  Einkristall-Oberfläche; (b) XRD-Aufnahme von MFU-4 Kristallen (schwarz), MFU-4 gewachsen an der  $\text{LiNbO}_3$ -Oberfläche (rot) und  $\text{LiNbO}_3$  (grün) als Referenz.

Um die dünnen MOF-Filme auf dem  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat zu wachsen, werden die Chips zunächst im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt und anschließend unter einem Stickstoffstrom getrocknet. Direkt danach wird der Chip mit der aktiven Oberfläche kopfüber in die Reaktionskammer aus elastischem Polydimethylsiloxan (PDMS) gedrückt (vgl. Abbildung 5.4 (a)). Diese Kammer deckt die Chip-Oberfläche bis auf eine Öffnung über einer der beiden Verzögerungsleitungen luftdicht ab. Abbildung 5.4 (b) zeigt den Chip mit Reaktionskammer in einem Becherglas voll Lösung im Abstand von 5 mm zum Gefäßboden. Für die Synthese von MFU-4 sowie MFU-4l wird ein solvothermales Verfahren zur Kristallabscheidung auf der Oberfläche des Chips eingesetzt. Während der Synthese binden die MOFs über die  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen an die Oxidanteile der  $\text{LiNbO}_3$ -Oberfläche und ergeben zusammen mit dem in DMF deprotonierten Linker eine erste Schicht. Mit diesem Prozess wachsen bis zu 200 nm große kubische MOF Kristalle auf dem geforderten Bereich des Chips. Ein optionales Sauerstoffplasma auf den Chips fördert das Kristallwachstum der Dünnschichten während der Synthese. Die MOF-Synthese wird je nach Oberflächenbedeckung mit entsprechender Synthesedauer in reinem DMF abgebrochen und auf Raumtemperatur abgekühlt, in Methanol gereinigt und unter reiner Stickstoffströmung getrocknet.

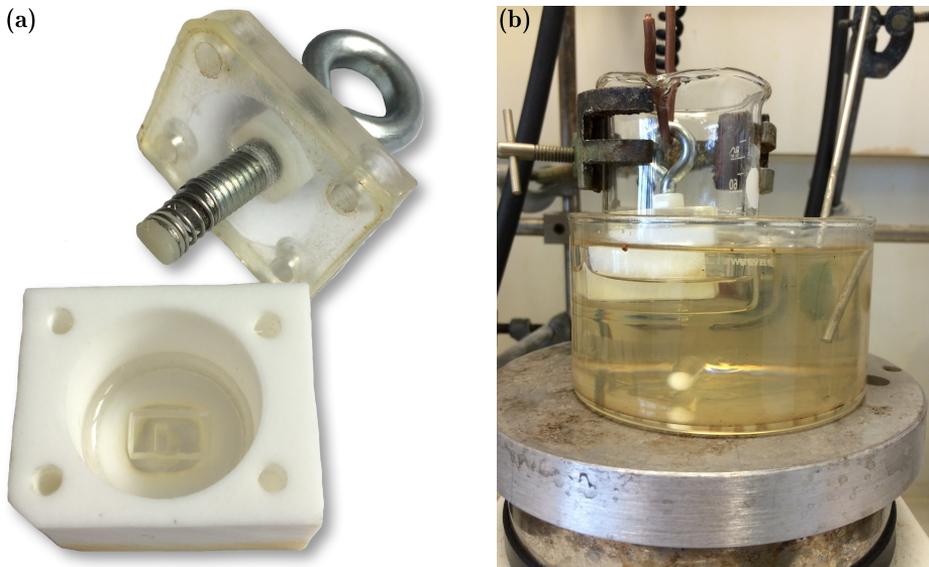


Abbildung 5.4.: (a) Reaktionskammer zur Synthese der MOFs auf einem definierten Bereich des Chips. Der im Verschlussdeckel integrierte Stempel drückt den Chip mit einer definierten Federkraft  $F_S$  von 1,3 N auf die passgenaue PDMS Einkerbung in der Reaktionskammer. Durch die Schattenmaske aus PDMS wachsen die MOFs nur auf einer Verzögerungsleitung des Triple-IDT-Chips. (b) MOF-Synthese mit installierter Reaktionskammer im Becherglas und Wärmeübertrag vom Ölbad.

Zur sensorischen Eignung werden die MOF Kristalle bei einer Temperatur  $T_{\text{aktiv}}$  von  $320^\circ\text{C}$  in Vakuum aktiviert. Hierbei verflüchtigen sich die eingeschlossenen Lösungsmittelmoleküle durch die Porenaperturen. Die Synthese von MFU-4l verläuft nach demselben Schema, mit der Ausnahme, dass die in diesem Fall längeren Linker zuvor für 30 min bei  $T = 140^\circ\text{C}$  in DMF gelöst werden. Ein anschließender Zwischenkühlschritt gewährleistet, dass sofort nach der Zugabe von  $\text{ZnCl}_2$  zum Linker kein spontaner MFU-4l-Niederschlag entsteht, sondern die MOFs durch kontrolliertes Ausfallen aufwachsen. Die Topographie der auf diese Weise präparierten dünnen Filme aus  $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{BBTA})_3]$  und  $[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{BTDD})_3]$  auf dem  $\text{LiNbO}_3$ -Chip wird mit Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rasterelektronenmikroskopie (REM) überprüft. REM-Bilder wie in Abbildung 5.3 (a) zeigen, dass die empfindlichen Bereiche des Chips mit einer nicht durchgehenden Monolage von 200 nm großen Kristallen bedeckt sind, welche überwiegend mit ihren [001] Kristallflächen auf der Substratoberfläche gebunden sind. Eine XRD-Analyse (vgl. Abbildung 5.3 (b)) derselben Probe stellt die kubische Kristallmorphologie der auf dem Sensorsubstrat gezüchteten MFU-4 Kristalle unter Beweis.

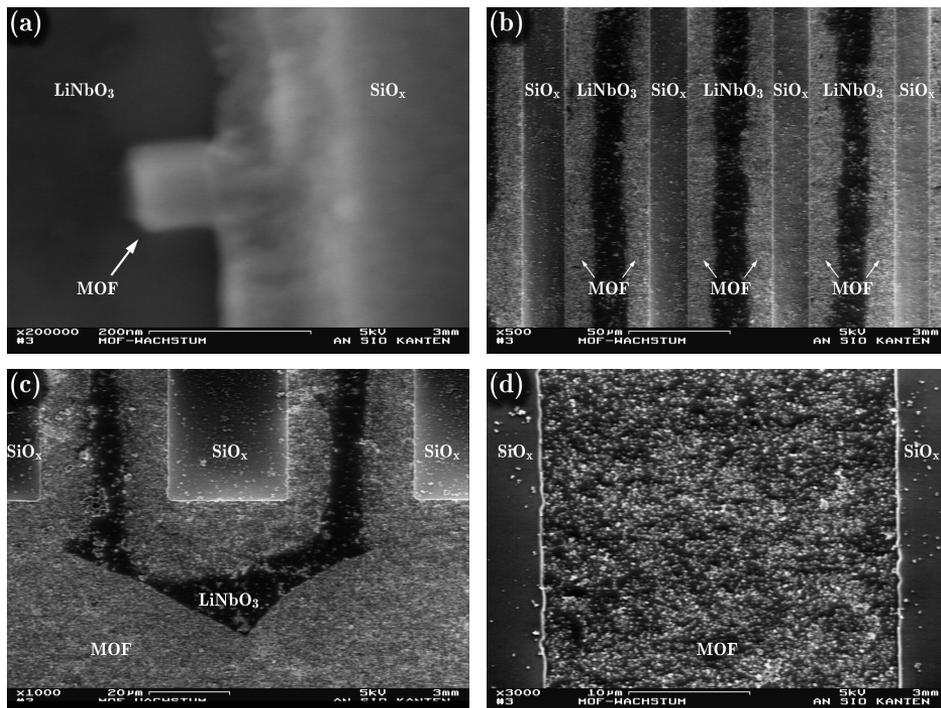


Abbildung 5.5.: (a) Beginn des epitaktischen Wachstums an zwei Kristallflächen ( $\text{SiO}_x$  und  $\text{LiNbO}_3$ ) nach 5 min Syntheszeit; (b) Wachstumsrichtung ausgehend von den  $\text{SiO}_x$ -Kanten nach 15 min; (c) Kristallwachstum nach 20 min; (d) restlos bewachsene Kristallschicht zwischen zwei  $\text{SiO}_x$ -Kanten auf dem  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat nach 30 min.

Um das Kristallwachstum der MOFs zu überprüfen, werden zunächst unterschiedliche Formationen aus  $\text{SiO}_x$  auf dem Substrat mittels thermischem Bedampfen bzw. reaktivem Ionenätzen (RIE) durch Lackmasken angeordnet. Der Prozess mit RIE durch eine  $\text{SiO}_x$ -Schicht zurück auf das  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat sorgt hier für steilere Flanken. Diese vorgegebene Strukturen im Substrat begünstigen das Aufwachsen mit bevorzugter Kristallorientierung (ähnlich zum epitaktischen Wachstum) einer Monolage von MFU-4 Kristallen. Dies kommt durch die stärkeren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit zwei Flächen anstatt nur einer Fläche zustande. Die  $\text{SiO}_x$ -Kanten wirken sich auf den Ursprung des Kristallwachstums ortsabhängig aus, da die kubischen MOFs vorzugsweise an zwei Flächen, also auf dem Substrat und einer  $\text{SiO}_x$ -Kante, aufwachsen. Eine noch höhere Wahrscheinlichkeit für den Ausgangspunkt eines Kristallwachstums bieten drei Flächen, demnach eine Eckenkante der  $\text{SiO}_x$ -Struktur, wie in Abbildung 5.6 (b) dargestellt. Abbildung 5.5 veranschaulicht einige der zahlreichen Anordnungen zur experimentellen Bestätigung der bevorzugten Kristallorientierung an zwei Flächen.

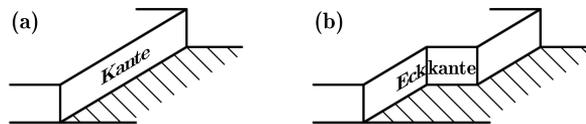


Abbildung 5.6.: Schematische Darstellung der  $\text{SiO}_x$  Kanten (a) und Eckenkanten (b) als Ausgangspunkt für das Kristallwachstums an zwei bzw. drei Flächen.

Eine weitere Methode, um das Kristallwachstum extern zu beeinflussen, beruht auf dem Einsatz elektrischer Felder. Ein erstes Experiment bei hoher Dosierung zeigt bereits eine Tendenz des ausgerichteten Kristallwachstums. Dabei wird das  $\vec{E}$ -Feld über IDTs als sich wiederholende Feldplatten auf dem Substrat erzeugt. Montiert auf einem speziell angefertigten Halter, befindet sich das Substrat mit nach unten gerichteter aktiven Oberfläche in der Lösung. Die elektrische Feldstärke  $\vec{E}$  bezieht sich auf das Verhältnis von angelegter Gleichspannung (15 V) zum Plattenabstand ( $4,4 \mu\text{m}$ ) und beträgt demnach  $3,4 \text{ MV m}^{-1}$ . Die Konzentration der MOF-Lösung liegt bei 1,5 ml der 1 mol  $\text{ZnCl}_2$ -Lösung und 60 mg  $\text{H}_2$ -BBTA-Linker in 24 ml DMF, welche 80 min bei  $110^\circ\text{C}$  auf dem Substrat wachsen. Die Funktion der Feldplatten wird bei der Synthese über Strom- und Spannungsmessung kontrolliert. Dies zeigt zunächst keinen Stromfluss an Luft, folglich ist der Widerstand  $R_C \approx \infty$ . Die geringfügige elektrische Leitfähigkeit von DMF führt zu einer messbaren Stromstärke  $I_{\text{blind}}$  von 0,25 mA und einem Widerstand  $R_C$  von 1,8 M $\Omega$ . Während der Synthese ist eine Zunahme der Blindstromstärke  $I_{\text{blind}}$  (wahrscheinlich) durch Deprotonierung der Linker in der MOF-Lösung von 3,8 mA auf 5,8 mA, zu beobachten. An dem positiven und negativen Niveau der

Bonddraht-Kontakte sind nach der Synthese Anhäufungen des Kristallwachstums aufzufinden. Um das unkontrollierte Wachstum an den Polen bei dieser Konstellation einzugrenzen, wird die elektrische Feldstärke sowie die Syntheszeit für weitere Experimente auf  $\vec{E} = 20 \text{ kV m}^{-1}$  für 15 min deutlich reduziert. Zwischen den Feldplatten orientieren sich die MOFs entlang ihrer [001] Kristallflächen (axial von jeweils zwei Linkern) an den erzeugten Feldlinien, wie in Abbildung 5.7 dargestellt. Im freien Raum sowie auf den Feldplatten selbst wachsen die MOFs bei  $\vec{E} = 0$  weiterhin ungeordnet. Die Kristallausrichtung an den Feldlinien kommt höchstwahrscheinlich durch induzierte Dipole der Liganden zustande. Des Weiteren erfolgt der Ligandenaustausch am Linker (vgl. Abbildung 2.11 (a)) nicht simultan, was zu einem kurzzeitigen Dipol mit negativer Ladung an Stelle des noch fehlenden Zn-Atoms führt. Ist einer bzw. sind zwei der Linker des Einkristalls an den Feldlinien ausgerichtet und mit dem Substrat verbunden, können sich die restlichen Linker nur dem kubischen Gerüst entsprechend einfügen. Größere Bereiche mit geordnetem Kristallwachstum, wie die aktive Fläche des Sensors, könnten mit höherer Spannung für eine gleichbleibende Feldstärke erreicht werden. Zur Erzeugung des elektrischen Felds wird jeweils ein Fingerpaar der benachbarten IDTs genutzt, welche während der Synthese als positiver und negativer Pol dienen. Solche Maßnahmen der definierten Kristallanordnung im aktiven Bereich sind für die Gassensorik jedoch nicht relevant und deswegen bei der Herstellung eines SAW-Sensors mit MOFs als sensitive Einheit hier nicht weiter berücksichtigt.

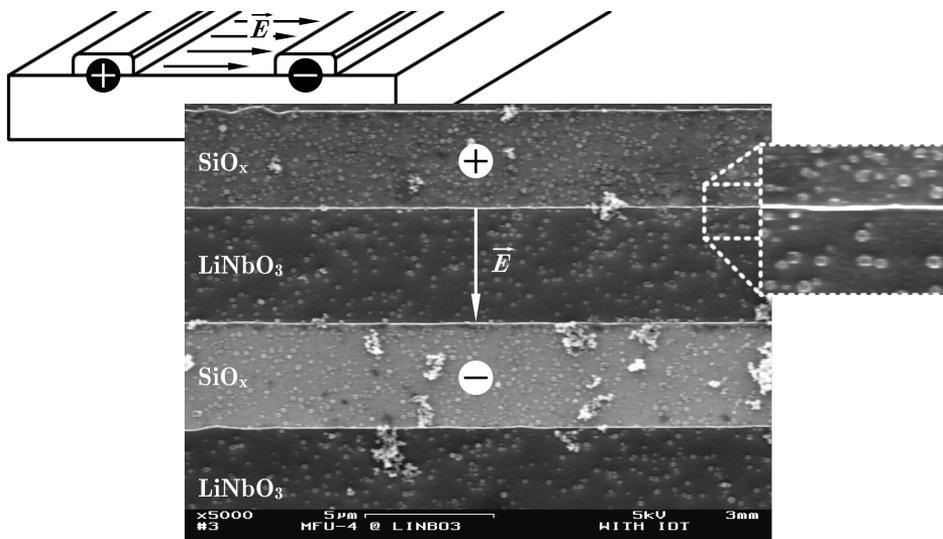


Abbildung 5.7.: Geordnetes Kristallwachstum entlang der Feldlinien auf dem LiNbO<sub>3</sub>-Substrat (dunkler Bereich); ungeordnetes Wachstum auf den Feldplatten (heller Bereich.)

### 5.3. Ansprechcharakteristik und Empfindlichkeit des SAW-Chips

In folgenden Experimenten wird der Phasenunterschied  $\Delta\varphi$  zweier Verzögerungsleitungen auf SAW-Sensoren nach dem Prinzip von Abbildung 2.13 detektiert. Der am Chip ankommende Testgaspuls wird zudem mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) durch Temperaturänderungen in der konstanten Trägergasströmung erfasst. Abbildung 5.8 zeigt diese beiden Signale des Sensors aus Abbildung 5.2 in Funktion der Zeit. Aus den anfangs beschriebenen Eigenschaften eines Gassensors wird die Sensitivität sowie Schnelligkeit, die insbesondere für kinetische Sorptionsmessungen wichtig sind, der Chipkonstruktion und Messapparatur zugeordnet.

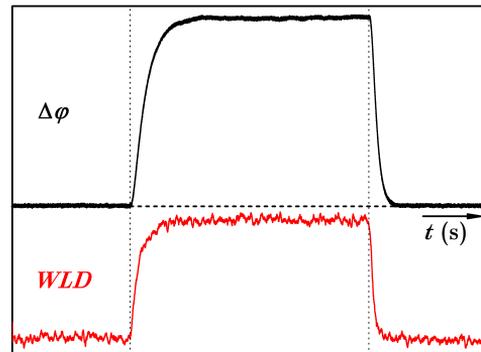


Abbildung 5.8.: Phasen- und Temperaturänderung eines Gaspulses in konst. Trägergasströmung.

Um eine Vorstellung über die Zeitaufösung des gesamten Sensorsystems, bestehend aus Chip, Elektronik, Verdrahtung usw., zu erhalten, wird das System auf seine Antwort eines simulierten Sensorimpulses analysiert. Hierzu wird eine feine Glasnadel mit einem Lautsprecher verbunden, womit definierte, sehr geringe mechanische Störungen der Sensor-Oberfläche erzeugt werden. Durch diese Kopplung gelingt es, die Nadel periodisch ( $f_n = 384,92 \text{ Hz}$ ) auf den aktiven Bereich der Sensor-Oberfläche zu drücken und so sensorische Signale mit scharfen Kanten zu erzeugen. Eine derartig generierte Sensorantwort ermöglicht wiederum eine zuverlässige Messung der Anregungs- und Akkumulationszeitkonstanten.

Realisiert wird der Messaufbau zur Charakterisierung der Zeitkonstanten mit zwei über einen Trigger gekoppelten Signalen. Da der mechanische Impuls für Standardeinstellungen mit  $\tau_{\text{SAW}}$  von insgesamt 60 ns länger andauert als der eigentliche SAW-Impuls (vgl. Abbildung 2.10), wird die Pulsweite  $\tau_{\text{puls}}$  am Signalgenerator (Rohde&Schwarz SMB100 [99]) zum Erzeugen der akustischen Oberflächenwelle für dieses Experiment auf 800  $\mu\text{s}$  erhöht. Ein Teilausschnitt (500  $\mu\text{s}$ ) des auf dem SAW-Signal modulierten mechanischen Impulses zeigt Abbildung 5.11. Die SAW-Pulse werden außerdem bei einer Frequenz  $f_{\text{SAW}}$  von 168 MHz mit einem Pegel  $L_p$  von 10 dBm angeregt und wiederholen sich mit einer Pulsperiode  $\tau_{\text{period}}$  von

2,6 ms. Der zweite Funktionsgenerator (Hameg HM8130 [100]) übermittelt eine Wellenform in Dreiecksfunktion mit  $f_n = 384,92 \text{ Hz}$  und einer Amplitude  $A_{ss}$  mit einer Spitze-Spitze-Spannung von 10 V an den 20 W Lautsprecher mit fest verbundener Glasnadel zur Membrane für möglichst kurze lineare Kontaktzeiten mit dem Substrat. Der Lautsprecher wird mit einer  $x$ - $y$ -Stage über dem sensitiven Chip-Bereich justiert und mit einer  $z$ -Stage an die Oberfläche des Chips herangeführt. Die Amplitude der Glasnadel entspricht dabei einem Hub von  $200 \mu\text{m}$ , wovon  $60 \mu\text{m}$  zur mechanischen Impulserzeugung genutzt werden.

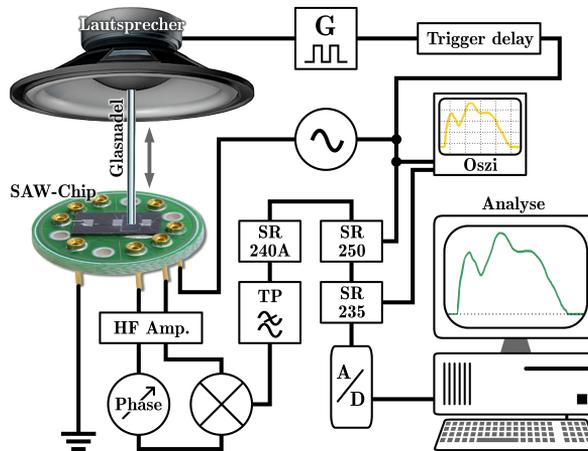


Abbildung 5.9.: Schematisch dargestellter physikalischer Aufbau zur Charakterisierung der Mindestverzögerung durch die elektrische Messapparatur. Eine an den Lautsprecher gekoppelte Glasnadel erzeugt einen mechanischen Impuls auf einer Verzögerungsleitung des Chips. Der Signalgenerator der SAW triggert den Funktionsgenerator des Nadel-Impulses über eine zeitliche Verzögerung, damit die mechanischen Impulse simultan auf die SAW-Pulse treffen. Das SAW-Signal durchläuft die Bauteile zur analogen Signalverarbeitung und wird am digitalen Speicher-Oszilloskop (LeCroy Wavesurfer 64Xs) detektiert. Mittels Phasenverschiebung der SAW-Signale analysiert der Rechner die Zeitkonstante der Einzelpulse.

Den Schaltkreis der zeitlich gekoppelten Signale (SAW mit dem mechanischen Impuls) stellt Abbildung 5.9 schematisch dar. Dabei übermittelt das vom SB100 ausgehende gepulste Sinussignal ein Triggersignal an den HM8130, welches eingangs durch einen digitalen Verzögerungsgenerator (Stanford Research Systems DG645) um  $\tau_{\text{delay}} = 1,2695 \text{ ms}$  zeitlich verschoben wird und somit der Nadel-Impuls die Oberflächenwelle stimuliert. Mit diesem Messaufbau werden alle Geräte zur Analyse des Sensor-Signals zeitlich kalibriert, welche in der Reaktionszeit der elektronischen Bauteile zusammengefasst sind. Diese Charakterisierung konzentriert sich somit auf den 2-Kanal-HF-Verstärker (EXP1 SN00063), Digital-Phasenschieber (Ortec Model 425 [101]), Analog-Mischer (Mini-Circuits ZFM-2 [102]), Tiefpass-

Filter (Mini-Circuits BLP-50+ [103]), schneller Vorverstärker (Stanford Research Systems SR240A [53]), Gate-Integrator mit Mittelwertgleichrichter (Stanford Research Systems SR250 [53]), Analog-Prozessor (Stanford Research Systems SR235 [53]) und schließlich den 14-bit Analog-/Digital-Wandler (NI USB-6009 [104]).

Beim physischen Aufbau der Messapparatur sind für möglichst rauscharme, sensitive Messungen die elektrischen Geräte mit starren HF-Leitungen verbunden. Um ein ideales Signal-Rausch-Verhältnis zu gewährleisten, sind zwei Komponenten von wesentlicher Bedeutung – der Gate-Integrator bildet einen Mittelwert über mehrere Signalepulse wobei der Argument-Filter diese auswertet. Diese beiden regulierbaren Bauteile werden zunächst durch den auf den SAW-Chip auftreffenden Nadelimpuls hinsichtlich der  $t_{90}$ -Zeiten und des Rausch zu Signal-Verhältnisses charakterisiert. Die  $t_{90}$ -Zeit bedeutet in der Messtechnik die Zeit, welche das Messsignal benötigt, um 90 % seines Signalpegels zu erreichen. Die Diagramme zur Auswertung der idealen Einstellung der Bauteile in Abbildung 5.10 setzen sich aus Einzelmessungen zusammen, bei denen der Integrator mit festem Argument-Filter und umgekehrt analysiert wird. Abbildung 5.10 (a) zeigt ein lineares Verhalten des Integrators für Werte größer als 100 Einheiten bei einer Einstellung des Argument-Filters von 100 ms und erzeugt auch bei nur einer Einheit ein annehmbares Rauschen im Signal (doppelt exponentielle Abhängigkeit) von nur 8 %. Diese Aussage lässt vermuten, dass kein Integrator notwendig ist. Um jedoch die Ansprechzeiten des Sensors bei gleichbleibender Signal-Rausch-Qualität möglichst zu beschleunigen, wird der Argument-Filter wie in Abbildung 5.10 (c) auf den geringsten möglichen Wert von 3 ms im linearen Bereich der Kurve gestellt, bevor das Signal im Rauschen untergeht (vgl. Abbildung 5.10 (b) blaue Kennlinie). Der Integrator über 30 Einheiten stellt dem Argument-Filter ein schnelles Signal mit ausreichender Qualität im Signal-Rausch-Verhältnis für die nachfolgende Charakterisierung des gesamten Systems zur Verfügung. Das Optimum zwischen Integrator und Argument-Filter ist in dem vergrößerten Ausschnitt in Abbildung 5.10 (d) veranschaulicht. Bei der geringsten  $t_{90}$ -Zeit von 5 ms nimmt der Rauschanteil 33 % des Signals ein. Die Integration über 30 Signalepulse unterdrückt das Rauschen auf bis zu 7,4 % des Signalpegels. Ein weiteres Integrieren ist bei diesem Signal-Rausch-Verhältnis nicht erforderlich, da sonst die Ansprechzeiten deutlich ansteigen.

Die Reaktionszeit des gesamten Systems  $\tau_{\text{tot}}$  setzt sich aus der Reaktionszeit des Sensors  $\tau_{\text{sens}}$  und der Reaktionszeit der elektronischen Bauteile  $\tau_{\text{el}} = \tau_{\text{instr}} + \tau_{\text{int}} + \tau_{\text{ext}}$  zusammen. Hierbei handelt es sich um den gesamten Detektionsschaltkreis mit dem Ansprechverhalten der Geräte  $\tau_{\text{instr}}$ , der integrierten Zeitkonstante des Boxcar-Integrators und Verstärkers  $\tau_{\text{int}}$  zuzüglich jeglicher un-

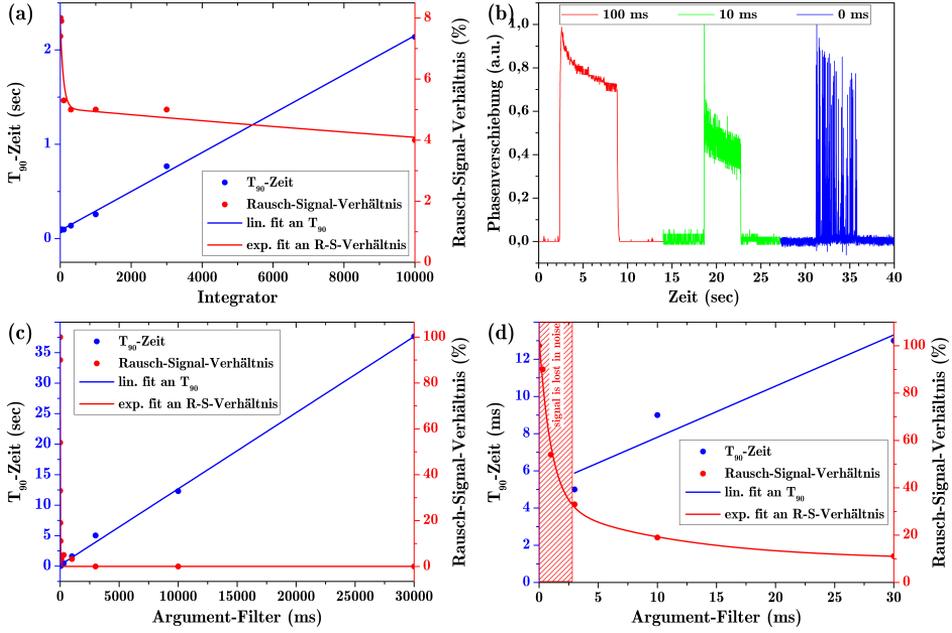


Abbildung 5.10.: (a)  $t_{90}$ -Zeit in Abhängigkeit des Integrators bei konstantem Argument-Filter von 100 ms; (b) Steigerung der Ansprechzeiten bei Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnisses durch schrittweise Reduzierung des Argument-Filters (auf [0,1] normierte Werte); (c)  $t_{90}$ -Zeit in Abhängigkeit des Argument-Filters ohne Integration; (d) vergrößerter Ausschnitt der Rauschunterdrückung für schnelle Ansprechzeiten.

bekanntenen externen Zeitkonstanten  $\tau_{\text{ext}}$ . Die Ansprechzeit des Sensors ist im Wesentlichen durch die Geschwindigkeit der SAW auf dem Substrat  $c_{\text{sub}}$  und der Länge des Ausbreitungswegs auf der empfindlichen Fläche (2 mm) gegeben. Mit der Schallgeschwindigkeit  $c_{\text{sub}} = 3980 \text{ ms}^{-1}$  liegt  $\tau_{\text{sens}}$  bei  $0,5 \mu\text{s}$  und liefert somit definitiv den geringsten Beitrag zu  $\tau_{\text{tot}}$ . Der Anteil des elektronischen Detektionsschaltkreises einschließlich des Boxcar-Integrators und Verstärkers beläuft sich gemäß der Systemkalibrierung auf  $\tau_{\text{int}} \approx 43 \mu\text{s}$ , wie oben beschrieben und in Abbildung 5.11 gezeigt. Der erste Peak im Diagramm 5.11 entspricht einer Frequenzänderung  $\Delta f_n$  am Signalgenerator von 86 kHz durch die Phasenverschiebung  $\Delta\Phi_n$  von  $15,6^\circ$ . Die Ansprechzeit des Sensors mit elektrischer Konfiguration wird somit an dem ersten Maximum ausgelesen. Durch das Einschwingen ist am folgenden Minimum der Impuls bis zum Ende der Glasnadel zurückgelaufen und trifft den Chip erneut beim nächsten Maximum. Das letzte schwach ausgeprägte Minimum und Maximum reflektiert einen weiteren letzten Impuls bevor der Kontakt zwischen Nadel und Chip wieder unterbrochen wird.

Mit einer Pulsweite von 150 ns und einem Pulsintervall von  $60 \mu\text{s}$  zur Trennung des elektrischen Übersprechens von dem SAW-Signal für die nachfolgenden

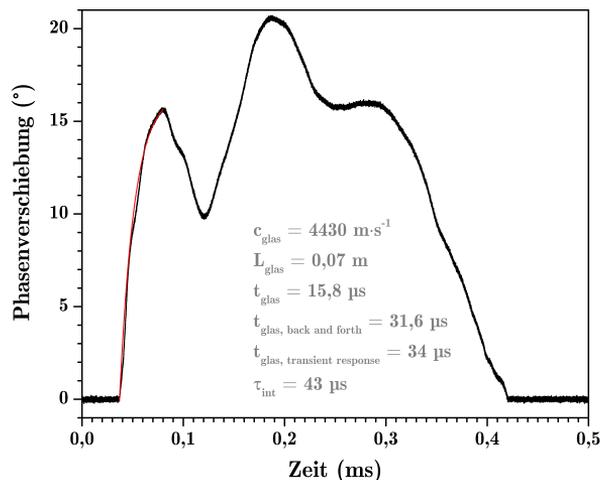


Abbildung 5.11.: Typisches Einschwingverhalten einer auf dem Substrat auftreffenden Glasnadel mit einer Länge  $l_{\text{glas}}$  von 7 cm bei einer Frequenz  $f_n$  von 384,92 Hz, welche mit dem zeitgleichen SAW-Puls interagiert.

Sensormessungen, liegt die elektronische Zeitkonstante  $\tau_{\text{el}}$  für eine Integration über 30 Signalpulse im Bereich von 3,1 ms. Somit ist die Gesamtzeitkonstante zur Bestimmung der zeitlichen Auflösung des Systems deutlich geringer als das Ansprechverhalten von MOFs auf bestimmte Gase mit einer  $t_{90}$ -Zeit (vgl. Abbildung 5.18) von etwa 3 Sekunden. Infolgedessen ist diese elektronische Apparatur schnell genug, um Analysen in Echtzeit durchzuführen.

## 5.4. Charakterisierung des Pt-Wärmeleitdetektors

Zur Berechnung des Platin-Leiterwiderstands (Gleichung 5.1) wird der spezifische Widerstand  $\rho_{\text{Pt}} = 0,105 \Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1}$  von Platin bei einer Temperatur von 20 °C [105] angewandt. Da Titan als haftvermittelnde Schicht zwischen dem Substrat und dem Platin-Widerstand dient und somit den Gesamtwiderstand beeinflusst, muss der spezifische Widerstand von Titan mit  $\rho_{\text{Ti}} = 0,105 \Omega \text{ mm}^2 \text{ m}^{-1}$  für dessen Schichtdicke mit einbezogen werden.

$$R_{\text{Pt}} = \rho_{\text{Pt}} \frac{l}{A} \quad (5.1)$$

$$R_{\text{WLD}} = \frac{R_{\text{Pt}} \cdot R_{\text{Ti}}}{R_{\text{Pt}} + R_{\text{Ti}}} \quad (5.2)$$

Aus der Breite der Mäander-Struktur von  $30\ \mu\text{m}$  ergibt sich die Fläche  $A$  für eine Schichtdicke von Platin ( $h_{\text{Pt}} = 50\ \text{nm}$ ) zu  $A_{\text{Pt}} = 1.5 \cdot 10^{-6}\ \text{mm}^2$  und für Titan ( $h_{\text{Ti}} = 10\ \text{nm}$ ) zu  $A_{\text{Ti}} = 0.3 \cdot 10^{-6}\ \text{mm}^2$ . Mit einer Länge des Mäanders von  $l_{\text{M}} = 19,9\ \text{mm}$  resultiert der Gesamtwiderstand des Wärmeleitdetektors (WLD) aus den beiden Materialien ( $R_{\text{Pt}} = 1,393\ \text{k}\Omega$ ,  $R_{\text{Ti}} = 53,065\ \text{k}\Omega$ ) mit der Gleichung 5.2 parallel geschalteter Widerstände als theoretischer Wert von  $R_{\text{WLD}} = 1,357\ \text{k}\Omega$ .

Die tatsächliche mittlere Schichtdicke des WLD beträgt  $\langle \bar{h} \rangle = (69,8 \pm 0,2)\ \text{nm}$  (experimentell bestimmter Wert im Dektak) und ergibt einen Widerstand von  $R_{\text{WLD}} = 5,160\ \text{k}\Omega$  (4-Punkt-messung mit dem Keithley 2000 bei  $23\ ^\circ\text{C}$ ). Mit der tatsächlich höheren Schichtdicke des Wärmeleitdetektors als zur theoretischen Bestimmung angenommen, wird der theoretische Widerstandswert auf einen realen Wert reduziert. Allerdings vernetzen sich die thermisch bedampften Metalle nicht wie ein optimales Metallgefüge, worin sich die deutliche Zunahme der spezifischen Widerstände äußert.

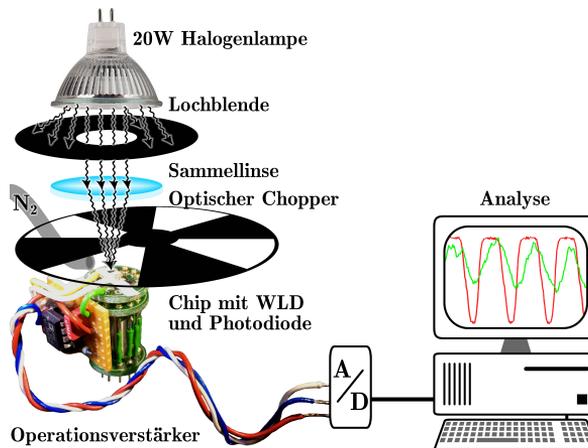


Abbildung 5.12.: Schematische Darstellung des Messaufbaus zur Charakterisierung der Reaktionszeit des Wärmeleitdetektors. Das an dem WLD und der Photodiode durch einen fokussierten Lichtstrahl einer Halogenlampe erzeugte und durch eine Chopper-Scheibe unterbrochene elektrische Signal wird über einen A/D-Wandler an einen Computer übermittelt und ausgewertet.

Damit der Wärmeleitdetektor auf dem Chip zur Bestimmung des Gasaustauschs im Messreaktor zuverlässig eingesetzt werden kann, wird dessen Ansprechverhalten bezüglich schnellem Wärmewechsel auf dem Chip mit folgender experimenteller Methode erforscht. Zur übersichtlichen Veranschaulichung ist der Messaufbau zum Kalibrieren des WLDs in Abbildung 5.12 hauptsächlich schematisch dargestellt, nur die elektronische Einheit mit dem Chip illustriert eine gegenständliche

Ausführung. Als Wärmequelle wird eine 12 V Halogenlampe mit der Leistung von 20 W eingesetzt, deren Strahlungsleistung durch eine Lochblende reguliert und mit einer Sammellinse auf den Detektionsbereich des Chips fokussiert wird. Diese Lampe emittiert neben dem Spektrum des sichtbaren Lichts auch infrarote Strahlung, auf welche der WLD anspricht. Als Referenz befindet sich für dieses Experiment eine Photodiode mit einer Reaktionszeit  $t_D$  von 20 ns direkt neben dem WLD auf demselben Chip. Diese detektiert zeitgleich das sichtbare Licht der Halogenlampe. Eine frequenzgesteuerte, optische Chopper-Scheibe unterbricht die Strahlung periodisch. Um realistische Bedingungen ähnlich denen im Messreaktor zu simulieren und den Chip aufgrund von Temperaturdrifts der Wärmeeinstrahlung zu kühlen, strömt während der Messung Stickstoff über die Detektoren. Ein Operationsverstärker vergrößert das Signal des WLDs sowie das der Photodiode für einen Analog/Digital-Wandler. Analysiert werden die digitalen Signale mit einer LabView-Software am Computer.

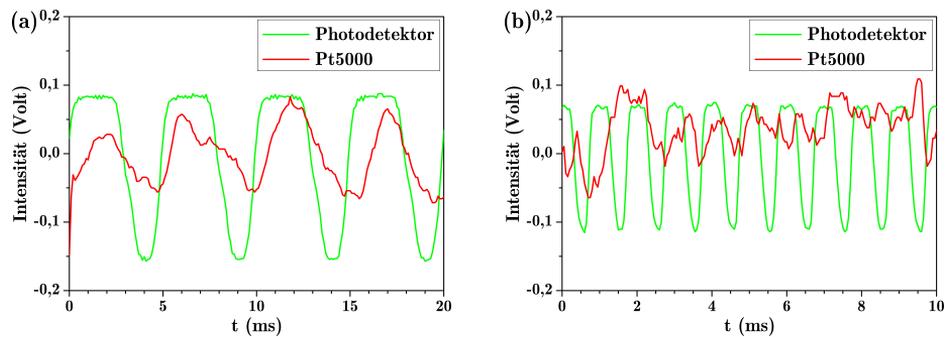


Abbildung 5.13.: Synchroner Signaldetektion am Wärmeleitdetektor mit Referenzmessung der Photodiode bei (a) 200 Hz und (b) 1000 Hz zur Bestimmung des WLD-Ansprechverhaltens.

Die Analyse des WLDs erfolgt beginnend bei einer Frequenz  $f_{Pt}$  von 1 Hz in fortlaufend logarithmisch skalierten Schritten bis zu 20 kHz. Mit den erfassten Daten erweist sich eine Obergrenze für die Ansprechzeiten von 0,3 ms bei  $f_{Pt} = 1$  kHz, welche in dem Diagramm 5.13 (b) dargestellt ist. Bei höheren Frequenzen geht die Reaktion des WLDs auf die Wärmestrahlung im Signalrauschen unter und ist nicht mehr eindeutig zu detektieren. Eine geringere Frequenz von 200 Hz verdeutlicht in dem Diagramm 5.13 (a) das Ansprechen des WLDs mit höherer Intensität auf die Wärmestrahlung. Die Intensität wird folglich in Abhängigkeit zur Zeitdauer der Infrarotstrahlung auf den Detektor aufgenommen. Da für geringere Frequenzen die Strahlungsleistung zunimmt, steigt auch die Intensität am Wärmeleitdetektor stetig an und lässt bei diesen Perioden keine Sättigung bei einem Maximum erwarten. Wird die Frequenz auf beispielsweise 1 Hz redu-

ziert, verstärkt dies die Intensität des WLD-Signals im Vergleich zur Messung bei 200 Hz um den Faktor 50. Im Gegensatz dazu zeigen die Flanken des Wechselsignals am Photodetektor beständige Anstiegszeiten von näherungsweise 1 ms sowie annähernd konstante Intensitätsmaxima, welche durch den p-n-Übergang der Diode festgelegt sind. Diese Kontinuität qualifiziert die Photodiode mit deren schnellen Ansprechzeit als Messreferenz.

## 5.5. Laminare Strömungsgeschwindigkeit im Messreaktor

Um die Strömungsgeschwindigkeit des laminaren Gasflusses über einen SAW-Chip in dem Messreaktor zu bestimmen, kommt ein für diese Charakterisierung spezifisch hergestellter Chip zum Einsatz. Für laminare Strömungen darf der Gasdurchfluss im Messreaktor mit polierten Oberflächen und einem Kammerquerschnitt von 5 mm mal 9 mm auf 1 mm (L, B, H) ein Volumen von  $5,81 \text{ min}^{-1}$  mit einer Reynolds-Zahl  $Z_R$  von 2320 nicht überschreiten, andernfalls wechselt die laminare zu einer turbulenten Strömungsform über. Mit der maximalen Durchflussrate  $R_{\text{fluss}}$  der Massenfluss-Regler von  $21 \text{ min}^{-1}$  erreicht  $Z_R$  einen Wert von 795 in der Kammer. Da die Gaszuführung in einer Leitung mit geringerem Durchmesser (1,5 mm) als der Kammerquerschnitt eingeschlossen ist, muss der maximale Durchfluss für laminare Strömungen auf  $R_{\text{fluss}} = 1,381 \text{ min}^{-1}$  reduziert werden. Der in Abbildung 5.14 dargestellte Chip verfügt über drei linear nacheinander angeordneten Wärmeleitdetektoren aus Platin. Das Kontaktieren des Chips erfolgt über die im Verschluss des Messreaktors integrierten Federkontaktstifte zu den sechs Kontaktflächen auf dem Chip. Die Detektion der Strömungsgeschwindigkeiten findet in dem HF-Gasfluss-Reaktor mit einem freien Kammervolumen (nach eingesetztem Chip) von etwa  $45 \mu\text{l}$  statt.

Der laminare Fluss über den  $5 \text{ mm} \times 9 \text{ mm}$  Chip strömt über den in Abbildung 5.14 illustrierten Sensor von unten nach oben, also entlang der kürzeren Achse. Außerdem sind die Mäander zwischen zwei Kontaktflächen auf dem Chip räumlich auf die Position strukturiert, an welcher bei den SAW-Sensoren der aktive Bereich zur Detektion der Gase angeordnet ist. Alle drei Detektoren sind für kongruente Signale mit übereinstimmender Leitungslänge und Schichthöhe auf denselben Widerstandswert kalibriert. Um jedoch die örtliche Auflösung des Gasflusses zu berücksichtigen, beschränkt sich dieses Experiment ausschließlich auf die Analyse

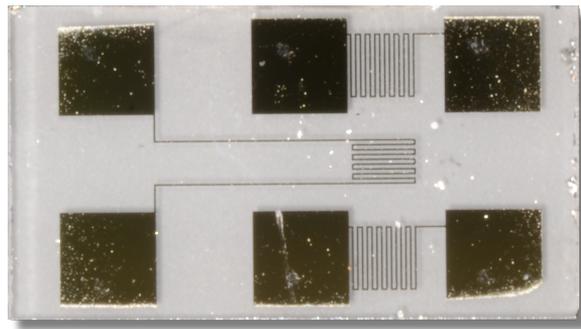


Abbildung 5.14.: Chip mit drei Wärmeleitdetektoren aus Platin zur Bestimmung der Gasfluss-Geschwindigkeit im Messreaktor. Alle drei Pt-Mäander sind einschließlich der Zuleitungen mit einheitlicher Länge auf gleiche Widerstandswerte angepasst. Die Kontaktflächen sind wie die eines SAW-Chips auf die Kontaktierung im Messreaktor angepasst.

der beiden direkt gegenüberstehenden Typen mit deckungsgleicher Form. Deren Strukturen entsprechen mit der Anordnung zwischen zwei Kontaktflächen weiterhin dem WLD auf dem SAW-Sensor.

Aufgrund der um ein Vielfaches höheren Wärmeleitfähigkeit von Wasserstoff zu Stickstoff (Faktor  $\sim 7$ ,  $\text{H}_2$  zu  $\text{N}_2$ ), werden  $\text{H}_2$ -Gaspulse in  $\text{N}_2$ -Trärgas mit einem hohen Kontrast an den beiden Wärmeleit-Detektoren in Echtzeit detektiert. Abbildung 5.15 (a) zeigt ein Beispiel der Laufzeitdetektion bei einer Massenfluss-Regelung von  $v_{\text{vol}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$ . Mit den gebildeten Mittelwerten und der Standardabweichung aus jeweils 10 Gaspulsen für beide WLDs errechnet sich die Strömungsgeschwindigkeit  $v_{\text{str}}$  in Gleichung 5.3 mit der mittleren Wegstrecke  $s_{\text{sens}}$  in Abhängigkeit zur Zeitverschiebung  $t_{\text{sens}}$  der Signale mit zugehöriger Massenfluss-Regelung des Gasvolumens pro Zeit.

$$v_{\text{str}} = \frac{\Delta s_{\text{sens}}}{\Delta t_{\text{sens}}} \quad (5.3)$$

Die Strömungsgeschwindigkeit im Messreaktor wird folglich mit den Massenfluss-Reglern kontrolliert und mit der als konstanten Größe definierten Distanz  $s_{\text{sens}}$  zwischen den Detektoren von rund 3 mm auf dem Chip detektiert. Für einen laminaren Fluss ist eine lineare Geschwindigkeitsverteilung zu erwarten, welche mit einer Charakterisierung über mehrere Messreihen im Regelbereich des Massenflusses  $v_{\text{vol}}$  von 50 bis  $2000 \text{ ml min}^{-1}$  erfolgt. In diesem Bereich werden Geschwindigkeiten  $v_{\text{str}}$  von bis zu  $1 \text{ m s}^{-1}$  erreicht und dabei der (Gas-)Inhalt des freien Kammervolumens innerhalb von 1,35 ms vollständig ausgetauscht. Das Diagramm in Abbildung 5.15 (b) verdeutlicht die linear abhängigen Geschwindigkeiten der Gasströmungen vom Massendurchfluss.

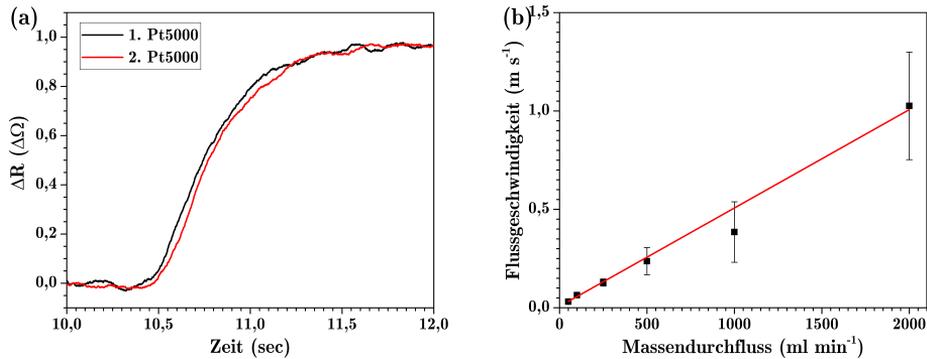


Abbildung 5.15.: (a) Normierte Kennlinien auf  $[0,1]$  der beiden baugleichen Pt-WLDs auf einem Chip mit einem Abstand  $a_{\text{sens}}$  von  $3,0769 \text{ mm}$  und Volumendurchfluss  $v_{\text{vol}}$  von  $100 \text{ ml min}^{-1}$  zur Detektion der Zeitverschiebung zwischen den Signalen; (b) Berechnung der Gasfluss-Geschwindigkeit aus dem konstanten mittleren Abstand  $s_{\text{sens}}$  der Sensoren mit linearer Abhängigkeit und Standardabweichung von jeweils 10 Peaks zu dem variablen Durchfluss  $v_{\text{vol}}$  der Massenfluss-Regler von  $50$  bis  $2000 \text{ ml min}^{-1}$ .

## 5.6. Sensitive Einheit im Gastrom-Reaktor

Der in Abbildung 5.2 beschriebene Sensor wird in einem selbst-justierenden Probenhalter im Messreaktor positioniert. In diesen Messreaktor werden vorgemischte Gasverhältnisse (Test- zu Trägergas) unter kontrollierten und definierten Bedingungen eingeleitet. Sobald die MOF-Schicht mit der vorbeilaufenden SAW in Wechselwirkung tritt, wird jede potenzielle Massenänderung im Metall-Organischen Gerüst mit hoher Präzision detektiert. Das Signal folgt hierbei aus dem „homodynamen Mischverfahren“ der Phasensignale beider akustischen Oberflächenwellen. Der Sensor reagiert bei einer sehr empfindlich eingestellten Niveau-Regelung innerhalb von Millisekunden auf die molekulare Gasbeladung. Dies wird in den nachfolgenden Abschnitten dieses Kapitels ausführlich dokumentiert. Dabei ist die aus dem vorherigen Abschnitt 5.3 charakterisierte Zeitskala sehr schnell, verglichen mit der Zeitdauer für den vollständigen Gasaustausch in der MOF-Schicht. Dieser Gasaustausch kann innerhalb einer Zeitkonstante von einigen Sekunden stattfinden oder sich über mehrere Minuten erstrecken, abhängig von dem Gasgemisch und der MOF-Charakteristik. Durch die sehr hohe Abtastfrequenz und Datenerfassung ermöglicht diese experimentelle Methode auch das Erfassen der Diffusionsraten von adsorbierenden und desorbierenden Gasteilchen in den MOFs, oder allgemeiner ausgesprochen – die Messung der kinetischen Gasaufnahme. Dieses Konstruktionsprinzip und der große Bereich der Einstel-

lungsmöglichkeiten zusammen mit den geringen Herstellungskosten macht dieses neuartige Sensorelement, abgesehen von elementaren materialwissenschaftlichen Untersuchungen, sehr interessant für einige gassensorische Anwendungen.

Für die eigentliche Anwendung der mit MOFs belegten SAW-Chips als Gassensor wurde eine spezielle Probenkammer entwickelt. Dieser kombiniert ein Gas durchflossenen Probenhalter für die Chips mit den auf die Kontaktflächen des SAW-Chips treffenden Federkontaktstiften, welche zum externen Kontaktieren der Messelektronik in der vakuumdichten Verschlusskappe integriert und durchgeführt sind. Mit diesen Kontaktstiften ist der physikalische Aufbau auf einen schnellen Wechsel der Chips abgestimmt, da kein kompliziertes und zeitaufwendiges Kontaktieren der einzelnen Chips mit direktem Bonden auf einem separaten Probenhalter erforderlich ist. Die Probenkammer mit enthaltenem Chip in Abbildung 5.16 hat ein freies Kammervolumen von nur 45 Mikrolitern und ist aus Kupfer, Aluminium, Keramik sowie Polytetrafluorethylen konstruiert. Das enthaltene Kupfer gewährleistet mit seiner guten Wärmeleitfähigkeit eine ausreichende thermische Kopplung an die Heizpatrone und dient mit einem Kühlfinger zum Stickstoff-Kryostat weiterhin als Kühlstufe. Das Gasleitungssystem, Gas-Ein- und Ausgänge sowie der Probenhalter selbst, bestehen aus Aluminium. In der Verschlusskappe isoliert eine Keramik die elektrischen Anschlüsse und eine passgenaue Scheibe aus Polytetrafluorethylen verdichtet die Kammer. In der Ausparung der Kammer, welche den Chip passgenau auf die Kontaktstifte justiert, erfolgt die gesteuerte Gasströmung über die Oberfläche der Sensoren.

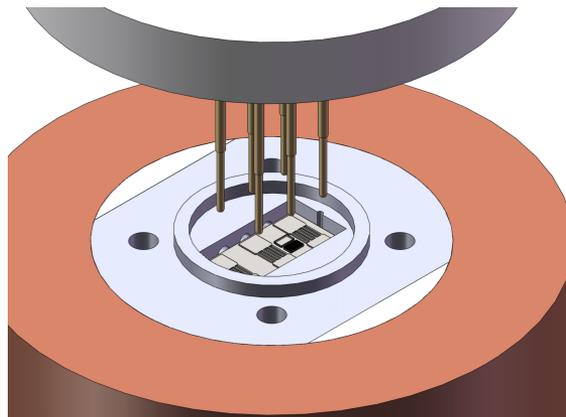


Abbildung 5.16.: Schematische Darstellung der Probenkammer mit einem SAW-Chip im Inneren. Der thermisch angepasste Gasstrom tritt durch drei kleine Bohrungen direkt über dem Chip in die Kammer ein und durch die gegenüberliegenden Bohrungen wieder aus. Der Chip wird elektrisch über Federkontaktstifte kontaktiert.

Die Temperatursteuerung der Probe und des Gaseinlasses wird somit über das thermische Ankoppeln an einen mit Flüssigstickstoff gefüllten Tank und einer gesteuerten Heizpatrone, welche der mit einem PID-Regler programmierten Temperatur entgegenheizt, erreicht. Die Temperatur der Probe  $T_p$  kann so reguliert und zwischen 100 K und 550 K stabilisiert werden. Mit dem temperaturgeregelten Messreaktor gelingen die kinetischen Sorptionsmessungen abhängig von den kinetischen Durchmessern der Gasteilchen und Porenaperturen der MOFs. Darüber hinaus erlaubt dies eine schnelle Reaktivierung der Sensoren durch Evakuieren der Probenkammer bei Chiptemperaturen von  $T_p = 400$  K. Bei diesen erhöhten Temperaturen werden die Feuchtigkeit und Sorbatreste entfernt. Die Gaszufuhr und Gaskanäle in der Probenkammer sind so konstruiert, dass das einströmende Gas zuvor thermisch auf die Probentemperatur angepasst wird. Auf diese Weise werden unerwünschte Temperaturgradienten und Temperatureffekte auf die Sensorfunktion wirksam vermieden. Die vorgemischten Gas-Verhältnisse (Test- zu Trägergas) werden durch Massendurchflussregler von 1 bis  $10^6$  ppmv festgelegt. Mit dieser differentiellen Referenz-Messmethode liefert der Versuchsaufbau eine hohe Empfindlichkeit mit einem Nachweis von bis zu 1 ppmv des Testgases im Trägergas, wobei diese Konzentration momentan nur durch das Gasmischsystem eingeschränkt ist. Um möglichst reale Bedingungen für den Einsatz eines Sensors an der Atmosphäre zu simulieren, wurde für die Sensorik hauptsächlich  $N_2$  oder synthetische Luft als Trägergas verwendet. Der Gasstrom kann zwischen dem reinen Trägergas und dem vorgemischten Gas innerhalb einer Schaltzeit von nur 2 Millisekunden durch ein Schnellschaltventil (FESTO, MHE2-MS1H-5/2-M7-K) umgeschaltet werden. Eine kurze (70 mm) und enge (1,5 mm Durchmesser) Gaszuleitung vom Ventil bis zum Probenkammereinlass gewährleistet eine minimale Gasdiffusion entlang der Gasleitung. Somit erreicht das Testgas bei einer Flussrate von  $2 \text{ l min}^{-1}$  nach Umschalten des Ventils den Sensor-Chip innerhalb von nur 5 ms mit einem steilen (beinahe rechteckiger) Gaspuls.

Um die maximale Leistung zu erreichen, sind alle elektrischen Komponenten (Geräte, HF-Kabel, Anschlussplatte der Probenkammer und IDTs auf dem Chip) auf 50 Ohm abgestimmt. Gepulste SAWs werden ausgehend vom zentralen IDT zu den beiden äußeren IDTs generiert, um deren relative Phasenverschiebung zu analysieren. Dabei wird die Gasdetektion durch Massenbeladung der MOFs verursacht und dies wiederum eine Verschiebung der MOF-aktivierten SAW bezüglich des Referenzkanals bewirkt.

Diese Massenbeladung induzierte Phasenverschiebung wird durch Mischen der HF-Signale von Probe und Referenz unter Verwendung eines zweifach symmetrischen Mischermoduls elektronisch analysiert. Mathematisch betrachtet resultiert

aus dem Mischen zweier HF-Signale der selben Frequenz  $\omega$  (homodyne Mischung) ein Summen- ( $2\omega$ ) und ein Differenz-Term (0) im Spektrum.

$$\begin{aligned} A \sin(\omega t) \cdot B \sin(\omega t - \Delta\varphi) &= \frac{1}{2} AB (\cos(\omega t - \omega t + \Delta\varphi) - \cos(\omega t + \omega t - \Delta\varphi)) \\ &= \frac{1}{2} AB (\cos(\Delta\varphi) - \cos(2\omega t - \Delta\varphi)) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Durch Tiefpassfilterung der hochfrequenten  $2\omega$  Komponente aus dem Mischerausgang ist das verbleibende Signal proportional zu  $\cos(\Delta\varphi)$ . Infolge einer weiteren Drehung der gemessenen Phase  $\Delta\varphi$  um einem festen Betrag von  $\frac{\pi}{2}$  ist das Signal proportional zu  $\sin(\Delta\varphi)$  und somit direkt proportional zu  $\Delta\varphi$  für geringe Phasenänderungen.

Der Sensor ist nun am Nulldurchgang mit der höchsten Steigung der Kurve auf das empfindlichste Level abgestimmt. Die von der Massenbeladung abhängige Phasenänderung  $\Delta\varphi$  wird augenblicklich weiterverarbeitet. Für recht große Phasenänderungen wird das Signal direkt verstärkt und durch Einsetzen einer zeitaufgelösten Boxcar (Stanford Research Systems SR250) Messtechnik von allen auftretenden Störsignalen separiert. Hier werden kurze SAW-Pulse mit einer Pulsweite von einigen Nanosekunden und einer Pulsperiode von einigen Kilohertz auf dem Chip emittiert. Ein anschließendes Zeitfenster (Gate) orientiert sich nach der SAW-Verzögerungszeit der sich wiederholenden Pulse und gewährleistet das ausschließliche Detektieren des SAW-Signals. Diese Methode isoliert somit das eigentliche SAW-Signal von den Echos der SAW und dem elektrischen Übersprechen des HF-Signals. Ein zweiter Gate-Kanal detektiert die Basislinie zwischen dem Ausgangspunkt der SAW bei  $t = 0$  und dem empfangenen, verzögerten SAW-Signal. Dieses Basissignal wird von dem SAW-Gatesignal subtrahiert, um das Messsignal direkt vom Rauschen der Elektronik und der Zuleitungen zu trennen. Ein nachfolgendes Integrieren der Boxcar-Signale über eine bestimmte Anzahl von Abtastpulsen, welche typischerweise zwischen 30 und 10.000 liegt, glättet das Ausgangssignal mit einer weiteren Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Kommen Boxcar-Integrationsverfahren zum Einsatz, müssen spezielle Vorkehrungen nach Abschnitt 5.3 erfolgen, um die Zeitperiode, Integrationszeit sowie die anschließende zeitempfindliche Signalverarbeitung auf ein annehmbares Level hinsichtlich des Rauschverhaltens und der internen Mess-Zeitkonstante zu justieren (Ansprechzeit der Probe, Elektronik, Verdrahtung etc.). Eine weitere, noch empfindlichere Methode besteht darin, die Sensor induzierten Phasenverschiebungen während der Messung bei  $\Delta\varphi = 90^\circ$ , durch Einspeisen des Mischerausgangs in eine Phasenregelschleife und entsprechendes Nachjustieren der SAW-Frequenz konstant zu halten.

Eine LabView Software erfasst und analysiert die digitalisierten Daten. Darüber hinaus steuert die Software parallel die Massenflussregler für die Gaszusammensetzung und den Gasfluss in Echtzeit. Die vorgegebenen Sollwerte werden hierbei zeitaufgelöst zu den tatsächlichen Messwerten (Gasfluss, SAW-Signal und Phasenverschiebung) in derselben Datendatei gespeichert.

## 5.7. Kalibrieren der Phasenverschiebung

Das zur Datenanalyse verwendete Ausgangssignal wird analog bearbeitet und über einen A/D-Wandler in Form einer Gleichspannung an den Computer geliefert. Dieses Signal ist abhängig vom Sensor und trägt bisher noch keine direkte Information über die Phasenverschiebung. Um das zeitabhängige Spannungssignal in die Phasenverschiebung zu transformieren, berechnet ein programmiertes Skript in OriginLab das eingehende Signal mit den vom jeweiligen Sensor abhängigen Parametern und subtrahiert zugleich die Basislinie vom Signal mit Null-Skalierung. Zum Kalibrieren der Phasenverschiebung benötigt das eigentlich detektierte Signal  $\Delta S_{\text{SAW}}$  eine Zusatzinformation über die Frequenzänderung  $\Delta f$ . Dazu werden bei allen Sensoren, welche in Ihrer Bauform durch minimale Abweichungen der Leistung beschränkt sind, sowie allen Echos (Reflexionen der SAW mit verlängerter Laufzeit  $R_L$ ) ein jeweiliges Signal mit manueller Frequenzänderung detektiert. Dies führt unmittelbar zu einer Änderung der Wellenlänge  $\Delta\lambda$  bei

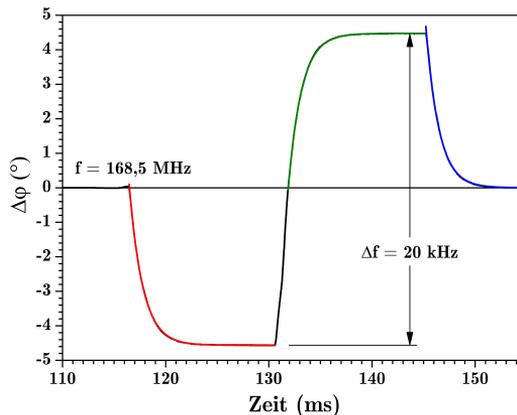


Abbildung 5.17.: Sensor-Signal zum Kalibrieren der Phasenverschiebung mit manueller Anregung durch eine Frequenzänderung von  $\Delta f = 20$  kHz. Detektion der Phase bei der 3. Harmonischen mit  $f_{\text{SAW}} = 186,5$  MHz und der 3. Reflexion, also der 7-fachen Laufzeit.

konstanter Schallgeschwindigkeit im  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat  $c_{\text{sub}}$ . Mit dem Frequenz-generator wird, wie in Abbildung 5.17 dargestellt im Anschluss der detektierten SAW-Sensor-Signale eine frequenzabhängige Signaländerung  $\Delta S_{\text{PV}}$  erzwungen. Hierbei wird die Anregungsfrequenz jeweils um 10 kHz nach unten und oben geregelt. Dieses Signal  $\Delta S_{\text{PV}}$  kalibriert das Sensor-Signal von  $\Delta S_{\text{SAW}}$  auf die Phase  $\Delta\varphi$ . Die Phasenverschiebung addiert sich über jede Wellenlänge  $\lambda_{\text{SAW}}$  im aktiven Bereich mit der Ausbreitungslänge  $d_{\text{IDT}}$  zwischen zwei benachbarten IDTs und steigert die Sensitivität mit der Wellenanzahl  $n_{\text{SAW}}$ . Deshalb werden meist die Echos der SAW mit einer Laufzeitverlängerung  $R_L$  detektiert.

Gleichung 5.5 definiert die im detektierten Signal vorhandene Phasenverschiebung auf eine Drehung der Phase um  $360^\circ$  und ist für kleine Auslenkungen  $\Delta\varphi$  unter  $5^\circ$  mit linearem Verhalten gültig.

$$\Delta\varphi = \frac{\Delta S_{\text{SAW}}}{\Delta S_{\text{PV}}} \cdot \frac{\Delta\lambda}{\lambda_{\text{SAW}}} \cdot 360^\circ \cdot R_L \cdot n_{\text{SAW}} \quad (5.5)$$

$$\lambda_{\text{SAW}} = \frac{c_{\text{sub}}}{f_{\text{SAW}}} \quad (5.6)$$

$$\Delta\lambda = \left( \frac{c_{\text{sub}}}{f_{\text{SAW}} - \frac{1}{2}\Delta f} - \frac{c_{\text{sub}}}{f_{\text{SAW}} + \frac{1}{2}\Delta f} \right) \quad (5.7)$$

$$n_{\text{SAW}} = \frac{d_{\text{IDT}}}{\lambda_{\text{SAW}}} \quad (5.8)$$

## 5.8. Gassensorische Messungen in MFU-4 und MFU-4l

Um die Sensitivität, Selektivität und Geschwindigkeit von SAW-Sensoren mit MOFs zu demonstrieren, werden in der nachfolgenden Ausarbeitung einige repräsentative Experimente für verschiedene Gase und Gaskonzentrationen vorgestellt. Dabei sind beide Schichten aus MFU-4 und MFU-4l direkt auf der sensibilisierten Sensorfläche des Chips aus der 5. Generation (Abbildung 5.2) synthetisiert. Die Messungen von unterschiedlichen Gaszusammensetzungen erfolgen in einem kontinuierlichen Gasfluss aus Stickstoff als Trägergas.

## Sensor-Eigenschaften

Zunächst werden vier verschiedenen MFU-4 Schichtdicken bezüglich deren Sensorleistungen verglichen. Durch geeignete Synthesebedingungen, wie z.B. Vorstufenkonzentration in Verbindung mit der Zeitdauer des MOF Abscheidungsverfahrens, werden die verschiedenen Schichtdicken und die Morphologie eingestellt. Die hier verglichenen Sensorschichten reichen von 75 % bis 176 % Oberflächenbedeckung, welche mit ImageJ durch Kontraste der MOFs zueinander und zum Substrat quantitativ ermittelt ist. Die Synthesedauer der MFU-4-Kristalle liegt hierfür zwischen 15 min und 60 min. Die Synthesebedingungen sind so eingestellt, dass kubische MOF-Kristalle mit einer durchschnittlichen Kantenlänge von etwa 200 nm auf dem Substrat wachsen. Ausgehend von diesen Kristallgrößen und der durchschnittlichen Oberflächenbedeckung, wird die auf dem Chip abgeschiedene absolute MOF-Masse auf 1,8 ng bis 4,8 ng abgeschätzt.

Um überdies die Gas-Aufnahmekinetik und Diffusionsraten als Funktion der begrenzenden MOF-Porengrößen zu untersuchen, stehen zudem einige Chips mit einer MFU-4l beschichteten Sensorfläche zur Verfügung. Mit deren deutlich größeren Porenaperturen reagieren die mit MFU-4l beschichteten Sensoren auch auf größere Moleküle wie zum Beispiel Methan ( $\text{CH}_4$ ), während MFU-4 beschichtete Sensoren mit deren extrem engen Poren kein Ansprechen auf dieses Gas aufweisen. Dieses Verhalten ist ein klares Indiz darauf, dass die Gasadsorption tatsächlich im Inneren des Gerüsts der entsprechenden MOFs abläuft und nicht oder nur in einem sehr geringem Umfang durch Adsorption einer unspezifischen Physisorption an der Kristalloberfläche verursacht wird.

Vor der eigentlichen Messung eines Sensors, welcher in der Regel unter Umgebungsbedingungen oder speziellen Fällen in Boxen unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre lagert, wird der Chip zunächst in der Reaktionskammer in einer trockenen Stickstoffströmung für einige Minuten auf  $T_S = 120^\circ\text{C}$  erwärmt. Diese Maßnahme entzieht dem MOF jegliche adsorbierte Feuchtigkeit und reaktiviert den Sensor auf dessen vollständiges Ansprechverhalten. Während des sensitiven Betriebs hält die Temperatur des Sensors sowie des Gases ein konstantes Level von  $T_S = 25^\circ\text{C}$ .

## Gas-Sensorik

Um die MOFs der SAW-Chips auf deren tatsächliche Sensoreigenschaften zu prüfen, werden die Sensoren kurzen Pulsen aus vordefinierten Gasgemischen im reinen  $\text{N}_2$ -Trägergas ausgesetzt. Wie in der Mess- und Regelungstechnik üblich,

parametrisiert sich auch hier die charakteristische Eigenschaft der Ansprechzeiten von diesen Sensoren auf den sogenannten  $t_{\%}$ -Wert. Diese physikalische Größe kennzeichnet die Zeit bis das Sensorsignal das definierte prozentuale Level des gesättigten Signals erreicht. Der gebräuchlichste Vergleichswert von Sensoren beschreibt die  $t_{90}$ -Zeit, demnach die benötigte Zeit bis das Signal 90% des Maximums seiner Sättigungskurve erreicht hat. Vorzugsweise kommt der  $t_{90}$ -Wert bei schnellen Sensoren zum Einsatz, während die Charakterisierung langsamer Sensoren in der Regel durch den  $t_{50}$ -Wert erfolgt. Für katalytische Gassensoren liegen die  $t_{90}$ -Zeiten typischerweise im Bereich von  $t_{90} = 20$  s bis  $t_{90} = 30$  s [106]. Nachfolgend vorgestellte  $t_{90}$ -Zeiten eines MFU-4 beschichteten SAW-Sensors auf  $\text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$ -Trägergas sind mit  $t_{90,\text{MFU-4}} = 3,52$  s deutlich schneller als ein Standardsensor. Noch kürzere  $t_{90}$ -Zeiten sind für MFU-4l mit  $t_{90,\text{MFU-4l}} = 1,35$  s zu erwarten. Diese Angaben stammen aus Echtzeit-Messungen, welche aus dem exemplarisch veranschaulichten Diagramm in Abbildung 5.18 für die Adsorption von  $\text{CO}_2$  in MFU-4 abgeleitet sind. Dabei resultieren die Daten zur  $t_{\%}$ -Bestimmung für die steigende sowie fallende Flanke durch die exponentiellen Fit-Funktionen der allgemeinen Form  $\Delta\varphi = \exp(-kt) + \varphi_0$  an die Messkurve. Somit liefert der Fit an die fallende Flanke eine Desorptionszeit von  $t_{90} = 4,86$  s für  $\text{CO}_2$  in MFU-4.

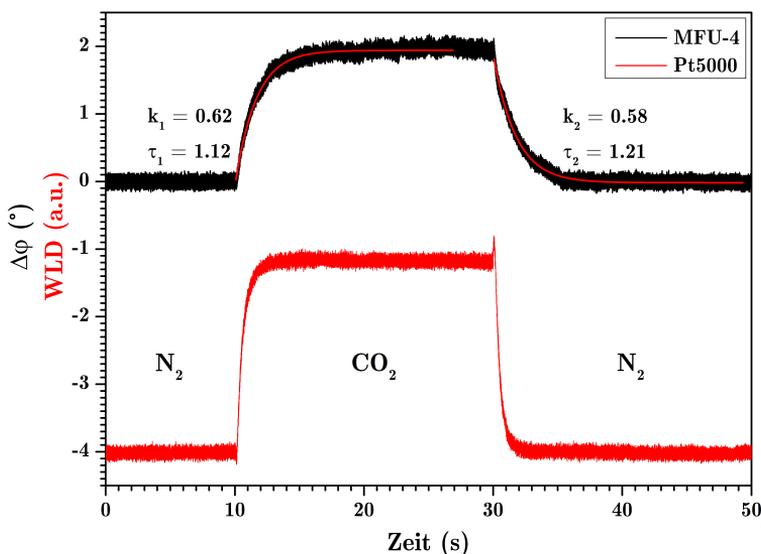


Abbildung 5.18.: Obere Kurve: Verhalten eines schnellen SAW-Sensors mit MFU-4 auf einen  $\text{CO}_2$ -Puls in  $\text{N}_2$ -Trägergas im Mischungsverhältnis von 1:1 bei einer Temperatur  $T_S$  von  $25^\circ\text{C}$ ; Untere Kurve: Signal der ohmschen Gasströmungskontrolle mit exponentieller Annäherung an das Maximum (verzögerter Rechteckimpuls durch die Wärmeleitfähigkeit des Substrats), wie in den Abschnitten 5.4 und 5.6 charakterisiert.

Das parallel zur Sensormessung aufgezeichnete Signal des Wärmeleitdetektors (WLD) wird benötigt, um das Ansprechverhalten des SAW-Sensors mit MOFs zu erforschen. In erster Linie detektiert dieser Sensor den Gasaustausch auf dem Chip in Echtzeit. In diesem speziellen Fall demonstriert das Signal des WLDs eine Ansprechverzögerung des SAW-Sensors von 24 ms mit MFU-4 auf den Gasaustausch von  $N_2$  mit  $CO_2$ .

Dennoch zeigen die sensorischen Experimente mit MOFs unmittelbar, dass diese Apparatur vergleichsweise schnelle Reaktionszeiten aufweist. Diese Reaktionszeiten sind für eine Anwendung als Gassensor erforderlich und sprechen gleichermaßen für eine Weiterentwicklung zur Detektion der temperaturabhängigen kinetischen Gasdiffusion (vgl. Kapitel 6). Die korrespondierenden  $t_{100}$  Werte der  $CO_2$ -Absorption in  $N_2$ -Atmosphäre erweisen sich zu  $t_{100} = 5,93$  s für MFU-4 und  $t_{100} = 2,88$  s für MFU-4l.

Abbildung 5.19 konkretisiert die Sensorempfindlichkeit sowohl für MFU-4 als auch für MFU-4l bei schrittweiser Erhöhung des Konzentrationsverhältnisses von  $CO_2$ -Testgas zu  $N_2$ -Trärgas. Dabei variiert die Konzentration schrittweise zwischen 10 % und 100 % mit einer Gaspulsperiode von 40 s. Eine nahezu lineare Zunahme des Sensorsignals mit steigendem Konzentrationsverhältnis des Gasgemisches ist offensichtlich, wobei diese Zunahme für Konzentrationen ab 40 % für MFU-4 sowie 70 % für MFU-4l und höher zu sättigen beginnt. Dieses Verhalten erklärt sich mit den größeren Wechselwirkungen sowie der einfacheren Adsorption von  $CO_2$  als  $N_2$  durch die Beschränkung der Porenaperturen in MFU-4. In MFU-4l hingegen kommen mit deren großen Porenaperturen, welche für nahezu jedes Gas-Molekül zugänglich sind, lediglich die größeren Wechselwirkungen der Gasteilchen im MOF zum tragen. Hierdurch sättigt das Signal bei einem deutlich höheren Konzentrationsverhältnis und somit geringeren Massenverhältnis. Die jeweiligen roten Kurven kennzeichnen erneut die Signale mit einer Widerstandsänderung der unspezifischen Wärmeleitdetektoren auf denselben Chips. Die Sensitivität der Apparatur und somit auch des Sensors ist direkt abhängig von dem Signal zu Rausch Verhältnis. Niedrigere Abtastraten und kürzere Integrationszeiten haben in summa eine Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnisses zur Folge. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen und die Detektionsgrenzen dementsprechend zu verringern, muss eine Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses erfolgen. Dies ist im vorliegenden Aufbau durch längere Integrationszeiten und/oder erhöhte Abtastraten zu erreichen. Das Diagramm in Abbildung 5.20 projiziert beispielsweise eine deutlich sensitivere Messung des SAW-Sensors mit MFU-4-Beschichtung für sehr geringe  $CO_2$ -Konzentrationen, erneut mit Pulsen einer Gasmischung aus  $CO_2$  und  $N_2$  in  $N_2$ -Trärgas. Um diese geringen Konzentrationen

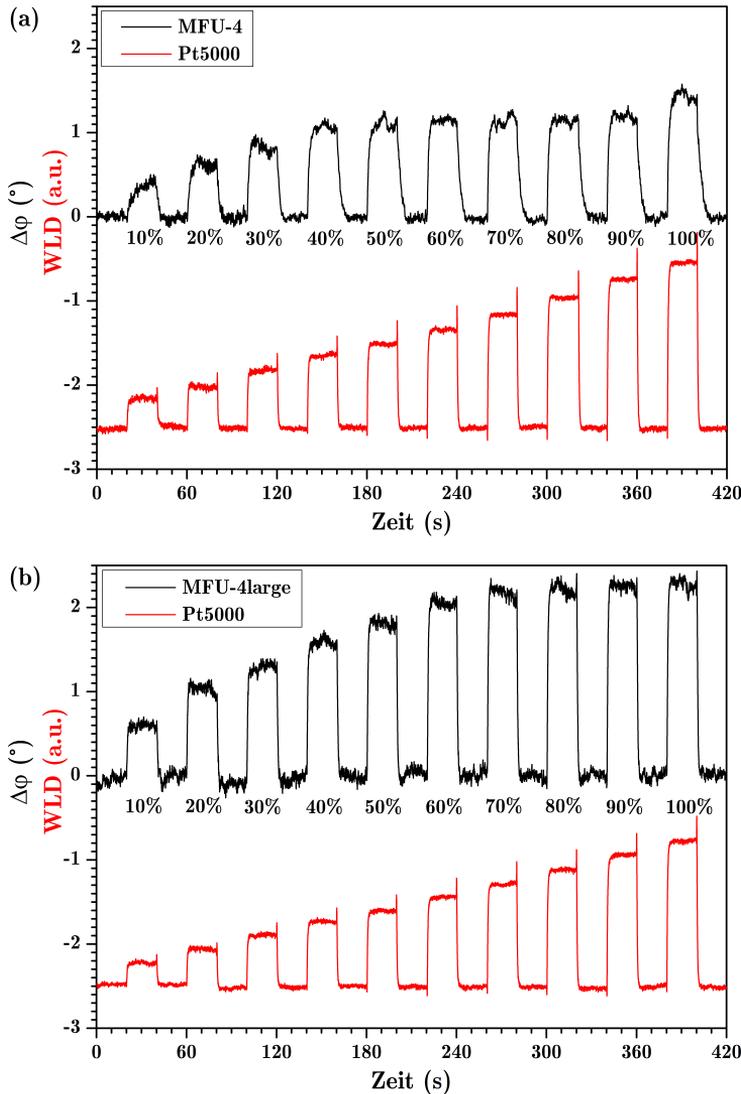


Abbildung 5.19.: Gemessene Phasenverschiebung von CO<sub>2</sub>-Pulsen in N<sub>2</sub>-Trägergas in MFU-4 (a) und MFU-4l (b) mit Konzentrationen von 10 bis 100 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. Zum Datenabgleich ist jeweils das Sensorsignal des Wärmeleitfähigkeitdetektors (WLD) mit einer roten Kennlinie im selben Diagramm mit aufgeführt. Für alle Prozentsätze der Gaszusammensetzungen verhalten sich die Zeitkonstanten der Adsorption und Desorption des Testgases für denselben MOF-Typ annähernd gleich.

nen zu erreichen, wird eine Gasflasche mit der Zusammensetzung aus 100 ppmv CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> verwendet und diese anhand von Massenflussreglern mit reinem N<sub>2</sub> gemischt. Zur sensitiven Detektion integriert die Apparatur für diese Messung über 10.000 Messpulse, wodurch geringste Massenänderung in den Kristallen er-

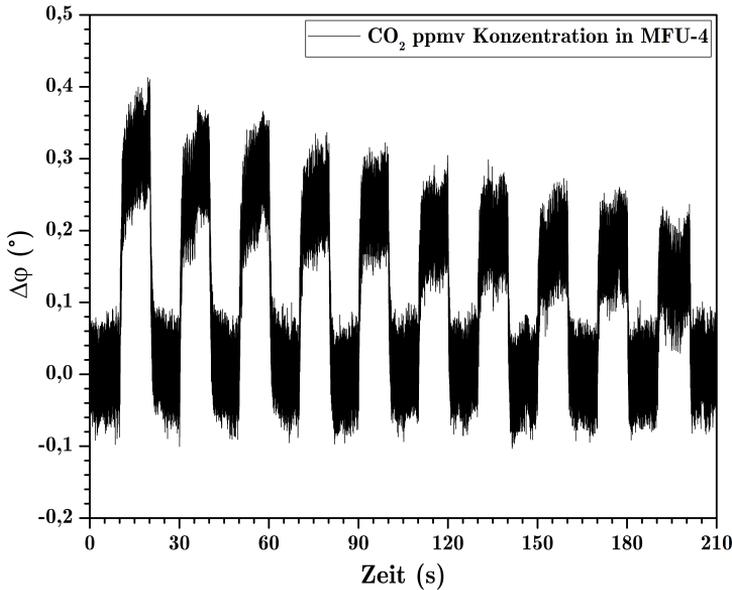


Abbildung 5.20.: Messung der erhöhten Empfindlichkeit mit schrittweise reduzierten  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen durch Testgas-Pulse der entsprechenden  $\text{CO}_2$ -Mischungen in  $\text{N}_2$ -Trärgas und einem MFU-4 beschichteten SAW-Sensor-Chip. Die Konzentrationen der Gaspulse reichen von 100, 80, 60, 40, 20, 5, 4, 3, 2 bis 1 ppmv (von links nach rechts); Einheiten in ppmv = volume parts per million (Volumenteile pro Million).

fasst werden. Darüber hinaus kommt hier die fünfte Harmonische der angeregten SAW auf dem Chip bei  $f_5 = 293$  MHz zum Einsatz. Da die Messung nun fünfmal so viele Abfolgen von Wellen im sensitiven Bereich des Ausbreitungswegs der SAW abtastet, führt dies zu einer höheren detektierbaren Phasenverschiebung. Zudem steht die Massenänderung nach der Sauerbrey-Gleichung 2.58 bekanntlich in einem quadratischen Verhältnis zur Anregungsfrequenz. Allerdings führt diese gesteigerte Empfindlichkeit zu Verlusten in der Zeitauflösung des Experiments bei einer SAW-Wiederholungsrate von 16,7 kHz. Somit reduziert sich für die in Abbildung 5.20 dargestellte Messung die Zeitauflösung auf annähernd 1,1 Sekunden. Je nach Anwendungsoption sind demnach entsprechend der wissenschaftlichen Fragestellung und/oder der beabsichtigten Anwendung des Sensor-Experiments die maximal erreichbare Detektionsgrenze sowie die Zeitauflösung sorgfältig zu berücksichtigen.

Für einen Sensor mit großporigen MOFs wie MFU-4l sind die Diffusionsgeschwindigkeiten im Vergleich zu MFU-4 deutlich erhöht. Dieses Verhalten beweist das Experiment aus Abbildung 5.21, indem die Sensorsignale für MFU-4 und MFU-4l für zwei ansonsten identische Experimente direkt miteinander verglichen werden. Wegen seiner größeren Porenaperaturen und größerem freiem Volumen der Poren

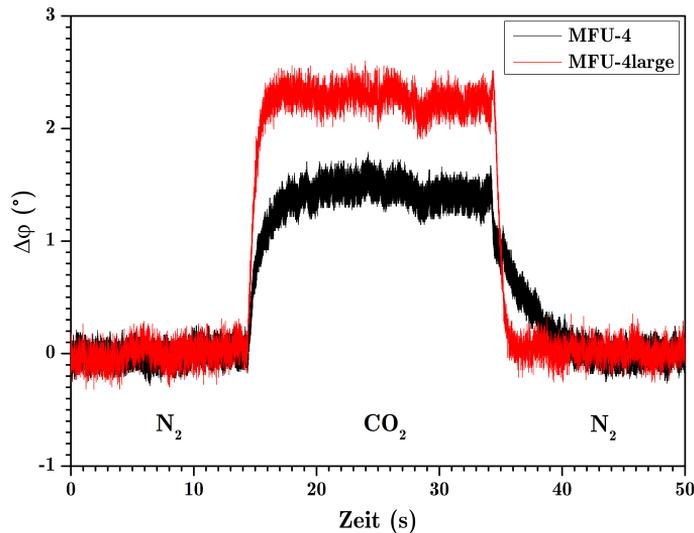


Abbildung 5.21.: Vergleich der  $\text{CO}_2$  Adsorption und Desorption durch die Kennlinien sowohl für MFU-4 (schwarz) als auch MFU-4l (rot) Sensoren. Aufgrund der größeren begrenzenden Porenapertura, zeigt MFU-4l eine schnellere Aufnahme- und Abgaberate sowie eine erhöhte Aufnahmemenge, wobei sich letzteres durch die enormen inneren Oberflächen im Vergleich zu MFU-4 erklärt. Bei diesem Experiment sind die Sensoren jeweils einem 100 %  $\text{CO}_2$ -Puls in einer  $\text{N}_2$ -Gas Mischung ausgesetzt.

kann MFU-4l nicht nur mehr  $\text{CO}_2$  als MFU-4 aufnehmen (erhöhte Sensorsignale derselben Gaszusammensetzung korrelieren mit größeren inneren Oberflächen der MOFs), sondern auch die Zeitkonstanten der Adsorption und Desorption werden für diesen Kristall erheblich reduziert (verursacht durch größere Porenaperturen). Mit dem freien Volumenverhältnis in MFU-4 zu MFU-4l von 5:23 sollte auch das Signal der Phasenverschiebung durch MFU-4l erheblich größer sein. Allerdings weisen die Beschichtungen der Sensoren nach der Synthese einen unterschiedlichen Bedeckungsgrad auf. So wächst MFU-4l mit einer Oberflächenbeschichtung von nur etwa 30 % weniger homogen als MFU-4 mit einer 100 %-igen Oberflächenbeschichtung auf dem sensitiven Bereich des Chips. Dies attestiert das Signalverhältnis in Abbildung 5.21, worin das Signal von MFU-4l aufgrund der größeren freien Porenvolumina rund dreifach höher sein sollte.

Eine wesentliche Eigenschaft der mit MOFs beschichteten SAW-Sensoren zeigt sich durch die unterschiedlichen Porenaperturen, auf deren Basis selektive Sensoren für verschiedene Gase sowie Gaszusammensetzungen entstehen. In Abbildung 5.22 sind beispielsweise die Resultate aus Experimenten für verschiedene Gase gegenübergestellt, bei denen die Gasströmung von reinem Stickstoff auf verschiedene andere Gase umschaltet.

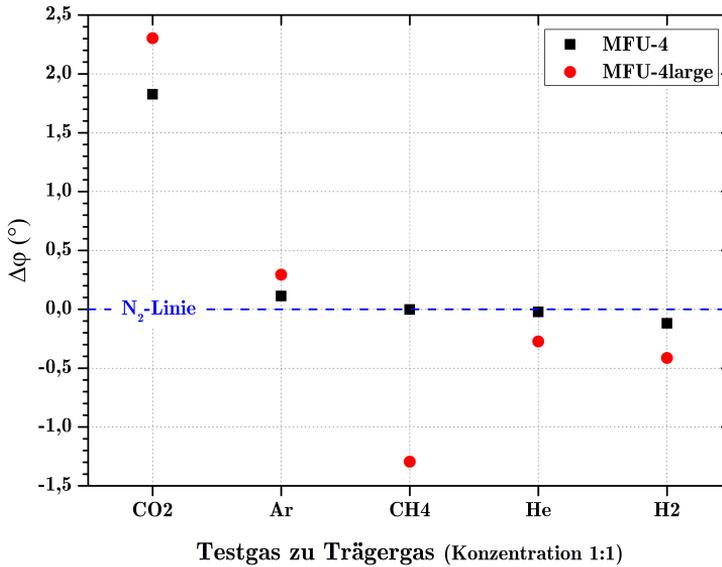


Abbildung 5.22.: Selektive Gasaufnahme von MFU-4 und MFU-4l für verschiedene Gase wie CO<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, He und H<sub>2</sub> in einem N<sub>2</sub>-Trägergasstrom. Darstellung der Phasenverschiebung in Abhängigkeit vom Umschalten des Trägergases N<sub>2</sub> auf 100 % des entsprechenden Testgases.

In Abbildung 5.23 werden die beiden MOFs (MFU-4 und MFU-4l) mit ihren verschiedenen Porengrößen und Porenaperturen bezüglich der Gasadsorption sowie deren Flächenbedeckung im aktiven Bereich des SAW-Chips verglichen. Daraus ist ersichtlich, dass MFU-4 beschichtete SAW-Sensoren mit ihren kleinen Porenaperturen von  $p_a = 2,52 \text{ \AA}$  sowie Porengrößen von  $cell_A = 3,88 \text{ \AA}$  und  $cell_B = 11,94 \text{ \AA}$  (vgl. Abbildung 2.12) sehr empfindlich auf CO<sub>2</sub> reagieren. Weiterhin ist dieser Sensor weniger empfindlich auf Argon, Helium und nur geringfügig gegenüber Wasserstoff. Moleküle wie beispielsweise Methan, welche den kinetischen Durchmesser der Grenzporenapertur von MFU-4 übersteigen, sind in dieser Konstellation jedoch generell nicht nachzuweisen. MFU-4l beschichtete SAW-Sensoren reagieren dagegen signifikant auch auf die größeren CH<sub>4</sub>-Moleküle aufgrund der größeren Porenapertur von  $p_a = 9,13 \text{ \AA}$  und ebenfalls umfangreicheren freien Volumina mit Porengrößen von  $cell_A = 11,97 \text{ \AA}$  und  $cell_B = 18,56 \text{ \AA}$  (alle Größenangaben beziehen sich auf die kinetischen Durchmesser).

Überdies hinaus ist mit dem Experiment in Abbildung 5.22 die tatsächliche Sensorik innerhalb des Gerüsts bewiesen, da Methan mit seinem zu großen kinetischen Durchmesser nicht auf die engen Poren von MFU-4 zugreifen kann und beim Gasaustausch kein Signal detektiert wird, wohingegen die größeren Poren von MFU-4l eine freie Gasdiffusion aller untersuchten Gase erlauben. Demnach bestätigt sich die Gasdetektion durch die Adsorption in den Poren und nicht bzw. nur in einem

sehr geringfügigen Ausmaß an den äußeren Kristallflächen der MOFs. Ein weiteres besonderes Merkmal der selektiven Gasaufnahme ist hier eine beobachtete negative Phasenverschiebung, welche Methan, Helium und Wasserstoff aufgrund ihrer geringeren Dichte im Vergleich zu Stickstoff mit dessen Verdrängung aus dem MOF verursachen.

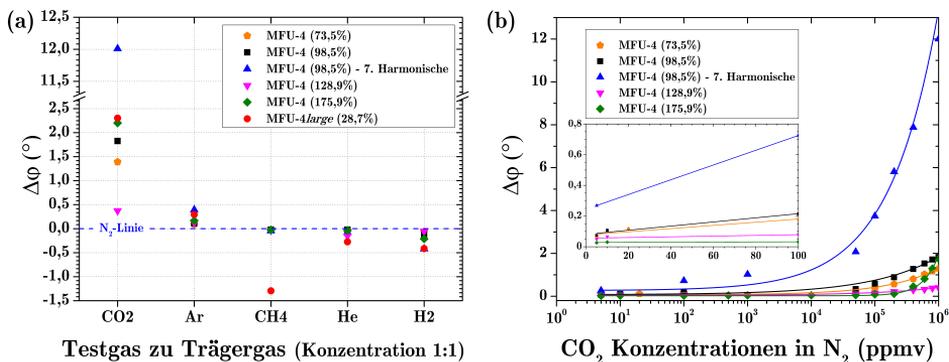


Abbildung 5.23.: (a) Selektive Gasaufnahme von SAW-Sensoren mit unterschiedlicher Oberflächenbedeckung aus MFU-4 und MFU-4l für verschiedene Gase wie CO<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub>, He und H<sub>2</sub> in einem N<sub>2</sub>-Trägergasstrom. (b) Empfindlichkeit der verschiedenen Oberflächenbedeckungen auf CO<sub>2</sub>, Steigerung der Empfindlichkeit eines SAW-Sensors mit einer Monolage aus MFU-4 durch Messung an der 7. harmonischen Oberflächenwelle bei 393,8 MHz und deren an den IDTs reflektierten 5. Welle (blaue Kennlinie). Ab Oberflächenbedeckungen größer als einer Monolage, wird mit verringerten Gaskonzentrationen von 30 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> gemessen, um ähnliche dynamische Eigenschaften der Diffusion zu simulieren.

Das in Abbildung 5.23 (b) dargestellte, mit der Oberflächenbedeckung gesteigerte Signal steht direkt proportional zur Massenänderung der Kristalle und somit zu deren mit Testgas-Molekülen besetztem freien Volumen. Um sämtliche Experimente mit ähnlichen dynamischen Eigenschaften der Diffusion durchzuführen, sind die Gaskonzentrationen ab einer Oberflächenbedeckung größer als einer Monolage auf 30 % CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> verringert. Der maximale Pegel des Signals ist im folgenden Abschnitt explizit abgebildet. Da die Empfindlichkeit des Messaufbaus bereits ausgereizt ist, zeigt Abbildung 5.23 eine zusätzliche Methode, um die Sensorempfindlichkeit weiter zu steigern. Hierbei wird die Phasenverschiebung gemessen, welche quadratisch von der Anregungsfrequenz abhängt.

$$f_{\text{SAW}} = \frac{c_{\text{sub}}}{\lambda_{\text{IDT}}} \quad (5.9)$$

Die IDTs mit einer Periode  $\lambda_{\text{IDT}}$  von rund 70  $\mu\text{m}$  auf den Chips mit einer Schallgeschwindigkeit  $c_{128}$  von 3980  $\text{m s}^{-1}$  im 128° geschnittenen LiNbO<sub>3</sub>-Substrat in  $y$ -Richtung erzeugen bei der rechnerischen Resonanzfrequenz (Grundfrequenz)

$f_{\text{SAW}}$  von 56,86 MHz aus Gleichung 5.9 eine sich auf dem Substrat ausbreitende Oberflächenwelle. Die Frequenz lässt sich auf den hier beschriebenen Chips bis zur 7. Harmonischen der Grundfrequenz auf  $f_{\text{SAW}} = 398$  MHz erhöhen. Eine Messung an einem Echo der SAW bewirkt ebenfalls eine Steigerung der Empfindlichkeit beim Detektieren von Massenänderungen. Ein Echo bedeutet, dass die Oberflächenwelle mehrmals über den aktiven Bereich läuft, bevor diese detektiert wird. Die am zentralen IDT generierte SAW reflektiert zum einen an den beiden äußeren IDTs sowie an den Kanten des Chips und erneut am zentralen IDT. Für schnellere Reaktionszeiten sind in diesem Fall nur die Echos an den IDTs mit kürzeren Laufzeiten als die der Chip-Kanten von Interesse. Aus diesem Grund sind die Chip-Kanten zur Unterdrückung solcher Echos angeraut. Wird eine am äußeren IDT und erneut am zentralen IDT reflektierte SAW detektiert, folgt daraus eine dreifach mehr verschobene Phase (3-fache Sensorempfindlichkeit). Die Laufzeit des ersten Echos ist demnach dreifach verlängert und mit jedem weiteren Echo addieren sich zwei zusätzliche Laufzeiten (einer Verzögerungsleitung) auf das Signal. Ein signifikantes Signal ist bis zum fünften Echo detektierbar, also eine elffache verlängerte Laufzeit. Aus dem Prinzip der reflektierten Wellen und den verlängerten Laufzeiten folgt somit eine größere Phasenverschiebung. Solange die SAW-Reflexionen der beiden Verzögerungsleitungen (aktiver Bereich und Referenzkanal) getrennt voneinander ablaufen, führen diese Echos zu einer deutlich erhöhten Sensorempfindlichkeit. Diese sind allerdings nicht mit SAW-Echos, die sich ohne Reflexionen am zentralen IDT über beide Verzögerungsleitungen ausbreiten, zu verwechseln. In diesem Fall würde die eine SAW beim ersten Echo zweimal den sensitiven Bereich und einmal den Referenzkanal überqueren; die zweite SAW würde hierzu spiegelverkehrt verlaufen. Somit würde sich das Phasensignal der einen SAW mit einer zweifachen Laufzeit über den aktiven Bereich wieder um das Phasensignal der anderen SAW mit einer Laufzeit über den aktiven Bereich reduzieren. Für den Referenzkanal gilt das entsprechend gleiche Verhalten, wodurch die gesamte Phasenverschiebung dieses Echos der des einfachen SAW-Signals (ohne Reflexionen) entspräche. Solche SAW-Echos sind in der Laufzeit zwar verlängert, steigern jedoch nicht die Sensorempfindlichkeit. Durch eine Oberflächenbedeckung mit übereinander angeordneten MOF-Schichten sind die Signalpulse mit einer exponentiellen Funktion zweiter Ordnung betrachtet (vgl. Abbildung 5.24). Anfangs zeigen die Signalpulse dieselben Geschwindigkeitsvektoren wie die eines Chips mit einer MOF-Monolage. Mit der langsameren Gasadsorption im zweiten Abschnitt dieser Signalpulse erfolgt eine Umschichtung der Gasmoleküle. Hier diffundieren die Gasteilchen aus den höher gelegenen MOF-Kristallen in die tieferliegenden MOF-Schichten. Dies führt zu einer deutlichen Reduzierung der Adsorptionsdynamik mit einer  $t_{90}$ -Zeit von bis zu

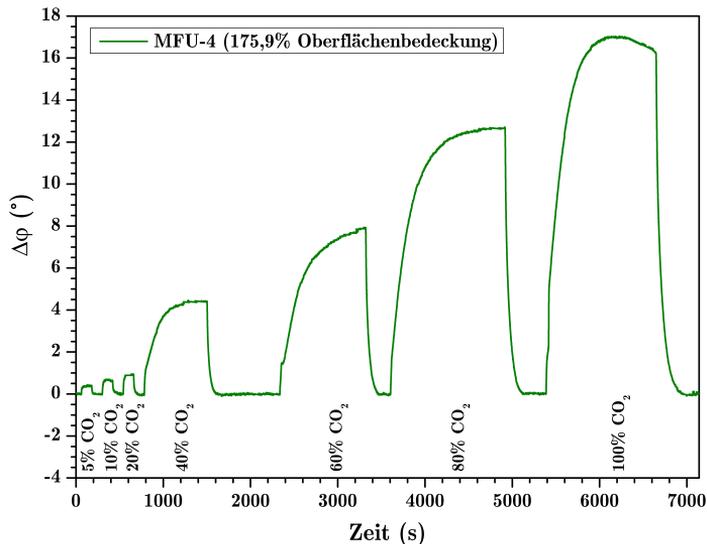


Abbildung 5.24.: Detektion von CO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> durch einen Sensor mit mehrschichtiger MFU-4 Oberflächenbedeckung für verschieden konzentrierte Testgas-mischungen. Erhöhung der Phasenverschiebung durch größere Massenänderung mit erheblicher Reduzierung der Ansprechzeiten.

6 min für das gesamte System. Die Detektion geringerer Testgas-Konzentrationen wird in solchen Oberflächenbedeckungen nicht maßgeblich sensitiver, da der Sensor auf Massenunterschiede zum Trägergas reagiert und die sehr geringen Testgas-Konzentrationen kaum bis in die unteren Schichten diffundieren. Generell wird die maximale Signalintensität durch mehrere MOF-Schichten erreicht. Demgegenüber wird die maximale Sensorempfindlichkeit mit einer Monolage von MOFs durch Detektion der Echos einer höheren Harmonischen realisiert.

Ergänzend zu den vorangestellten Auswertungen werden nun, wie in Abbildung 5.25 beschrieben die zugehörigen Diagramme der Detektion von Methan charakterisiert. Die geringfügige Reaktion von MFU-4 auf CH<sub>4</sub> veranschaulicht dessen Adsorption an der äußeren Oberfläche des MOFs. Dieses Verhalten äußert sich dadurch, dass Methan das Kristallgitter durch die sehr engen Porenaperuren von MFU-4 nicht besetzen kann. Im Gegensatz dazu reagiert der Sensor mit MFU-4l aus derselben MOF-Familie mit dessen erweiterten organischen Linkern eindeutig auf Methan. Hiermit ist die tatsächliche Gasadsorption im Gerüst bestätigt. Auch  $t_{90}$ -Zeiten von 2,3s für die CH<sub>4</sub>-Adsorption sind typische Werte für Moleküle mit höheren kinetischen Durchmessern bei der Diffusion durch die großen Porenaperuren von MFU-4l. Da Methan leichter als das Trägergas Stickstoff ist, wird auch hier wieder eine negative Phasenverschiebung beobachtet.

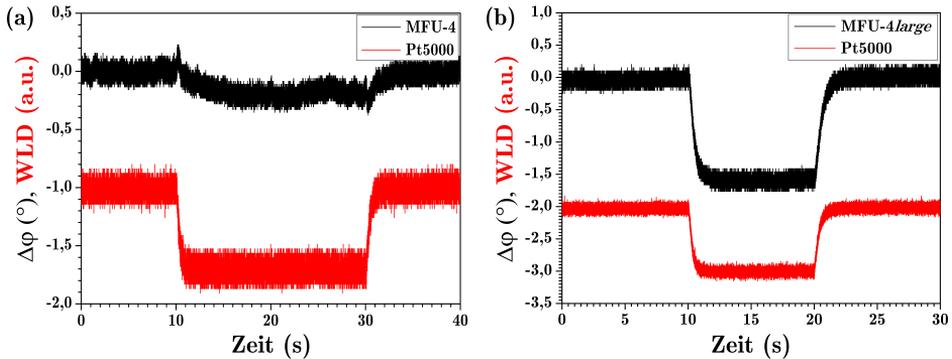


Abbildung 5.25.: Detektion von Methan in MFU-4 (a) und MFU-4l (b) mit den simultan gemessenen Signalen des Wärmeleitdetektors als Referenz.

Interessant ist das in Abbildung 5.26 (a) außergewöhnliche Detektionssignal von MFU-4 auf  $H_2$  in  $N_2$ -Trägergas. Hier fällt sofort der zunächst positive Peak ins Auge, welcher anschließend mit einer negativen Phasenverschiebung sättigt. Die zunächst ansteigende Phasenverschiebung in positiver Richtung ist auf die zusätzliche Adsorption von  $H_2$  zum bereits geringfügig adsorbierten  $N_2$  im Kristall zurückzuführen. Da die in Relation zu der kleinen Gerüstverbindung MFU-4 stehenden großen  $N_2$ -Moleküle das freie Volumen des Kristalls nicht vollständig besetzen können, steht noch ein geringer Raum für sehr kleine Moleküle, wie beispielsweise  $H_2$ , zur Verfügung. Diese lagern sich also im ersten Abschnitt der Messkurve in MFU-4 zusätzlich zum Trägergas in dem Kristall ein. Unmittelbar nach der Sättigung des freien Volumens werden die  $N_2$ -Trägergas-Moleküle vom Wasserstoff aus dem Gerüst verdrängt und die Phasenverschiebung dreht infolge der Massenänderung  $\Delta m$  von  $H_2$  und seiner geringeren Dichte als  $N_2$  ins Negative. Ist das Trägergas vollständig durch den Wasserstoff ersetzt, sättigt

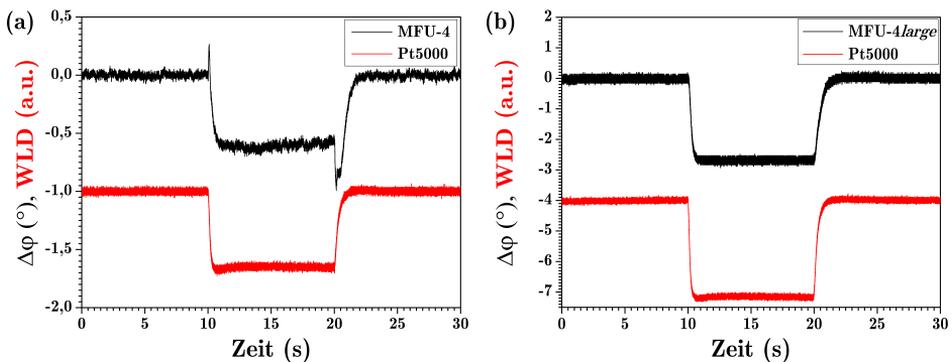


Abbildung 5.26.: Detektion von Wasserstoff in MFU-4 (a) und MFU-4l (b) mit den simultan gemessenen Signalen des Wärmeleitdetektors als Referenz.

die Messkurve mit einer negativen Phasenverschiebung. Bei der Desorption des vollständig mit Wasserstoff besetzten MFU-4-Kristalls wird zunächst  $H_2$  im Kristallgitter frei, bevor das Trägergas diesen Raum einnehmen kann. Im Signal macht sich dies durch einen kurzen Peak mit weiterer negativer Verschiebung der Phase bemerkbar. Anschließend findet der stetige Gasaustausch bis zum ursprünglichen Gleichgewichtszustand des Signals statt, bei dem der MFU-4 mit Stickstoff gesättigt ist.

Dieser Effekt ist lediglich bei Kristallen mit geringen Porenaperturen zu beobachten. Der in Bezug auf die Zusammensetzung, Metallzentren und Bindungsenergien vergleichbare MFU-4l-Kristall weist mit seinen bekanntlich größeren Porenaperturen eine elementar abweichende Sensor-Charakteristik in Abbildung 5.26 (b) auf. Der Gasaustausch in MFU-4l verläuft unter einer kontinuierlichen Diffusion und mit einer  $t_{90}$ -Zeit von 0,89 s doppelt so schnell wie in MFU-4. Die Apertur der MFU-4l-Poren stellt für die Adsorption von Gasen demnach keine Barriere dar. Des Weiteren ist mit diesem Kristall eine Detektion von sehr ähnlichen Gasen realisierbar. Grund hierfür ist, dass durch das hohe freie Volumen des MFU-4l-Kristallgitters mehr Moleküle adsorbiert werden und sich somit eine größere Massenänderung durch ein höheres Signal in der Phasenverschiebung äußert, als dies bei Kristallen mit geringen Gitterkonstanten der Fall ist.

## 5.9. Multipixel-Sensoren

Mit den bisher verwendeten IDTs auf den Sensor-Chips aus Abbildung 5.27 (a) ist die Anwendung auf identische MOF-Kristalle beschränkt. Um die sensorischen Eigenschaften von verschiedenen MOFs direkt miteinander zu vergleichen, wird der Standard-ITD durch einen sogenannten getaperten IDT ersetzt. Mit einem solchen speziellen IDT aus Abbildung 5.27 (b) sind Messungen von mehr als einem MOF-Typ möglich. Durch die Verringerung des Fingerabstands entlang der Längsachse des IDTs verschiebt sich die Resonanzbedingung  $f = v/\lambda$  ebenfalls entlang dieser Achse und führt zu einer räumlich begrenzten SAW-Abstrahlung je nach Frequenz mit  $f_1 < f_2$  wie in Abbildung 5.27 dargestellt.

Die beiden baugleichen äußeren IDTs greifen die Oberflächenwellen von der Anregung des zentralen IDTs mit einem frequenzmodulierten Signal im Bereich der Resonanzfrequenz zwischen  $f_1$  und  $f_2$  auf. Erste Experimente zur sensitiven Signalanalyse auf unterschiedliche Gasmoleküle werden mit den bereits bekannten Kristallen MFU-4 und MFU-4l auf demselben Sensor mit Referenzmessung ver-

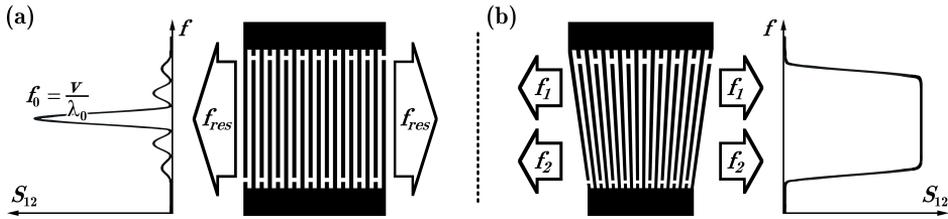


Abbildung 5.27.: (a) Standard-IDT mit homogener Ausbreitung der SAW einer Resonanzfrequenz nach links und rechts über der gesamten aktiven Fläche. (b) Tapered-IDT mit ortsaufgelöst emittierten SAWs bei variierenden Frequenzen, abhängig vom Fingerpaar-Abstand und deren Wellenlänge.

wirklicht (vgl. Abbildung 5.28 (a)). Um die SAW-Signale der beiden MOFs zu separieren, wird die SAW für eine zeitgleiche Detektion mit nur einem Auslesekanal durch ein gepulstes Ausgangssignal mit oszillierender Frequenz angeregt. Dieser Chip ist neben der Gasdetektion durch eine SAW mit Referenzmessung ebenfalls mit einem Wärmeleitdetektor zur Aufnahme des Gasaustauschs in der Probenkammer ausgestattet. Die detektierten Kennlinien der Adsorption sowie Desorption verlaufen in diesem Fall analog zu den bereits charakterisierten Kennlinien aus Abschnitt 5.8.

Dieser neuartige Sensor aus Abbildung 5.28 (b) erlaubt mit seiner 2-dimensionalen ortsaufgelösten Messtechnik des aktiven Bereichs (linke Chiphälfte) und paralleler Referenzmessung (rechte Chiphälfte) die Gasdetektion mit mehreren MOF-Typen auf demselben Chip. Die Anregung der akustischen Oberflächenwellen erfolgt weiterhin durch die mit der oberen, mittleren Kontaktfläche verbundenen IDTs. Als Masse dient die untere mittlere Kontaktfläche, welche mit onBoard Leitungen zu sämtlichen IDTs auf dem Chip durchgeschleift ist. Die obere mittlere Kontaktfläche ist auf das Signal geschaltet, welches am zentralen IDT sich in  $x$ -Richtung ausbreitende Rayleigh-Wellen erzeugt. Gleichermäßen kontaktiert dieses Pad die beiden oberen IDTs, von denen sich jeweils Rayleigh-Wellen in  $y$ -Richtung ausbreiten. Die vier außen bzw. unten angeordneten IDTs greifen die akustischen Oberflächenwellen ab. Mit zwei Mischern werden aus den vier Signalen zunächst die jeweils Typ bezogenen zwei Wellen homodyn gemischt. Die daraus entstehenden zwei Signale werden mit der bereits zuvor beschriebenen elektronischen Apparatur weiterverarbeitet und schließlich am Rechner analysiert. Da die IDTs in  $x$ - und  $y$ -Richtung mit einer unterschiedlichen Laufzeit angeordnet sind, können die vier Ausgangssignale auch über nur einen Mischerausgang abgegriffen werden. So sind die Wege in  $y$ -Ausbreitungsrichtung um  $250 \mu\text{m}$  kürzer als die in  $x$ -Richtung. Dadurch kann das Signal bei der zeitaufgelösten Detektion am Oszilloskop in zwei Signale mit unterschiedlicher Laufzeit durch zwei Gates der

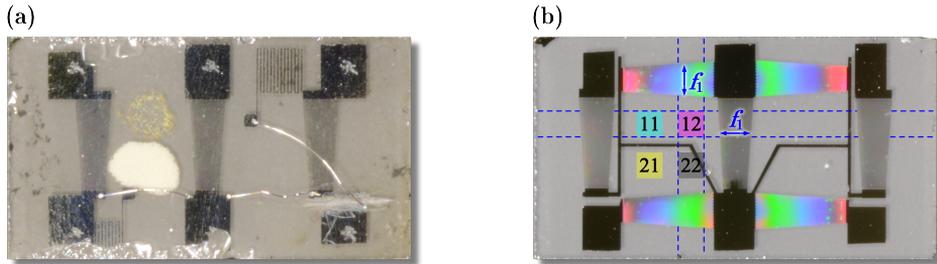


Abbildung 5.28.: (a) Triple-IDT-Chip mit getaperten IDTs zur Messung mit eindimensionaler Ortsauflösung und WLD zur Gasaustausch-Detektion, Gasetektion mit MFU-4 (oben) und MFU-4l (unten) auf der linken und Referenzmessung auf der rechten Chiphälfte; (b) Prototyp aus 7 getaperten IDTs mit onBoard-Kontaktierung in der Anordnung zur Multipixel-Messung mit zweidimensionaler Ortsauflösung. Schematisch dargestellte MOF-Pixel mit Matrix-Indizes und Anregung der SAWs bei einer Frequenz  $f_1$ .

Boxcar-Integratoren aufgeteilt werden. Gepulste Signale mit zwei (oder mehreren) oszillierenden Frequenzen zur Anregung der akustischen Oberflächenwellen realisieren schließlich die ortsauflösende Messung, wodurch der Datenanalyse vier Signale pro Messeinheit zur Verfügung stehen.

Das unterschiedliche Aufwuchsverhalten mit unterschiedlichen Syntheszeiten der verschiedenen MOFs wurde in vielfältig vorangestellten Experimenten zu deren zeitgleichen Aufwachsen durch kleine Schattenmasken aus PDMS-Behältern und/oder aktivierte Oberflächen mit unterschiedlichen Gas-Plasmen optimiert. Während des Aufwachsens von MOFs auf dem Substrat in sehr kleinen Behältern müssen die Synthese-Lösungen in gestanzten Hohlräumen im PDMS mit einem Glasstreifen versiegelt sein, um ein unmittelbares Verdampfen der Lösung mit sehr geringem Volumen zu verhindern.

Da nicht jedes Metall-Organische Gerüst gemäß den Bedingungen von MFU-4 auf dem  $\text{LiNbO}_3$ -Substrat wächst und zudem weniger an die Oberfläche bindet, sind die verschiedenen Kristalle auf dem Sensor in Abbildung 5.29 (a) durch ein alternatives Verfahren aufgetragen. Hier sind die MOFs durch Pipettieren aus einer Lösung mit bereits ausgereiften Kristallen auf dem neuartig entwickelten Prototyp in Form einer Matrix angeordnet. Aufgrund der Oberflächenspannung von  $\text{H}_2\text{O}$  sind die MOF-Kristalle in wässriger Lösung enthalten. Dadurch wird beim Auftragen solcher MOF-Lösungen auf das Substrat ein Verlaufen der Tropfen, wie dies beispielsweise für DMF oder Alkoholen der Fall ist, verhindert und die verschiedenen Kristalle können räumlich voneinander getrennt angeordnet werden. Das Kristallgitter dieser MOFs ist zwar auf Dauer gesehen in Alkoholen stabiler, jedoch verdampft das Kristallgitter umgebende Wasser unmittelbar nach

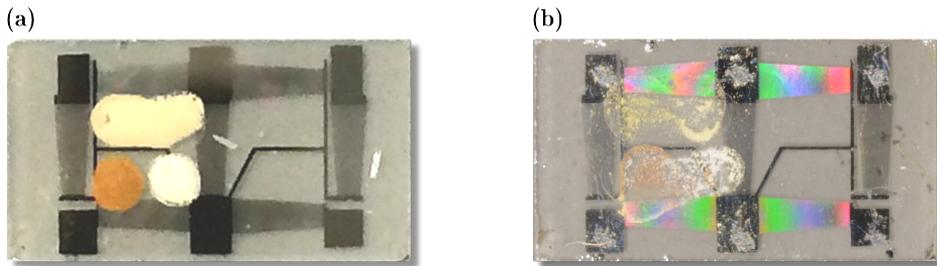


Abbildung 5.29.: Multipixel-Einheit aus vier verschiedenen MOFs in Matrixanordnung (MFU-4<sub>11</sub>, CFA-1<sub>12</sub>, CFA-8<sub>21</sub> und MFU-4<sub>l22</sub>) nach der Beschichtung durch Pipettieren (a) und nach dem Aktivieren durch Ausheizen unter Vakuum (b). Mit Porenaperturen von  $p_{\text{MFU-4}} = 2,5 \text{ \AA}$ ,  $p_{\text{CFA-1}} = 6,2 \text{ \AA}$ ,  $p_{\text{CFA-8}} = 7,8 \text{ \AA}$  bis  $p_{\text{MFU-4l}} = 9,1 \text{ \AA}$ .

dem Pipettieren durch einen direkt im Anschluss stattfindenden Prozessschritt auf der Heizplatte bei  $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$  für jeden einzelnen Tropfen. Dabei entsteht die Dipol-Dipol-Wechselwirkung der MOFs auf der Substratoberfläche. Die jeweiligen MOF-Lösungen sind mit  $0,5 \text{ mg}$  der entsprechenden MOFs in  $100 \text{ } \mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  hochkonzentriert. Für die ersten Experimente wird auf dem Sensor in Abbildung 5.29 (a) die sensitive Einheit mit einer Mikropipette aus jeweils einem  $0,5 \text{ } \mu\text{l}$  Tropfen von verschiedenen Lösungen zu einer Matrix aus vier MOFs konstruiert. Eine optimierte und präzisere Anordnung der MOF-Pixel kann beispielsweise durch einen Spotter-Roboter erreicht werden. Die vier eingeteilten MOF-Bereiche unterscheiden sich somit in Bezug auf ihre sensitiven Eigenschaften voneinander. Bei den MOF-Pixeln handelt es sich um MFU-4<sub>11</sub> [55], CFA-1<sub>12</sub> [87], CFA-8<sub>21</sub> [107] sowie MFU-4<sub>l22</sub> [56]. Die Indizes bezeichnen hierbei die Matrixanordnung auf dem Chip. Die Hauptmerkmale zur Intensität der Phasenverschiebung und somit des detektierten Signals sind die freien Volumina in den Kristallen sowie deren Porenaperturen mit  $p_{\text{MFU-4}} < p_{\text{CFA-1}} < p_{\text{CFA-8}} < p_{\text{MFU-4l}}$ .

Abbildung 5.29 (b) zeigt den Sensor nach der Aktivierung bei  $T = 280 \text{ }^\circ\text{C}$  unter Vakuum. Dieser Prozessschritt ist notwendig, um die Kristallgitter von deren enthaltenen Stoffe wie Lösemittel aus der Synthese und Wasser aus der pipettierten Lösung für die folgende Gasdetektion freizusetzen. Mit diesem Verfahren lösen sich die nicht direkt auf der Substrat-Oberfläche gebundene Kristalle ab und es verbleibt eine Monolage von räumlich getrennten MOF-Pixeln. Die Fingerpaar-Abstände verlaufen bei den Chips mit getaperten IDTs linear von  $\lambda_1 = 66 \text{ } \mu\text{m}$  bis  $\lambda_2 = 44 \text{ } \mu\text{m}$ . Dies entspricht einer Bandbreite der Resonanzfrequenzen von  $f_{x_1} = 60,3 \text{ MHz}$  bis  $f_{x_2} = 90,5 \text{ MHz}$  und  $f_{y_1} = 55,6 \text{ MHz}$  bis  $f_{y_2} = 83,4 \text{ MHz}$  der Grundfrequenz in  $x$ -/ $y$ -Richtung. Dabei korrelieren die Resonanzfrequenzen mit den entsprechenden Schallgeschwindigkeiten  $c_x = 3980 \text{ m s}^{-1}$

und  $c_y = 3670 \text{ ms}^{-1}$  in Abhängigkeit zur Ausbreitungsrichtung im Substrat (vgl. Abbildung 2.1). Die vier-geteilten Finger mit einheitlicher Periodizität der getaperten Interdigitaltransducer (Split-4-IDT) fördern induzierte akustische Oberflächenwellen bis zu deren 7. Harmonischen, indem die Welle zwischen den unterbrochenen Fingern schwingt und keine Verspannungen in der Metallisierung entstehen. Für einen effizienten Sensor steigert die Methode der 7-fach erhöhten Anregungsfrequenzen aus der Beziehung  $\Delta f / \Delta m \propto f_0^2$  (vgl. Gleichung 2.58) die spezifische Empfindlichkeit auf geringe Massenänderungen enorm.

Inspiziert von der Entwicklung solcher Multipixel-Sensoren zur künstlichen Nase, ist die Zielstellung auf das zeitgleiche Adsorbieren von Gasmischungen in verschiedenen MOFs und dessen Detektion durch SAWs gerichtet. Mit diesem Versuchsaufbau lassen sich die Phasenverschiebungen der SAWs in Abhängigkeit der Frequenz und Ausbreitungsrichtung, verursacht durch die unterschiedliche Gas-Adsorption der MOFs auf den Verzögerungsleitungen, in Form von Mustern als Polardiagramme abbilden. Diese optische Darstellung der detektierten Signale als einheitlich zusammengesetzte Figur aus Abbildung 5.30 vereinfacht das Unterscheiden der Gaszusammensetzungen für das menschliche Auge. Ähnliche Experimente zur künstlichen Nase wurden bereits 2000 von E. J. Staples mit Gas-Chromatographie simuliert [108] und detektiert [109], 2004 von D. James mit optischer Fluoreszenz auf SAW [110] und 2006 von A. Müller und A. Wixforth per SAW [24] veröffentlicht, allerdings mit Pixeln aus Zeolithen als sensitive Einheit. Bei der Herstellung von Sensoren mit Zeolithen besteht der Nachteil in der Zeolith-Beschichtung mit dem Dosieren einer teigigen Masse, wodurch die detektierten Signale der Sensoren nicht reproduzierbar sind. Außerdem sind MOFs

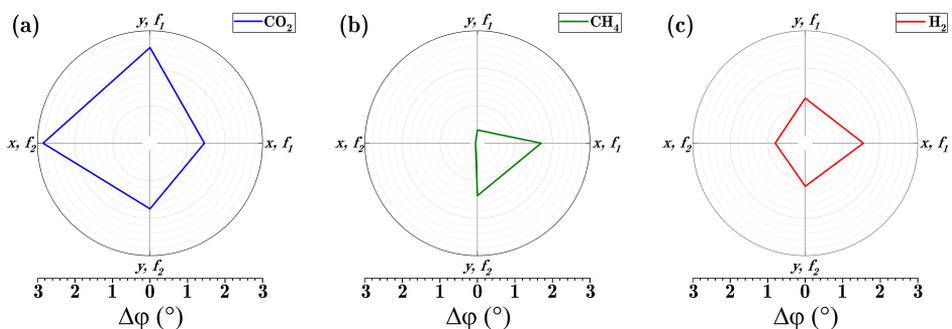


Abbildung 5.30.: Phasenverschobene Mischsignale des Multipixel-Sensors auf  $\text{CO}_2$  (a)  $\text{CH}_4$  (b) und  $\text{H}_2$  (c) mit spezifischer Empfindlichkeit der einzelnen MOF-Pixel auf bestimmte Gasmische, angesteuert in Abhängigkeit der Anregungsfrequenz und Ausbreitungsrichtung. Durch Zusammenfügen der Einzelsignale in polarer Darstellung entstehen Formen, welche für das menschliche Auge einfach zu unterscheiden sind.

mit ihren regulierbaren Porengrößen und -aperturen sowie deren enorm großen inneren Oberflächen leistungsfähiger in ihrer sensitiven Eigenschaft als Zeolithe. Mit einem breiten Spektrum an zur Verfügung stehenden MOFs soll der Sensor im Anschluss dieser Arbeit auf eine größere Matrix innerhalb der sensitiven Fläche erweitert werden. Um in diesem Bereich genügend unabhängige MOF-Pixel unterzubringen, ist eine Verbesserung der Dosier-Einheit erforderlich. Mit einem programmierbaren automatisierten Dispensier-Roboter kann eine Matrix aus kleineren Pixeln entstehen. Dadurch werden exakt angeordnete Pixel aus den jeweiligen MOF-Lösungen in geringerer Dosierung als mit einer Mikropipette auf dem Chip hinterlegt. Des Weiteren führt ein Chip-Layout mit längeren IDT-Abständen zu einem größeren aktiven Bereich der sensitiven Einheit. Die unterschiedlichen Muster für die Detektion verschiedener Gasmischungen aus Abbildung 5.30 werden durch zusätzliche MOF-Pixel mit mehreren Eckpunkten noch charakteristischere Formen einnehmen. Mit diesem Multipixel-Sensor ist jedoch das Funktionsprinzip gezeigt und die Reproduzierbarkeit wird sich durch den Dispensier-Roboter mit exakt vorgegebenen Konzentrationen der MOF-Lösung und den auf dem Chip dosierten Tropfen erweisen. Auf diese Weise ist jeder Sensor mit denselben Massenbelägen der entsprechenden MOFs beschichtet.

Der Multipixel-Sensor detektiert in aufeinander folgenden Messreihen zunächst  $\text{CO}_2$ , dann  $\text{CH}_4$  und schließlich  $\text{H}_2$ . Tabelle 5.1 führt die Abfolgen der Messreihen zusammen, welche die Oberflächenwellen mit Ausbreitungsrichtung  $(x, y)$  in Abhängigkeit von den orts aufgelösten Anregungsfrequenzen  $(f_1, f_2)$  den jeweilig detektierten MOFs zuordnet. In Abbildung 5.30 sind die Mischsignale der Phasenverschiebung von jeweils zwei MOF-Typen pro Schallpfad mit den zugehörigen Messpunkten auf den entsprechend gekennzeichneten Achsen wiedergegeben.

Tabelle 5.1.: Zuordnung der detektierten Signale zu den jeweiligen MOFs in Ortsabhängigkeit und Ausbreitungsrichtung der SAW.

| $\text{SAW}_{\text{R/S}}$ | Frequenz | detektierte MOFs |        |
|---------------------------|----------|------------------|--------|
| $x$                       | $f_1$    | CFA-1            | MFU-4  |
| $y$                       | $f_1$    | CFA-1            | MFU-4l |
| $x$                       | $f_2$    | MFU-4l           | CFA-8  |
| $y$                       | $f_2$    | MFU-4            | CFA-8  |

## 6. Kinetische Gasdiffusion in MOFs

Auf dem grundlegenden Prinzip der Gas-Sensorik wurde die experimentelle Apparatur zur Bestimmung der temperaturabhängigen Adsorption und Desorption von verschiedenen Gasmolekülen in MFU-4 weiterentwickelt. Dieses wird im folgenden als die „kinetische Gasdiffusion“ bezeichnet. Mit dem Konzept dieses Experiments sollen die Aktivierungsenergien verschiedener Stoffe zur Aufnahme und Abgabe im Kristallgitter charakterisiert werden. Dazu ist zunächst ein Wechsel des Trägergases erforderlich, da das Trägergas eine deutlich geringere Aktivierungsenergie als das Testgas aufweisen muss und demnach nahezu ungehindert in den MOF eindringen soll. Stickstoff als Trägergas ist der Gas-Sensorik sinnvoll zum Kalibrieren eines Sensors an die Luftatmosphäre. Sämtliche kinetische Untersuchungen finden hingegen mit Helium, welches als Edelgas mit dem kleinsten kinetischen Durchmesser die geringste Aktivierungsenergie hat, als Trägergas statt. Optional können auch gasförmige Atome bzw. Moleküle mit großen kinetischen Durchmessern, welche aufgrund dessen nicht in das Metall-Organische Gerüst eindringen können, als Trägergas verwendet werden.

Für Experimente der kinetischen Ad- und Desorption von Gasen in MFU-4 werden Messkurven bei variierenden Temperaturen durchgeführt. Exponentiell angepasste Funktionen an die temperaturabhängigen Kennlinien der Messungen geben Aufschluss über deren Geschwindigkeitsvektoren. Aus der Gegenüberstellung dieser Konstanten lässt sich schließlich die aufgewendete Aktivierungsenergie zur Sorption ermitteln. Des Weiteren lässt sich mit den Experimenten ein Bezug auf die temperaturabhängige Gitterschwingung des Kristalls, durch die mit tieferen Temperaturen steigende Phasenverschiebung mit dazu korrelierender Massenzunahme und umgekehrt, herstellen.

Dieses Kapitel beinhaltet die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Aktivierungsenergien sowie deren Begründung durch ein der physikalischen Konstruktion nahe kommendes Simulationsmodell.

## 6.1. Aktivierungsenergie und kinetische Gasaufnahme in MFU-4

SAW-Sensoren mit MOFs als sensitive Einheit sind für kinetische Messungen der molekularen Ad- und Desorption ideal geeignet. Die hohe Zeitauflösung der Messapparatur zusammen mit der hohen Sensitivität sowie Selektivität des Sensors sind die relevanten Eigenschaften zum Detektieren von dynamischen Gasdiffusionen in porösen Materialien.

Dieser experimentelle Abschnitt orientiert sich an den bereits veröffentlichten Daten aus der Publikation nach B. Paschke et al. [3]. Hier sind die Methoden zur Realisierung von kinetischen Messungen zusammengefasst, bei denen die Aufnahme- und Abgabegeschwindigkeiten für verschiedene Gase in MFU-4 mit SAW-Sensoren in Echtzeit abgetastet werden.

Um eine minimale Auswirkung des Trägergases auf die Reaktion des Sensors gegenüber eines bestimmten Testgases zu gewährleisten, werden die kinetischen Untersuchungen mit Helium als Trägergas durchgeführt. Heliumatome sind durch einen geringen kinetischen Durchmesser gekennzeichnet und weisen mit ihren Eigenschaften als Edelgas eine unwesentliche Bindungsenergie im Kristallgitter auf. Somit diffundieren die He-Atome schneller als die verwendeten Testgase durch das poröse Material. Da der Versuchsaufbau die Dynamik der langsameren Diffusionsgeschwindigkeiten detektiert, stellt das He-Trägergas sicher, dass die Signale abhängig vom jeweiligen Testgas sind. Der zusätzliche Wärmeleitfähigkeitssensor des Chips aus der 5. Generation (vgl. Abbildung 5.2) liefert eine ergänzende Echtzeit-Information über den eingehenden Testgaspuls. Über einen unmittelbaren Vergleich dieser Information mit dem Ansprechen des SAW-Sensors drückt sich dessen zeitverzögertes Reaktionsverhalten aus. Exponentielle Funktionsanpassungen werden direkt an die Rohdaten der durch den Gasaustausch bedingten Phasenverschiebung angelegt, um die Geschwindigkeitskonstanten für die Gasadsorption und -desorption zu bestimmen.

In dem Diagramm 6.1 ist ein typisches Experiment eines  $\text{CO}_2$ -Pulses in He-Trägergas mit den entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten  $k$  und Halbwertszeiten  $\tau$  dargestellt. Der  $\text{CO}_2$ -Puls in He-Trägergas ist ähnlich zu denen in  $\text{N}_2$ -Trägergas. Die Adsorption von  $\text{CO}_2$  in MFU-4 verläuft hier allerdings schneller, da währenddessen keine Stickstoff-Moleküle aus dem Kristall zu verdrängen sind. Die obere Kurve zeigt das Signal des SAW-Sensors mit dem Gasaustausch

in MFU-4, wobei die untere Kennlinie wiederum das Ansprechen des Ohm'schen Gasströmungswächters zeigt. Die geringe Zeitverzögerung  $\Delta t_{\text{SAW}}$  zwischen beiden Kennlinien von rund  $50 \mu\text{s}$  ist auf die Zeitkonstante der Impulsintegration aus der Boxcar-Datenerfassung zurückzuführen (vgl. Kapitel 5.3).

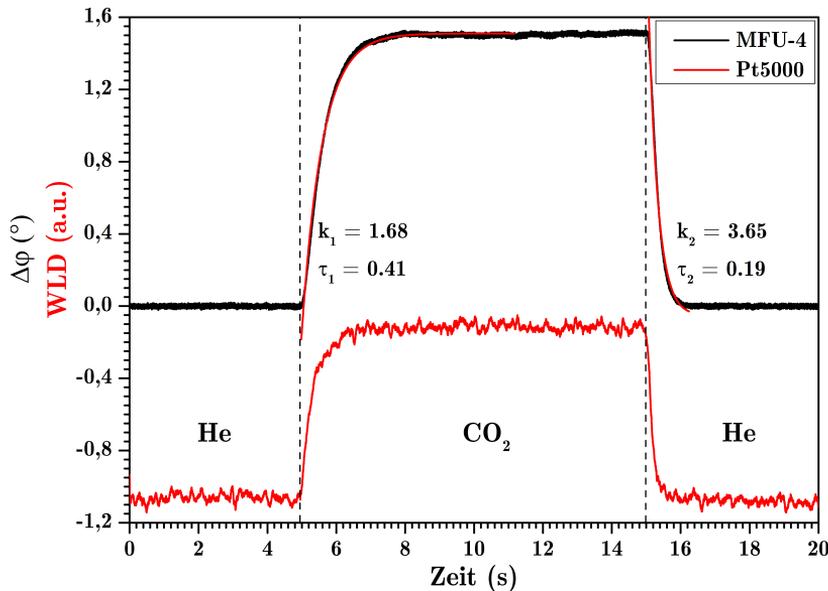


Abbildung 6.1.: Oberer Abschnitt: 100%-iger  $\text{CO}_2$ -Puls in einer konstanten laminaren Strömung von He-Trägergas bei einer Temperatur von  $T_S = 301 \text{ K}$ . Aus dem SAW-Sensorsignal sind die Zeitkonstanten der Gasadsorption und Desorption bestimmt, indem die steigende und fallende Impulsantwort mit einer exponentiell zerfallenden Funktion der Form  $y = \exp(-x/t) + y_0$  angepasst wird. Der untere Abschnitt zeigt die Reaktion des Ohm'schen Wärmeleitsensors auf die Gasströmung.

Aufgrund dieser geradlinigen Auswertung der mit einem SAW-Sensorchip detektierten Ad- und Desorptionsraten für Gase in einem MOF werden diese Raten nun in Funktion der Temperatur untersucht. Aus den erhaltenen Daten können die Aktivierungsenergien zur Gasaufnahme und -abgabe berechnet werden.

Abbildung 6.2 (a) veranschaulicht die exemplarisch zusammengestellten Ergebnisse einer solchen Messreihe von temperaturabhängigen  $\text{CO}_2$ -Gaspulsen in He-Trägergas. Dieses Diagramm setzt sich aus einzelnen Messungen von  $\text{CO}_2$ -Pulsen in einem stationären He-Trägerstrom zusammen, welche sich in dem Temperaturbereich  $T_S$  jedoch unterschiedlich verhalten. Durch die Konstruktion und den Aufbau des Probenhalters und Messreaktors aus Kapitel 4 wird sichergestellt, dass für geringe Durchflussraten das am Chip ankommende Trägergas und der Testgaspuls auf die Messtemperaturen sowie die entsprechende Temperatur des Chips thermisch angeglichen ist. Die in dem Diagramm aufgenommenen Da-

ten beinhalten Messungen von der niedrigsten Temperatur von  $T_S = 210$  K bis zur höchsten Temperatur von  $T_S = 301$  K. Diese Zusammenstellung verdeutlicht das steigende Sensorsignal mit abnehmender Temperatur, welches einer erhöhten Massenbeladung auf dem SAW-Chip und somit einer erhöhten Adsorption von  $\text{CO}_2$ -Molekülen in MFU-4 entspricht. Dieser Effekt basiert auf dem größeren freien Volumen durch geringere Gitterschwingungen in MFU-4, welche zudem die Dynamik der Ad- und Desorption verlangsamen.

Werden die Mittelwerte zusammen mit der Standardabweichung aus jeweils zehn Messungen der maximalen Sensorsignale als Funktion der Temperatur aufgetragen (Abbildung 6.2 (b)), wird eine typische S-förmige Kurve erhalten, welche bei der Annäherung an den Siedepunkt von  $\text{CO}_2$  ( $T_{\text{CO}_2} = 194,65$  K) zur Sättigung neigt. Die zweite Sättigungsstufe bei höheren Temperaturen ist durch höhere Gitterschwingungen von MFU-4 und den  $\text{CO}_2$ -Molekülen selbst hervorgerufen.

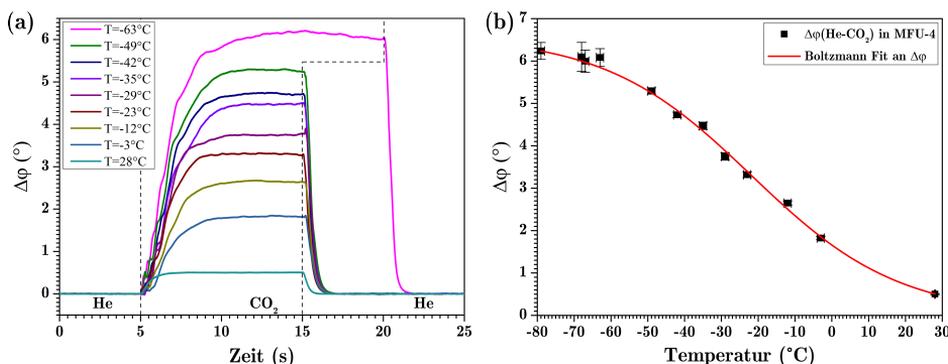


Abbildung 6.2.: (a) Temperaturabhängige Kinetik der Adsorption und Desorption von  $\text{CO}_2$ -Molekülen in MFU-4 als Funktion der Zeit; (b) Sensorsignal (Massenbeladung) als Funktion der Temperatur für die maximale  $\text{CO}_2$ -Aufnahme in MFU-4 mit Boltzmann Funktionsanpassung.

Um die relevanten Aktivierungsenergien zu extrahieren, werden aus den Messungen in Abbildung 6.2 die Zeitkonstanten der temperaturabhängigen Gasaufnahme und -abgabe unter Anwendung einer standardmäßigen Arrhenius-Annäherung ausgewertet:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} \quad (6.1)$$

Dabei bezeichnet  $k$  die Geschwindigkeitskonstante der Gasaufnahme bzw. -abgabe,  $A$  den temperaturunabhängigen Frequenzfaktor,  $E_A$  die experimentelle Aktivierungsenergie,  $T$  die absolute Temperatur und  $R$  die universelle Gaskonstante im Arrhenius-Modell.

Tabelle 6.1.: Experimentell bestimmte Aktivierungsenergien der Ad- und Desorption mit entsprechendem Temperaturbereich von unterschiedlichen Gasen in MFU-4 (Mittelwert aus zehn Messreihen mit Standardabweichung).

| Gas                           | $E_A$<br>Adsorption<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $E_A$<br>Desorption<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | Temperatur-<br>Bereich<br>(K) |
|-------------------------------|--|--|-------------------------------|
| H <sub>2</sub>                | 1.8 ± 0.1                                      | 2.7 ± 0.1                                      | 176-334                       |
| N <sub>2</sub>                | 15.7 ± 0.6                                     | 5.4 ± 0.5                                      | 323-385                       |
| CO <sub>2</sub>               | 6.2 ± 0.1                                      | 1.6 ± 0.1                                      | 195-301                       |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 3.4 ± 0.2                                      | 1.0 ± 0.1                                      | 214-388                       |

Wird mit diesem Ansatz  $\ln(k)$  in Abhängigkeit von  $1/T$  aufgetragen, folgt eine lineare Beziehung, bei der die Aktivierungsenergie  $E_A$  aus der Steigung dieser Kurve und der Frequenzfaktor mit  $\ln(A)$  aus dem Achsenabschnitt resultiert. Die aus den Experimenten folgenden Aktivierungsenergien der Adsorption bzw. Desorption für verschiedene Gase in den untersuchten MFU-4-Sensoren sind mit den entsprechenden Temperaturbereichen in Tabelle 6.1 aufgeführt. Abbildung 6.3 illustriert die experimentell bestimmten Aktivierungsenergien der Adsorption für die untersuchten Gase in MFU-4 graphisch.

Im folgenden ist die kinetische Gasadsorption und -desorption für Wasserstoff (H<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>), Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) und Ethen (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) in MFU-4 durch Messungen bei variierenden Temperaturen bestimmt. Die temperaturabhängigen Geschwindigkeitsvektoren werden aus exponentiellen Anpassungsfunktionen an die jeweiligen Messkurven erhalten und sind in einem Standard-Arrhenius-Ansatz der Form  $\ln(k)$  gegen  $1/RT$  aufgetragen. Anschließend wird die Aktivierungsenergie als die Steigung aus einer linearen Anpassung über alle Datenpunkte extrahiert.

Wie erwartet können Moleküle mit kleineren kinetischen Durchmessern als die der Porenapertur von MFU-4 oder Moleküle, welche wie C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> von der sphärischen Geometrie abweichen, in die Poren des MFU-4-Kristalls eindringen. Dieses Verhalten drückt sich durch niedrige Aktivierungsenergien aus. Aufgrund von dessen annähernd sphärischer Geometrie, größerem kinetischen Durchmesser als CO<sub>2</sub> und vergleichsweise hoher Aktivierungsenergie, adsorbiert weniger N<sub>2</sub> verglichen mit den anderen untersuchten Gasmoleküle in MFU-4. Abbildung 6.4 zeigt das kinetische Desorptionsverhalten dieser untersuchten Gasmoleküle in MFU-4. Ein direkter Vergleich der Aktivierungsenergien (Adsorption mit Desorption) verdeutlicht für die jeweiligen Gase eine Tendenz zum schnelleren Desorbieren als Adsorbieren der Moleküle. Für Wasserstoff zeigt die höhere Aktivierungsenergie der Desorption eine Bindung von H<sub>2</sub>-Molekülen im Kristallgitter.

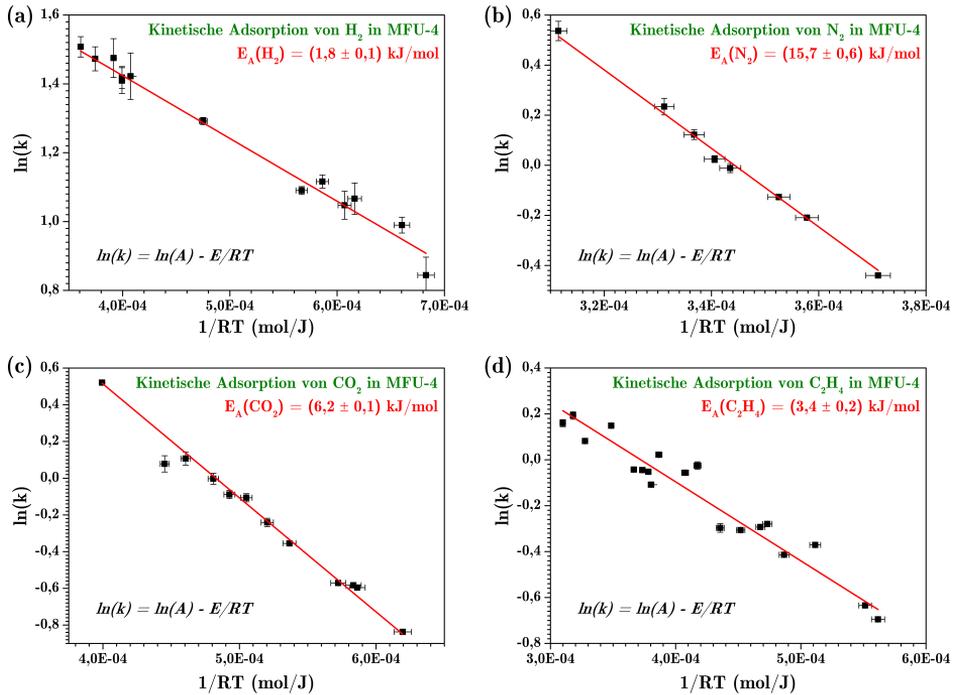


Abbildung 6.3.: Arrhenius-Plot für die Gasadsorption in MFU-4 für (a)  $H_2$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $-97$  bis  $61 \text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $N_2$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $50$  bis  $112 \text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $CO_2$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $6,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $-78$  bis  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  und (d)  $C_2H_4$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $-59$  bis  $115 \text{ }^\circ\text{C}$ . Im Experiment sind die Testgase in die Strömung des Heliumträgergases bei variierenden Temperaturen gepulst. Die Abweichung bezüglich der  $1/RT$ -Achse von etwa einem Kelvin ergibt sich aus dem Temperaturdriften während der Messung; bezüglich der  $\ln(k)$ -Achse durch Standardabweichungen der Funktionsanpassung an mehrere Messdaten.

Die Ergebnisse der Aktivierungsenergien  $E_A$ , welche aus der temperaturabhängigen Gasaufnahme in MFU-4 mit einem SAW-Sensor detektiert sind, können teilweise mit bereits veröffentlichten Simulationsdaten und Berechnungen verglichen werden [58]. Die Werte aus Tabelle 6.1 stimmen mit den simulierten Aktivierungsenergien  $E_A$  von  $6,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $CO_2$  und  $18,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $N_2$  annähernd überein, wobei das Simulations-Modell bei einem Druck von vier Atmosphären arbeitet. Berechnet wurden diese Aktivierungsenergien  $E_A$  zuvor auf  $8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $CO_2$  und  $33,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $N_2$ . Zum Vergleich stammen die experimentell bestimmten Werte aus den durchschnittlichen temperaturabhängigen Aufnahmeprofilen mit  $E_A = 6,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $CO_2$  sowie  $E_A = 15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $N_2$  und orientieren sich, trotz des Gasflusses bei Normaldruck, nahe an der Theorie.

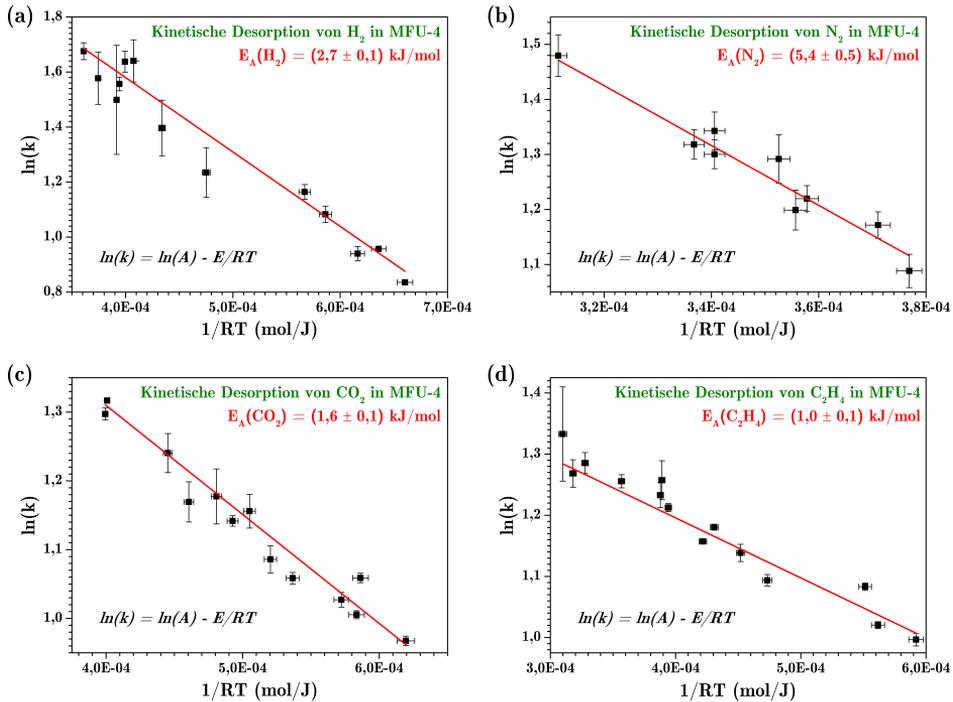


Abbildung 6.4.: Arrhenius-Plot für die Gasadsorption in MFU-4 für (a)  $\text{H}_2$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $1,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $-91$  bis  $60^\circ\text{C}$ , (b)  $\text{N}_2$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $15,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $46$  bis  $113^\circ\text{C}$ , (c)  $\text{CO}_2$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $6,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $-78$  bis  $28^\circ\text{C}$  und (d)  $\text{C}_2\text{H}_4$  mit einer Aktivierungsenergie  $E_A$  von  $3,4 \text{ kJ mol}^{-1}$  im Temperaturbereich  $T_S$  von  $-70$  bis  $115^\circ\text{C}$ . Im Experiment sind die Testgase in die Strömung des Heliumträgergases bei variierenden Temperaturen gepulst. Die Abweichung bezüglich der  $1/RT$ -Achse von etwa einem Kelvin ergibt sich aus dem Temperaturdriften während der Messung; bezüglich der  $\ln(k)$ -Achse durch Standardabweichungen der Funktionsanpassung an mehrere Messdaten.

Die berechneten Werte stehen nur in qualitativer Übereinstimmung zu diesen Ergebnissen, was auf einige Einschränkungen der vorangestellten Studien an theoretischen Modellen zurückzuführen ist. Dabei berücksichtigt die Theorie ausschließlich die minimalen Energiepfade für durchströmende Moleküle in den Porenaperturen von MFU-4. Des Weiteren ist das Modell aus quantenmechanischen Berechnungen für einzelne  $\text{CO}_2$ -/ $\text{N}_2$ -Moleküle abgeleitet, welche die extrem engen Porenaperturen eines einzelnen Einkristalls des MFU-4-Kristallgitters durchqueren. Infolge dessen werden die physikalischen Eigenschaften in Bezug auf das elastische Gitter des gesamten MOFs nicht vollständig realistisch einkalkuliert. Die hier angewandte experimentelle Methode zur Bestimmung von Aktivierungsenergie

gien in MOFs ist hingegen auf das detektierte Massengleichgewicht limitiert. Das heißt, sobald ein Massengleichgewicht an Molekülen des Testgases zum Trägergas während einer Ad- bzw. Desorption im MOF eingestellt ist, kann der Sensor ein Austausch von einzelnen Test-Molekülen mit einigen He-Atomen im Signalrauschen nicht mehr detektieren. Das Funktionsprinzip der beiden Methoden ist bereits nachgewiesen und wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels optimiert.

Wird der Signalpuls von  $\text{CO}_2$  in Helium aus Abbildung 6.5 (a) linear dargestellt, so ist aufgrund des Massengleichgewichts keine langsamere Desorption als Adsorption zu beobachten. Die Analyse mit geglätteter Kennlinie derselben Daten in logarithmischer Darstellung von  $\Delta\varphi$  (vgl. Abbildung 6.5 (b)) zeigt hingegen, dass im Signalrauschen nach der Desorption ein fortlaufender Austauschprozess von  $\text{CO}_2$ -Molekülen mit Helium-Atomen stattfindet. Demnach leistet die Aktivierungsenergie der Desorption einen höheren Beitrag als die der Adsorption. Wird sowohl von einer exothermen als auch exergonen Adsorption der  $\text{CO}_2$ -Moleküle in MFU-4 ausgegangen, folgen die  $\text{CO}_2$ -Moleküle bei dem Reaktionsweg in den Ausgangszustand (Desorption) der Annäherung in Gleichung 6.2:

$$E_A(\text{des}) = E_A(\text{ads}) + \vartheta_{\text{CO}_2} + \vartheta_{\text{He}} \quad (6.2)$$

Dabei sind die isothermischen Adsorptionswärmen  $\vartheta$  der Moleküle bzw. Atome mit zwei voneinander unabhängigen Adsorptionsprozessen, die sich in deren Aktivierungsenergien unterscheiden, berücksichtigt. Hat diese Gleichung eine annähernde Gültigkeit, so ist eine höhere Aktivierungsenergie für die Desorption als Adsorption zu erwarten ( $E_A(\text{des}) > E_A(\text{ads})$ ). Dieses Verhalten ist für Wasserstoff-Moleküle bereits mit den vorherigen Experimenten nachgewiesen. Infolge der hier detektierten Massenanteile von Test- und Trägergas während dem Gasaustausch,

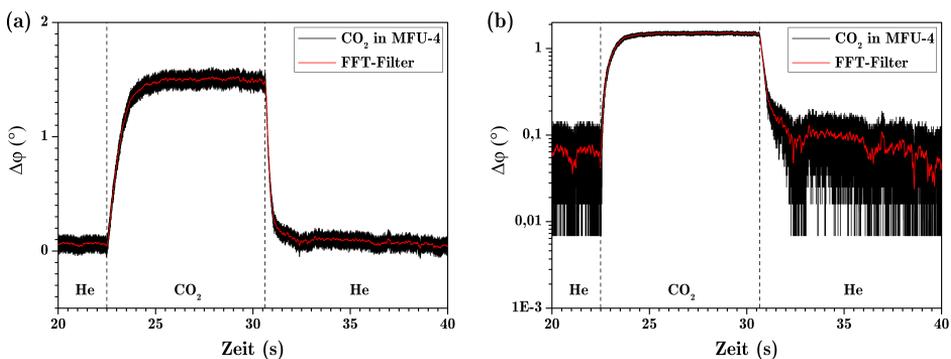


Abbildung 6.5.: Detektierte Phasenverschiebung eines  $\text{CO}_2$ -Pulses in He-Trägergas bei  $T_S = 26^\circ\text{C}$  mit geglätteten Kennlinien über 300 Datenpunkte in (a) linearer und (b) logarithmischer Darstellung von  $\Delta\varphi$ .

kann die langsamere Desorption für die schwereren Moleküle aus Tabelle 6.1 nur durch eine logarithmische Darstellung ansatzweise graphisch gezeigt werden. Ein optimierter Sensor verifiziert die Problematik des Massengleichgewichts für kinetische Messungen im Abschnitt 6.3 präziser.

Eine Messkurve von  $\text{CO}_2$  in Helium zeigt durch die reduzierten Gitterschwingungen bei einer tieferen Temperatur  $T_S$  von  $-27^\circ\text{C}$  eine langsamere kinetische Gasaufnahme und -abgabe als bei Raumtemperatur. In logarithmischer Darstellung deutet der Signalausschnitt in Abbildung 6.6 (a) auf drei verschiedene Sequenzen der Desorption aus MFU-4 hin. Die Desorptionssequenzen lassen sich weiterführend in drei Bereiche des Kristallgitters einteilen. Die erste Sequenz wird der externen Oberfläche von MFU-4, von der aus die  $\text{CO}_2$ -Moleküle mit der geringsten Aktivierungsenergie sehr schnell desorbieren zugeordnet. Danach findet der Gasaustausch in den äußeren Porenaperturen innerhalb der im Kristall angeordneten Chlor-Atome (8Cl-Pore) statt. Der Anteil mit der höchsten Aktivierungsenergie und somit langsamsten Kinetik findet sich in der letzten Sequenz des Desorptionsprozesses mit der Abgabe von  $\text{CO}_2$ -Molekülen aus der Pore selbst, wobei dieser Prozess erneut die Desorption aus der 8Cl-Pore beinhaltet.

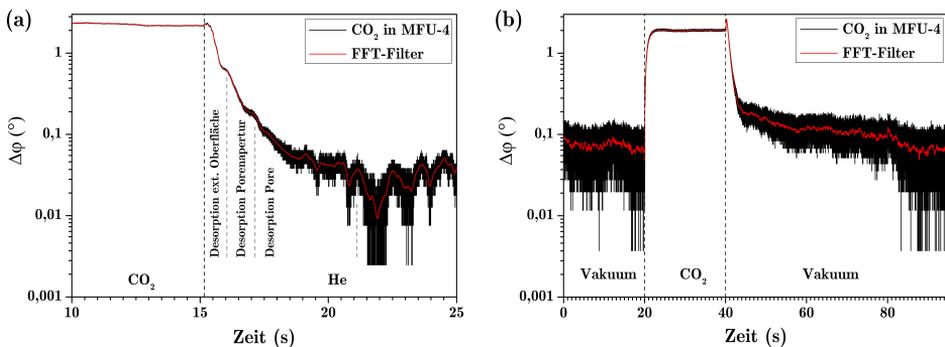


Abbildung 6.6.: (a) Signalausschnitt eines  $\text{CO}_2$ -Pulses in He-Trärgas bei  $T_S = -27^\circ\text{C}$  mit geglätteten Kennlinien über 300 Datenpunkte und unterschiedlichen Desorptionssequenzen (abhängig von der Gitterstruktur in MFU-4); (b) Logarithmisch dargestelltes Signal eines  $\text{CO}_2$ -Pulses in Vakuum anstatt Trärgas bei  $T_S = 26^\circ\text{C}$  mit deutlich erkennbarer Verzögerung der Desorption. Bei diesem Messverfahren bleibt der Messreaktor dauerhaft evakuiert. Ein Schnellschaltventil leitet schließlich innerhalb von 3 ms einen definierten  $\text{CO}_2$ -Puls in den Messreaktor.

Eine weitere Methode zur kategorischen Analyse des Desorptionsverhaltens demonstriert Abbildung 6.6 (b) mit einem  $\text{CO}_2$ -Puls in Vakuum-Atmosphäre bei Raumtemperatur. Hier ist das langsamer diffundierende Testgas der Desorption verglichen mit der Adsorption aus der logarithmischen Einteilung der  $\Delta\varphi$ -Achse sehr deutlich ablesbar. Die vollständige Adsorption von Gaspulsen erfolgt unter

Vakuumatmosphäre 16-mal schneller als die Desorption, was eindeutig auf eine Bindung der  $\text{CO}_2$ -Moleküle im MFU-4-Kristallgitter und somit einer exothermen Adsorption hinweist. Wie im Kapitel 2.3 der theoretischen Grundlagen bereits erläutert, reagiert die SAW auch sensitiv auf Druckunterschiede. Das Signal des kinetischen Sorptionsverhaltens von Gasmolekülen in porösen Materialien soll jedoch lediglich durch den detektierten Massenanteil des Testgases beeinflusst werden. In dem evakuierten Messreaktor zeigen sich Druckunterschiede durch den Testgas-Puls (gestrichelte Markierung auf der Zeitskala) mit einem Anteil von bis zu 38 % im detektierten Massensignal. Aus diesem Experiment wird also offensichtlich, dass eine laminare Strömung ohne Druckunterschiede zwingend erforderlich ist, um die Sensor-Signale nicht zu verfälschen.

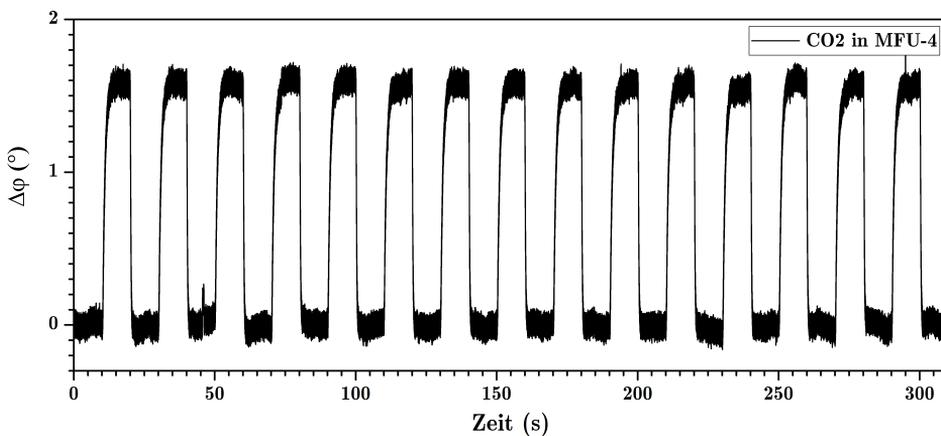


Abbildung 6.7.: In Folge gepulstes  $\text{CO}_2$  in He-Trägergas mit 15 Wiederholungen zur Bestätigung der Reproduzierbarkeit dieser Experimente mit der selben Phasenverschiebung (Massenänderung) sowie identischen Ad- und Desorptionsraten in MFU-4. Die präsentierte Messkurve stammt direkt aus einem Rohdatensatz ohne jegliche Anpassung.

Schließlich ist in Abbildung 6.7 die Ad- und Desorption in MFU-4 exemplarisch für mehrere direkt aufeinander folgende  $\text{CO}_2$ -Pulse in einer He-Trägergas-Strömung dargestellt. Die absolute Massenaufnahme an  $\text{CO}_2$ -Molekülen drückt sich durch die maximale Phasenverschiebung aus und verdeutlicht während der gesamten Messung mit den im Diagramm 6.7 wiedergegebenen Rohdaten einen homogenen Verlauf. Die abweichenden Geschwindigkeitsvektoren von unter 6 % sind durch exponentielle Funktionsanpassungen in den jeweiligen Ad- und Desorptionskurven bestimmt und sind innerhalb dieser Grenze absolut reproduzierbar. Hierfür wurden alle untersuchten Gasmoleküle durch Messungen wie in Abbildung 6.7 mit ähnlicher Divergenz charakterisiert und gleichermaßen reproduziert.

## 6.2. Gassensorische Simulation in MFU-4

In Zusammenarbeit mit Dr. Germán Sastre, der am Institut für Chemische Technologie der Universität von Valencia die molekularen Mechanismen und Dynamik von chemischen Bindungen in mikroporösen Materialien simuliert, wird in diesem Abschnitt die Diffusion von Gas-Molekülen in MFU-4 behandelt. Die theoretischen Messkurven der Ad- und Desorption von CO<sub>2</sub> in MFU-4 sowie Testgas-Pulse in einer konstanten Trägergas-Strömung sind von G. Sastre speziell für diese Arbeit simuliert und bereits 2014 publiziert worden [58].

### Berechnungsmethodik und Modell

Die Simulationen der atomaren Molekulardynamik verwendet eine LAMMPS-Software, welche das Kraftfeld für MFU-4 und die diffundierenden Gase parametrisiert. Dabei sind einige Parameter des universellen Kraftfelds (UFF) modifiziert, um die Gas-Gitter-Wechselwirkungen sowie die Mobilität der Chlor-Liganden besser zu reproduzieren. Die experimentellen Parameter der MFU-4 Einheitszelle (Zn<sub>40</sub>N<sub>144</sub>Cl<sub>32</sub>C<sub>144</sub>H<sub>120</sub>) mit einer Kantenlänge von  $a = 21,697 \text{ \AA}$  sind für diese Untersuchungen auf eine größere ( $2 \times 2 \times 1$ ) MFU-4-Zelle mit  $a = b = 43,139 \text{ \AA}$  und  $c = 21,697 \text{ \AA}$  erweitert. Deren [010]-Oberfläche ist durch Entfernen eines der Triazol-Ringe in den Bisbenzotriazol-Linkern und Sättigen des resultierenden Benzolrings mit Wasserstoffatomen geschnitten. Diese Methode auf beide Enden des MFU-4-Kristalls angewandt, erzeugt ein freies Reservoir für Gasmoleküle entlang der [010]-Achse. Zur Simulation der Diffusion ist dieser mit Gas gefüllte Komplex um die Größe einer weiteren ( $2 \times 20 \times 1$ ) MFU-4-Zelle mit freiem Volumen entlang der [010]-Achse verlängert. Die gesamte ( $2 \times 22 \times 1$ ) Messzelle erstreckt sich nun über eine Länge von  $b = 474,527 \text{ \AA}$  und ist in Abbildung 6.8 als Ausschnitt wiedergegeben. Bei der Simulation unterscheidet sich die Adsorption in drei Bereichen. Hierfür wird die Adsorption der Testgase an der externen Oberfläche (S) sowie an der ersten (1) und zweiten (2) internen Schicht separat betrachtet. Das Volumen des Reservoirs ist so eingestellt, dass bei einem idealen Gasverhalten der Druck (in bar) im Reservoir durch die Anzahl der im Reservoir enthaltenen Gasmoleküle  $n_{\text{gas}}$  bei einer bestimmten Temperatur  $T_{\text{MFU-4}}$  mit Gleichung 6.3 ausgedrückt ist.

$$p_{\text{R}} = n_{\text{gas}} \cdot 0.000339 \cdot T_{\text{MFU-4}} \quad (6.3)$$

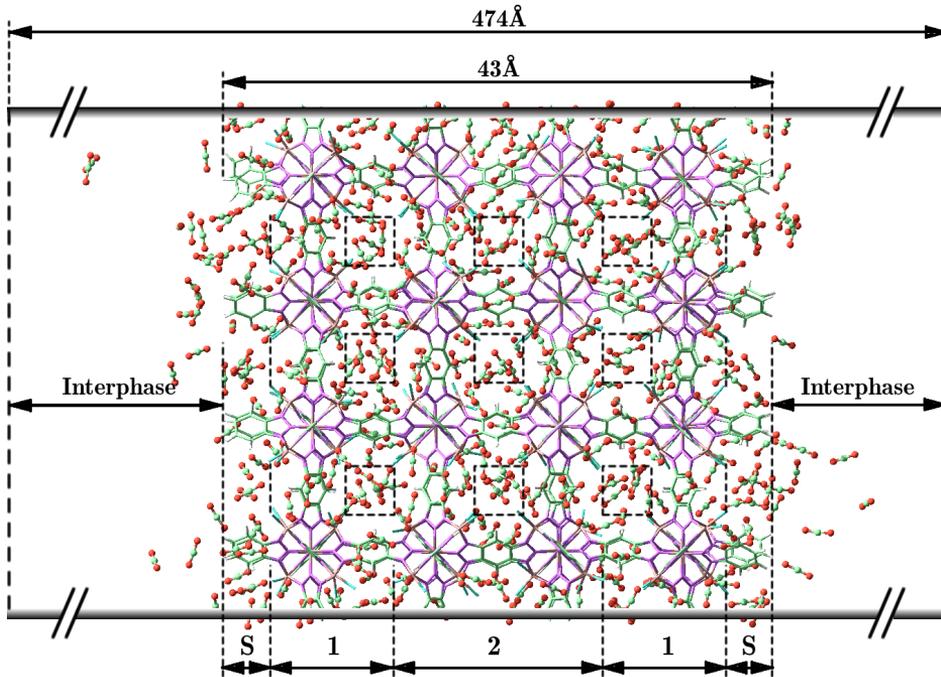


Abbildung 6.8.: Modell der  $2 \times 2 \times 1$  Einheitszelle von MFU-4 mit  $a = b = 43,139 \text{ \AA}$  und  $c = 21,697 \text{ \AA}$ . Ohne Berücksichtigung der äußeren Oberfläche (S) enthält dieses Modell 12 große Poren, 12 kleine Poren (8Cl-Gate) und 1728 Atome mit  $32[\text{Zn}_5\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_2)_3] + 16[\text{C}_3\text{H}_3]$ . Pro anorganischer Baugruppe ordnen sich 6 Halbliganden  $(\text{C}_3\text{N}_3\text{H})_6 \rightarrow (\text{C}_6\text{N}_6\text{H}_2)_3$  an, wobei die Einheitszelle entlang der  $[101]$ -Oberflächen durch die zusätzliche Einheit  $\text{C}_3\text{H}_3$  zum Halbligand abschließt ( $\text{C}_3\text{N}_3\text{H} + \text{C}_3\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{N}_3\text{H}_4$ ) und in einem Reservoir von  $474,527 \text{ \AA}$  eingeschlossen ist [111].

Um die molekulare Dynamik hochauflösend zu simulieren, sind die zeitlichen Detektionsabstände in Schritten von  $0,1 \text{ fs}$  unterteilt. Mit einer kalibrierten Energieminimierung auf 500 Schritte bei  $T = 0 \text{ K}$  und 5000 Gleichgewichtsschritte der molekularen Dynamik bei  $T = 98 \text{ K}$  und  $T = 198 \text{ K}$  sowie 55000 Schritte bei der aktuellen Messtemperatur, entspricht dies einer Zeitaufösung von  $6,5 \text{ ps}$ . Hierfür wird die Anzahl der Teilchen (Mikropackung) konstant gehalten. Während Moleküle aus der Gasphase im Kristallgitter adsorbieren, baut das System auf jedem zusätzlichen Messpunkt auf und entwickelt so eine Messkurve. Nach einem vollständigen Durchlauf analysiert ein Computerprogramm die Anzahl der Gasmoleküle, was den externen Druck durch Hinzufügen oder Entfernen von Gasmolekülen im Reservoir auf den gewünschten Wert zurücksetzt. Der Druck kann somit nur während der Mikroverpackung fluktuieren und ist unmittelbar nach diesem Vorgang wieder stabil. Mit exakt definierten Parametern für die Zeitdauer

er der Mikropackungen und Adsorptionskapazität in MFU-4 sowie des Reservoir-Volumens wird sichergestellt, dass der Druck im Reservoir innerhalb sehr geringer Schwankungen konstant zum Sollwert ist. Im Gegensatz zu den Experimenten, welche bei einem Druck von  $p_E \approx 1$  bar stattfinden, laufen die Simulationen bei einem Druck von  $p_R = 4$  atm ab, was 40 Gasmolekülen im Reservoir entspricht. Der mit diesen Parametern angepasste Algorithmus führt zu einer annehmbaren Fluktuation von  $\pm 5$  Molekülen im Reservoir für jede Mikroverpackung. Hierfür ist die sehr hohe Anzahl an Abfolgen von Mikropackungen so programmiert, dass als Referenz eines jeden Signals das Ausgangssignal der zuvor detektierten Packung dient. Die Kinetik der Gasadsorption in MFU-4 findet sich aus der Simulation durch Verkettung aller Signale. Eine ausreichend hohe Anzahl an gesetzten Abfolgen der Mikropackungen gewährleistet das jeweils eingestellte Gleichgewicht. Um dem experimentellen Ablauf möglichst nahe zu kommen, simuliert das Adsorptionsverfahren nach folgendem Schema in Tabelle 6.2.

Tabelle 6.2.: Simulationsschema der Abfolgen von Prozessschritten während der Gas-Diffusion in MFU-4 [111].

| Abfolge | Prozess   |
|---------|---|
| Phase 1 | Ausgangspunkt vom leerem MFU-4 (Vakuum); Besetzen des Reservoirs mit einer He-Atmosphäre bei $p_R = 4$ atm; MFU-4 adsorbiert He bis ein Gleichgewicht eingestellt ist.  |
| Phase 2 | Umschalten auf eine bestimmte Gas-Atmosphäre bei $p_R = 4$ atm ( $\text{CO}_2$ oder $\text{N}_2$ ) im Reservoir; MFU-4 adsorbiert das Testgas und desorbiert He (Trägergas) bis das Gleichgewicht erreicht ist. |
| Phase 3 | Wechsel zur He-Atmosphäre bei $p_R = 4$ atm. MFU-4 desorbiert das Testgas und adsorbiert He bis zum erneuten Erreichen des Gleichgewichts.  |

Die Adsorptionskurven von sowohl  $\text{CO}_2$  als auch  $\text{N}_2$  sind jeweils bei den gewählten Temperaturen von 298 K, 343 K und 388 K detektiert. Aus diesen sechs Versuchen geht schließlich auch die Adsorptions- und Desorptionskinetik hervor.

Unter Berücksichtigung der Lennard-Jones Potentiale für die van-der-Waals Wechselwirkungen von Cl-Cl und H-H aus den unterstützenden Informationen der Simulation [112], findet die Adsorption der Gasmoleküle durch kurzzeitige Bindungen der Adsorbate an den Chloratomen der Porenapertura statt. Zur Simulation der Gasaufnahme ist zunächst die reine Flexibilität des MFU-4-Kristalls mit der Gitterschwingung zu berücksichtigen. Die Gitterschwingung setzt sich aus fünf Parametern mit Epsilon und Sigma der Lennard-Jones Terme für die Cl und H Atome in Gleichung 6.4 und mit drei Termen der Orientierung bezüglich der

Ausrichtung des Cl-Zn-N-Winkels aus  $k_{\text{ClZnN}}$  in Gleichung 6.5 zusammen [58].

$$E_i(x) = \varepsilon_i \left( \left( \frac{\sigma_i}{x} \right)^{12} - 2 \left( \frac{\sigma_i}{x} \right)^6 \right) \quad (6.4)$$

$$E_{ijk}(\theta) = k_{ijk} (C_0 + C_1 \cos(\theta) + C_2 \cos(2\theta)) \quad (6.5)$$

Nachdem die Energien der internen Parameter von MFU-4 bekannt sind, werden zusätzliche Wechselwirkungen mit den Adsorbaten berücksichtigt. Diese Wechselwirkungsenergie ist abhängig vom jeweiligen Adsorbat und beinhaltet die unterschiedlichen Diffusionspfade von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$ . Für die Simulation der Gasdiffusion in MFU-4 ist die Adsorptionsenergie durch Gleichung 6.6 ausgedrückt.

$$E_{\text{ads}} = E_{(\text{MFU-4, Adsorbat})} - E_{(\text{MFU-4})} - E_{(\text{Adsorbat})} \quad (6.6)$$

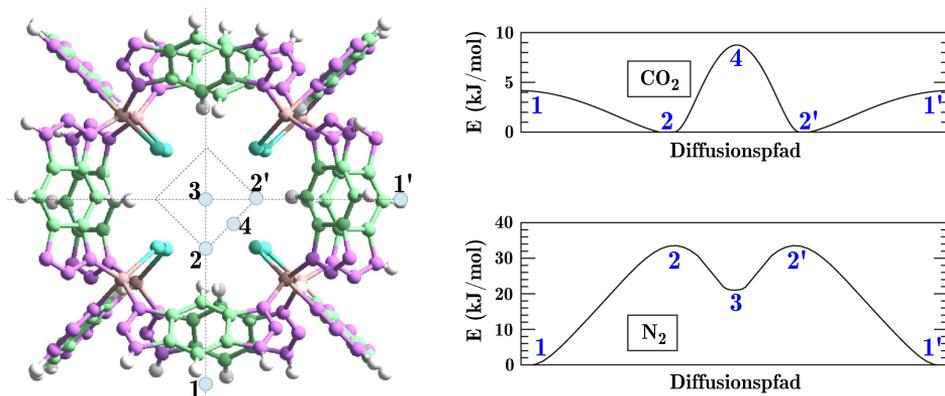


Abbildung 6.9.: Eintrittspore der Adsorbate in MFU-4 durch den Kubus aus 8 Chloratomen zur Berechnung der Energetik von Diffusionspfaden (links); Diagramm der Energieverteilung von  $\text{CO}_2$  (oben) und  $\text{N}_2$  (unten) für deren Aufenthaltswahrscheinlichkeiten [58].

In den Diagrammen 6.9 sind die Diffusionspfade der minimalen Energie zum Durchqueren der 8Cl-Porenapertura von MFU-4 mit ihrer dichten Elektronenwolke für  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  dargestellt. Aufgrund der elektrostatischen Stabilisierung von  $\text{CO}_2$  durch die Gruppe der 4Cl-Atome (Position 2), orientieren sich diese Moleküle entlang der Punkte 1-2-4-2'-1' und umgehen das Porenzentrum (Position 3). Im Gegensatz dazu dominieren für  $\text{N}_2$ -Cl repulsive Wechselwirkungen an Position 2 und die  $\text{N}_2$ -Moleküle folgen dem Pfad 1-2-3-2'-1' bis ins Porenzentrum, in dessen Position 3  $\text{N}_2$  stabilisiert ist. Dabei sind jeweils die Wechselwirkungen der diffundierenden Gasmoleküle sowohl mit den Cl-Atomen als auch mit den unmittelbar in der Nähe befindenden H- und Zn-Atomen berücksichtigt.

Alle anderen Atome des Gitters werden während dieser Simulation festgehalten. Während der Adsorption durchläuft  $\text{CO}_2$  einen zweiten Diffusionsmechanismus, bei dem Sprünge der  $\text{CO}_2$ -Moleküle zwischen zwei benachbarten 4Cl-Flächen zu beobachten sind. Durch die wiederholende Anordnung der 4Cl-Flächen im Gerüst der 8Cl-Poren, geschieht dies ebenfalls von einer zur nächsten Porenzelle. Neben der Diffusion für die Ad- sowie Desorption lassen sich auch die Aktivierungsenergien berechnen und simulieren, indem die Kinetik der Aufnahme und Abgabe von bestimmten Gasen bei variierenden Temperaturen simuliert wird und diese Daten mit einem Arrhenius-Ansatz analysiert werden. Aus den jeweiligen Diffusionspfaden resultieren berechnete Aktivierungsenergien von  $8,8 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{CO}_2$  und  $33,6 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{N}_2$ . Diese Ausgangswerte bestätigen die simulierten Aktivierungsenergien von  $6,9 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{CO}_2$  und  $18,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  für  $\text{N}_2$ .

## Simulation

Um den Gasaustausch in MFU-4 zu simulieren, bleibt das Gitter zunächst unbesetzt. Die nachfolgende Strategie gilt für die Resultate der Diffusion von  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{N}_2$  in He-Trägergas. Vor der endgültigen Konfiguration in Phase 1 werden 10 Heliumatome in den MFU-4 Poren für  $t_s = 6,5 \text{ ps}$  eingeschlossen. Die Interphase erlaubt eine maximale Anzahl von 40 Heliumatomen, wobei alle überschüssigen Atome entfernt werden. Diese beiden Schritte wiederholen sich, bis der Beladungsvorgang von He in MFU-4 stationär abgeschlossen ist. In Phase 2 desorbiert He aus dem Kristallgitter, während  $\text{CO}_2$ - oder  $\text{N}_2$ -Moleküle adsorbieren. Dabei stehen dem Kristallgitter zu Beginn 20  $\text{CO}_2$ - oder 20  $\text{N}_2$ -Moleküle für  $t_s = 6,5 \text{ ps}$  zur Verfügung. Anschließend lässt die Interphase erneut eine maximale Anzahl von in diesem Fall 40  $\text{CO}_2$ - oder 40  $\text{N}_2$ -Molekülen zu und die Abfolge entwickelt sich bis zum vollständigen Gasaustausch. Phase 3 läuft bis auf die simultane Desorption des Testgases während der Adsorption von Helium analog zu Phase 1 ab. Dieses Prinzip generiert die folgenden Messkurven mit einem den Experimenten ähnlichen Verhalten.

Abbildung 6.10 zeigt die Gasaufnahme und -abgabe für  $\text{CO}_2$  unter He-Trägergas bei einer Temperatur  $T_s$  von 298 K. Die Desorption dauert um den Faktor 4 verhältnismäßig länger als die Adsorption von  $\text{CO}_2$ . Das angewandte Simulationsmodell veranschaulicht eine nicht vollständige Adsorption von He in Phase 3. Dieses Verhalten ist auf die höhere Bindungsenergie von  $\text{CO}_2$  verglichen mit Helium in den Poren von MFU-4 zurückzuführen. Aufgrund der langsam aus den

Poren diffundierenden  $\text{CO}_2$ -Molekülen verbleibt der größte Anteil an Heliumatomen in der Interphase. In dem Diagramm 6.10 sind die Kennlinien der  $\text{CO}_2$  Ad- und Desorption für die verschiedenen Schichten in MFU-4 nach Abbildung 6.8 gesondert dargestellt. Dabei stehen der Gasaufnahme in den Schichten 1 und 2 des MFU-4-Kristalls aus dem in Abbildung 6.8 dargestellten Modell 12 große und 12 kleine Poren zur Verfügung.

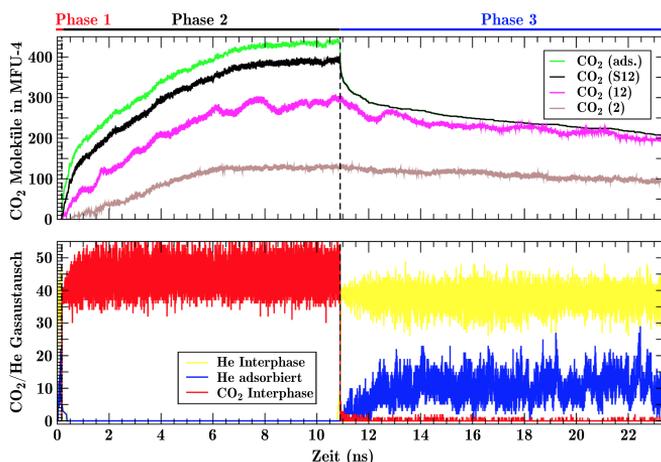


Abbildung 6.10.: Simulierte  $\text{CO}_2$  Adsorption und Desorption in MFU-4 bei 298 K unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Schichten des Kristallgitters (oben).  $\text{CO}_2$  (ads.): absolute adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Moleküle in MFU-4 und der Interphase,  $\text{CO}_2$  (S12): adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Moleküle in den Schichten S, 1 und 2 von MFU-4,  $\text{CO}_2$  (12): adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Moleküle in den Schichten 1 und 2 von MFU-4,  $\text{CO}_2$  (2): adsorbierte  $\text{CO}_2$ -Moleküle in der 2. Schicht von MFU-4; Zeitliches Verhalten des Gasaustauschs mit der Atom/Molekül-Anzahl von He- $\text{CO}_2$ -He je Phase (unten) [111].

Als Argument für eine länger andauernde Desorption als Adsorption von  $\text{CO}_2$  in MFU-4 spricht das exotherme Verhalten des Adsorptionsvorgangs. Daher ist die Aktivierungsenergie der Desorption gleich deren von der Adsorption plus der Adsorptionenthalpie. Ein Argument, welches für eine schnellere Kinetik der Desorption als Adsorption spräche, ist die Verringerung der Aktivierungsenergie während der Porenbeladung mit  $\text{CO}_2$ . Dieses Verhalten zeigt sich mit der Simulation einer 8Cl-Pore, indem während eines diffundierenden  $\text{CO}_2$ -Moleküls in der Porenapertur mindestens ein Cl-Atom geöffnet bleibt (vgl. Abbildung 6.11). Verlässt das  $\text{CO}_2$ -Molekül diesen kleinen Käfig, erreicht das Cl-Atom seinen Ausgangszustand und die Öffnung schließt sich. Ein weiteres direkt im Anschluss folgendes  $\text{CO}_2$ -Molekül verhindert das Schließen dieser Pore und hält das Cl-Atom im geöffneten Zustand. Dies verursacht verringerte Aktivierungsenergien für nachstehende Moleküle. Diese Annahme ist bisher weder bestätigt noch wi-

derlegt. Da dieses Simulationsmodell jedoch von einer konstanten Aktivierungsenergie beim Beladen des Kristallgitters ausgeht, ist die Desorption von  $\text{CO}_2$ -Molekülen theoretisch betrachtet tatsächlich langsamer als deren Adsorption.

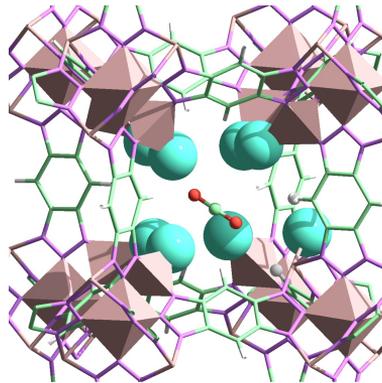


Abbildung 6.11.: Ausschnitt eines eingeschlossenen  $\text{CO}_2$ -Moleküls (grün-rot) in einer 8Cl-Porenöffnung, wodurch eines der (grünen) Cl-Atome geöffnet ist. Dieses geöffnete Cl-Atom rückt dadurch etwas näher an die beiden (hell hervorgehobenen) H-Atome. Ist diese Konfiguration ausreichend stabilisiert, nimmt die Aktivierungsenergie mit der Beladung deutlich ab [58].

Dasselbe Simulationsmodell angewandt auf die Gasdiffusion von  $\text{N}_2$  in einem He-Trägergas ist im Diagramm 6.12 dargestellt. Die deutlich geringere Anzahl der adsorbierten  $\text{N}_2$ -Moleküle in MFU-4 verdeutlicht, dass die Diffusion von  $\text{N}_2$  durch die engen Porenaperaturen von MFU-4 mit höherer Aktivierungsenergie als bei  $\text{CO}_2$  abläuft. Die Kinetik der Desorption von  $\text{N}_2$  verläuft aufgrund der geringen Bindungsenergie in MFU-4 [58] schneller als deren Adsorption. Die Kennlinien im Vergleich für die Adsorption im Kristallgitter ( $\text{N}_2$  (2)) mit der Kennlinie der Adsorption an der äußeren Oberfläche von MFU-4 ( $\text{N}_2$  (S12)) sowie der ersten Schicht ( $\text{N}_2$  (12)) zeigen, dass  $\text{N}_2$  größtenteils an der äußeren Oberfläche adsorbiert und das Kristallgitter von MFU-4 nur in geringem Ausmaß besetzt. Dieses Verhalten trägt zu der schnellen Desorption von  $\text{N}_2$  bei.

Wird dieses Simulationsmodell auf die Experimente übertragen, so ist das kinetische Verhältnis der Adsorption zur Desorption aufgrund der Volumenverhältnisse um die äußere zur inneren Oberfläche noch stärker zu bewerten. Die Simulation verwendet lediglich zwei Einheitszellen von MFU-4, wobei mit dem Experiment die kinetischen Gasaustausch-Reaktionen an Kristallen mit der Kantenlänge  $a$  von bis zu 200 nm detektiert werden. Dies entspricht einem Kristall von rund  $10^6$  Einheitszellen mit (in Relation zur Simulation) geringen äußeren Oberfläche.

Das extrem schnelle Desorbieren von  $\text{CO}_2$  sowie  $\text{N}_2$  innerhalb einer Nanosekunde zu Beginn der Phase 3 ist durch den Aufbau des Simulationsmodells begründet.

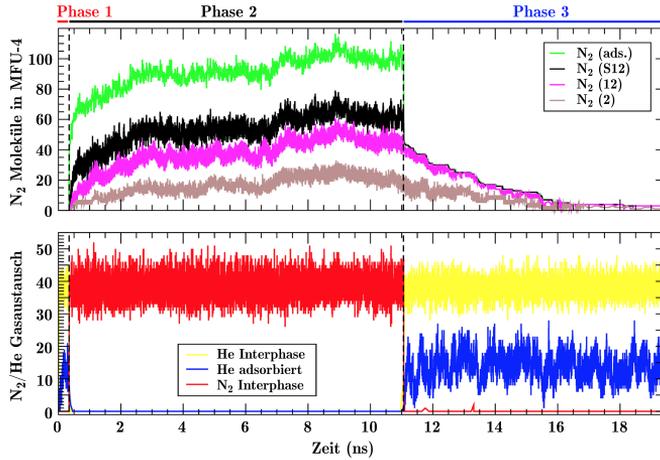


Abbildung 6.12.: Simulierte N<sub>2</sub> Adsorption und Desorption in MFU-4 bei 363 K unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Schichten des Kristallgitters (oben). N<sub>2</sub> (ads.): absolute adsorbierte N<sub>2</sub>-Moleküle in MFU-4 und der Interphase, N<sub>2</sub> (S12): adsorbierte N<sub>2</sub>-Moleküle in den Schichten S, 1 und 2 von MFU-4, N<sub>2</sub> (12): adsorbierte N<sub>2</sub>-Moleküle in den Schichten 1 und 2 von MFU-4, N<sub>2</sub> (2): adsorbierte N<sub>2</sub>-Moleküle in der 2. Schicht von MFU-4; Zeitliches Verhalten des Gasaustauschs mit der Atom/Molekül-Anzahl von He-N<sub>2</sub>-He je Phase (unten) [111].

Abbildung 6.8 zeigt den Status des mit CO<sub>2</sub> beladenen MFU-4-Kristalls am Ende von Phase 2. In dieser Entwicklungsstufe befinden sich an der äußeren Oberfläche (S-Region) sehr viele CO<sub>2</sub>-Moleküle. Sobald die CO<sub>2</sub>-Atmosphäre in der Interphase durch eine He-Atmosphäre ersetzt wird, können diese Moleküle relativ einfach desorbieren. Diese weisen zwar eine Adsorptionsenergie auf, sind allerdings nicht im Kristallgitter von MFU-4 eingeschlossen. Solche adsorbierten Oberflächenmoleküle müssen keine 8CI-Pore durchqueren und desorbieren folglich erheblich schneller als in den Poren adsorbierte Moleküle. Nach rund einer Nanosekunde ist die äußere Oberfläche stark verarmt an Testgas-Molekülen und die meisten adsorbierten Gasmoleküle befinden sich in der (12)-Region. Diese Moleküle müssen beim Desorbieren mindestens eine 8CI-Pore durchqueren, was die Diffusion deutlich verlangsamt. Danach gelangen die Moleküle in die S-Region, von der aus sie schließlich vollständig desorbieren. Der Algorithmus entfernt die desorbierten Moleküle stetig aus dem Reservoir und kontrolliert dabei den Austausch der CO<sub>2</sub>- zur Helium-Atmosphäre.

Um die Aktivierungsenergien für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> zu bestimmen, wird die Ad- und Desorption von dem jeweiligen Testgas bei verschiedenen Temperaturen simuliert. Die kinetischen Konstanten werden aus den exponentiellen Fit-Funktionen an die Kennlinien dieser Simulation mit der Form aus Gleichung 6.7 erhalten.

$$q(t) = Q \cdot (1 - e^{-\alpha t}) \quad (6.7)$$

Die kinetischen Messkennlinien sind mit den entsprechenden Fitkurven in Abbildung 6.13 (a) für CO<sub>2</sub> und in (b) für N<sub>2</sub> veranschaulicht. Dabei drückt  $q(t)$  die zeitlich ( $t$ ) ad- oder desorbierten CO<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>-Moleküle mit  $Q$  für die maximale Aufnahme an CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> aus. Mit  $\alpha$  werden die kinetischen Konstanten für die temperaturabhängige Ad- und Desorption charakterisiert.

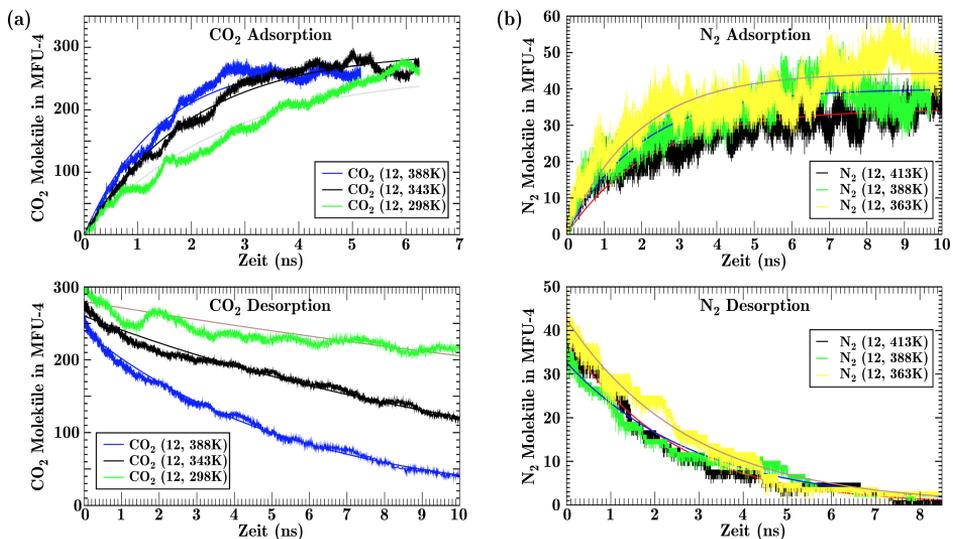


Abbildung 6.13.: Simulierte Kennlinien der Ad- und Desorption bei 3 verschiedenen Temperaturen für CO<sub>2</sub> (a) und N<sub>2</sub> (b) in MFU-4; dargestellt in zeitlicher Abhängigkeit der Anzahl an ad-/desorbierten Gasmolekülen. Die kinetischen Konstanten steigen mit höheren Temperaturen, wobei die Moleküladsorption mit erhöhter Gitterschwingung sinkt [111].

Die maximal adsorbierten Moleküle  $Q$  verringern sich mit steigender Temperatur infolge der stärkeren Gitterschwingung. Somit ist  $Q$  für die adsorbierten CO<sub>2</sub>-Moleküle in Schicht 1 und 2 gleich 300 (298 K), 275 (343 K) und 260 (388 K). Analog orientieren sich die Werte für N<sub>2</sub> an 43 (363 K), 38 (388 K) und 33 (413 K). Die sich daraus ergebenden Koeffizienten  $q(t)$  und kinetischen Konstanten  $\alpha$ , ausgedrückt in  $\ln(\alpha)$  über  $1/T$ , werden linear gefittet und aus deren Steigungen die Aktivierungsenergien von Tabelle 6.3 ermittelt.

Durch die langen Spülschritte mit Trägergas zwischen den einzelnen Testgas-Pulsen ist das Testgas für einen weiteren Testgas-Puls vollständig aus den Poren desorbiert und die experimentellen Untersuchungen stimmen für die Adsorption mit den simulierten Daten überein. Die Desorption jedoch muss aufgrund des Massengleichgewichts mit einer alternativen Methode nachgewiesen werden.

Tabelle 6.3.: Aktivierungsenergien von unterschiedlichen Gasen in MFU-4, berechnet auf der Basis von simulierten kinetischen Gasaufnahmen und -abgaben.

| Gas             | $E_A$<br>Adsorption<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | $E_A$<br>Desorption<br>(kJ mol <sup>-1</sup> ) | Temperatur-<br>Bereich<br>(K) |
|-----------------|--|--|-------------------------------|
| H <sub>2</sub>  | 2.729  | 1.852  | 180-320                       |
| N <sub>2</sub>  | 5.616  | 16.300   | 334-388                       |
| CO <sub>2</sub> | 4.593  | 6.657  | 312-388                       |
| CO <sub>2</sub> | 2.533  | 5.965  | 200-300                       |

### 6.3. Gasabhängige Leitfähigkeit in Co-MFU-4

Da die simulierte Desorptionskinetik von Testgas-Molekülen aus Abschnitt 6.2 bisher nicht mit den experimentellen Messergebnissen aus Abschnitt 6.1 übereinstimmen, sollen neuartig entwickelte Sensoren einen genaueren Verlauf der Desorption zeigen. Während die bisherigen Sensoren lediglich eine Massenänderung im porösen Material detektieren, erlauben die hier verwendeten Sensoren eine simultane Messung der Leitfähigkeitsänderung auf der aktiven Fläche.

Die simulierten Daten zeigen, dass die Desorption von Testgasen langsamer ist als deren Adsorption. Eine experimentelle Untersuchung der Sorptionskinetik mit dem Chip der 5. Generation (vgl. Abbildung 5.2) demonstriert jedoch ein umgekehrtes Verhalten. Dies liegt daran, dass sich diese Sensoren ausschließlich zur Detektion von Massenänderungen eignen. Das heißt, wenn ein Massengleichgewicht von Molekülen aus Test- und Trägergas im selben Verhältnis zu dem mit reinem Trägergas besetzten MOF eingestellt ist, erreicht das Phasensignal bei der Desorption bereits ihren Ausgangspunkt, obwohl noch Testgas-Moleküle im MOF enthalten sind. Die Testgas-Moleküle diffundieren schließlich unter Erhaltung des Massengleichgewichts langsam aus dem Kristallgitter, während Moleküle des Trägergases deren Raum einnehmen.

Der Vorteil des Messverfahrens mit dem „MOF-SAW-Sigma-Sensor“ wird offensichtlich, indem dieser Sensor zusätzlich auf Änderungen der Leitfähigkeit im Kristallgitter reagieren soll. Somit werden auch die langsam aus dem Kristallgitter diffundierenden Testgas-Moleküle im Massengleichgewichtszustand durch die veränderte Schichtleitfähigkeit detektiert. Um das Funktionsprinzip des Sensors zu demonstrieren, werden die Zink-Metallzentren im Standard-MFU-4 durch Kobalt (Co-MFU-4 [113]) für eine höhere Leitfähigkeit ersetzt.

Auf die Grundlagenforschung des neuartigen SAW-Messprinzips wird an dieser Stelle nicht weiter eingegangen. Nachfolgend wird jedoch das Detektieren von Leitfähigkeitsänderungen in Dünnschichten mit speziellen SAW-Sensoren konzeptionell dokumentiert.

Die Änderung einer Schichtleitfähigkeit wird mit der Dämpfung einer SAW erfasst (vgl. Kapitel 2.3). Solche Dämpfungen werden hier durch ein homodynes Mischverfahren (vgl. Gleichung 2.64) von zwei SAW-Kanälen miteinander verglichen. Die sensitiven Bereiche sind, wie in Abbildung 6.14 dargestellt in Mess- ( $\sigma + m_1$ ) und Referenzkanal ( $m_2$ ) eingeteilt. Die flächenabdeckende dünne Metallschicht auf der Verzögerungsleitung des Referenzkanals schließt den elektrischen Anteil ( $\vec{E}$ -Feld) dieser SAW kurz. Um die Änderung der Leitfähigkeit  $\sigma$  im Kristallgitter nachweisen zu können, muss zunächst auf beiden Verzögerungsleitungen des SAW-Sensors jeweils eine MOF-Schicht mit den exakt gleichen Volumenanteilen gewachsen werden. Durch die beiden MOF-Beschichtungen im selben Volumenverhältnis (Mess- zu Referenzkanal) sind während des zeitgleichen Gasaustauschs in allen Kristallen keine Massenunterschiede zwischen den beiden Kanälen nachweisbar ( $m_1 = m_2$ ). Somit wird das Mischsignal der SAWs nur durch eine Leitfähigkeitsänderung  $\Delta\sigma$  von dem Kanal ohne Metallbeschichtung beeinflusst.

Die Synthese von Co-MFU-4 mit direktem Wachstum auf der Chipoberfläche ist für diese Kristalle komplexer als für den Standard-MFU-4. Da Co-MFU-4 auf  $\text{LiNbO}_3$  und der metallisierten Oberfläche (Ti-Al-Ti) unterschiedlich aufwächst, sind die sensitiven Bereiche des Chips mit einer Glasschicht überzogen. Mit identischen Substratbedingungen lassen sich auf beiden Verzögerungsleitungen gleichmäßige MOF-Schichten aufwachsen, wodurch sich die Massenanteile beider Signale gegenseitig aufheben und eine Leitfähigkeitsänderung detektiert werden kann. Während MFU-4 mit den deprotonierten Zn-Metallzentren an den Sauerstoff der  $\text{LiNbO}_3$ - sowie an den der  $\text{SiO}_x$ -Oberfläche bindet, benötigt Co-MFU-4 andere aktivierte Oberflächen und deutlich längere Syntheszeiten für eine Bin-

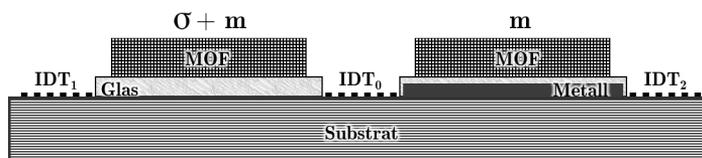


Abbildung 6.14.: Schematisch dargestellter Teilschnitt des Sensor-Prinzips. Die sich in beide Richtungen ausbreitende SAW wird an  $\text{IDT}_0$  angeregt und an  $\text{IDT}_1$  sowie  $\text{IDT}_2$  abgegriffen. Ein auf einer Verzögerungsleitung aufgedampfter Metallfilm schließt das elektrische Feld in dem Bereich kurz. Eine  $\text{SiO}_x$  (Glas)-Zwischenschicht sorgt für ein homogenes Wachstum von Co-MFU-4 Kristallen auf beiden aktiven Flächen.

dung der Kristalle. Die Deprotonierung erfolgt in der Synthese durch Lösen der  $\text{ZnCl}_2$ - bzw.  $\text{CoCl}_2$ -Lösung in Dimethylformamid (DMF) bei  $T_{\text{syn}} = 120^\circ\text{C}$ . Um das Kristallwachstum von Co-MFU-4 zu optimieren, muss die Oberfläche des  $\text{LiNbO}_3$ -Substrats zunächst aktiviert werden. Hierbei zeigten über 30 Versuche mit unterschiedlichen Oberflächenbeschichtungen und verschiedenen konzentrierten MOF-Lösungen sowie Syntheszeiten kein wesentliches Wachstum der Kristalle. Unter anderem wurden hierfür eine Zwischenschicht aus  $\text{SiO}_x$ , Gasplasmen aus  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , Ar, Hexylamin,  $\text{H}_2$  und Kombinationen der Gaszusammensetzung sowie unterschiedliche Plasma-Leistungen untersucht. Eine weitere Veränderung der Oberflächeneigenschaften durch hydrophobe (ppPA) und hydrophile (pp-HMDSO) Bereiche auf dem Substrat führt zu vereinzeltem Kristallwachstum im hydrophilen Bereich. Im Verlauf der angepassten Synthesebedingungen mit unterschiedlichen Oberflächenaktivierungen wirkt sich ein Stickstoffanteil an der Substratoberfläche positiv auf das Kristallwachstum aus. Demnach wird die Zwischenschicht aus  $\text{SiO}_x$  durch  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ersetzt und ein Schichtwachstum mit einer Flächenbedeckung von bis zu 20 % erreicht. Die Co-MFU-4-Kristalle wachsen hierfür 96 Stunden bei  $T_{\text{syn}} = 140^\circ\text{C}$  durch eine PDMS-Schattenmaske auf das  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -Oberfläche. Das Resultat dieser Synthese ist in Abbildung 6.15 (b) dargestellt. Alternativ kann die Co-MFU-4-Schicht wie in Kapitel 5.9 bereits beschrieben durch Pipettieren und Eintrocknen einer MOF-Lösung auf den aktiven Bereichen des Sensors aufgetragen werden (vgl. Abbildung 6.15 (a)). Mit dieser Methode ergeben sich jedoch stärkere Abweichungen der einzelnen Schichtbedeckungen zueinander als mit der direkten Synthese auf dem Chip.

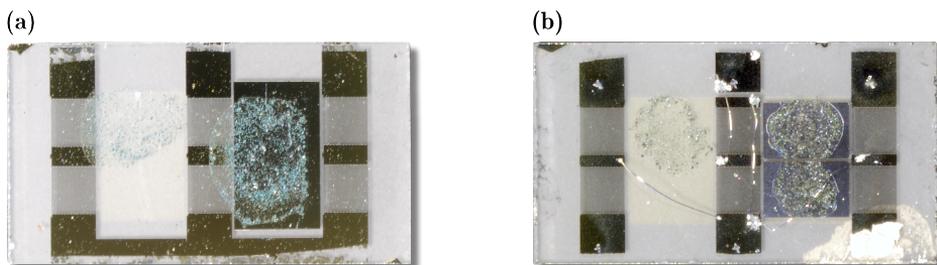


Abbildung 6.15.: Chipdesigns zur zeitgleichen Detektion der Massen- (untere Verzögerungsleitungen der Chips) und Leitfähigkeitsänderung (obere Verzögerungsleitungen der Chips) mit Gaspulsen in Co-MFU-4. (a) Serielle Anordnung der IDTs mit unterschiedlichen Fingerabständen zum Separieren der Signale. Beide zentralen Transducer sind durch elektrisches Übersprechen angesteuert, wodurch die SAWs bei jeweiliger Resonanzfrequenz der IDTs angeregt werden; (b) Parallel geschaltete identische IDTs (mit Bonddrähten kontaktiert) zum Anregen der SAWs an den beiden zentralen Transducern; getrenntes Auslesen der 4 SAW-Signale über die Kontaktflächen an den Chipecpunkten.

Mit den vier Verzögerungsleitungen der Sensoren in Abbildung 6.15 (a) und (b) lässt sich jeweils aus dem Mischsignal der oberen beiden SAWs die Leitfähigkeitsänderung  $\Delta\sigma_1$  aus  $(\Delta\sigma_1 + \Delta m_1)$  und  $(\Delta\sigma_2 + \Delta m_2)$  mit  $(\Delta\sigma_2 = 0)$  und  $(\Delta m_1 = \Delta m_2)$  bestimmen. Die jeweiligen unteren beiden SAWs detektieren das Signal der Massenänderung  $\Delta m_{2'}$  aus  $(\Delta\sigma_{1'} + \Delta m_{1'})$  und  $(\Delta\sigma_{2'} + \Delta m_{2'})$  mit  $(\Delta m_{1'} = 0)$  und  $(\Delta\sigma_{1'} = \Delta\sigma_{2'} = 0)$ . Das 4-Kanal-Chipdesign erlaubt einen zeitgleichen und direkten Vergleich beider Mischsignale, da äußere Einflüsse wie Temperaturschwankungen, Gasströmungen sowie der Messaufbau auf beide Kanäle gleich wirken und somit physisch abweichende Sensoreigenschaften ausgeschlossen sind.

Durch die Konstruktion des Messreaktors sind die Chipabmessungen auf  $5 \times 9$  mm und das elektrische Kontaktieren auf 6 Federkontaktstifte begrenzt. An dem mit sechs identischen IDTs ( $\lambda = 70 \mu\text{m}$ , Split2) bestückten Sensor aus Abbildung 6.15 (b) regen die beiden parallel geschalteten zentralen IDTs jeweils zwei akustische Oberflächenwellen derselben Frequenz  $f_{\text{SAW}} = 165$  MHz an. Die vier SAW-Signale können über die Kontaktflächen an den Eckpunkten des Chips getrennt voneinander ausgelesen werden. Da hinsichtlich den beiden metallbeschichteten Verzögerungsleitungen nicht alle Zuleitungen auf dem Chip realisiert werden können, sind die IDTs teilweise mit Bonddrähten kontaktiert. Die seriell geschalteten IDTs in Abbildung 6.15 (a) erfordern keine separaten Zuleitungen. Hierbei werden die IDTs, wie in Abbildung 6.16 skizziert mit unterschiedlichen Frequenzen angesteuert. Dieses Funktionsprinzip besteht aus seriellen IDTs mit unterschiedlicher Periodizität der Fingerabstände, wodurch die akustischen Oberflächenwellen bei verschiedenen Resonanzfrequenzen angeregt werden. Die serielle Signalübertragung von den oberen zu den unteren Kontaktflächen erfolgt durch das elektrisch übersprechende Signal über die IDT-Finger des jeweils nicht in Resonanz schwingenden IDTs. Aus der Relation  $\Delta m \propto 1/f_0^2$  und  $\Delta f \propto f_0^2$  nach Sauerbrey [23], sollten die Wellenlängen der SAWs auf den oberen und unteren Verzögerungsleitungen für eine annähernd äquivalente Sensitivität auf Massenänderungen dicht beieinander liegen – für klar separierte Signale jedoch hinreichend voneinander entfernt. Mit Perioden von  $\lambda_1 = 70 \mu\text{m}$  und  $\lambda_2 = 60 \mu\text{m}$  sowie Split2-IDTs liegen die Frequenzen mit den 3. Oberwellen bei  $f_{\text{SAW}_1} = 165$  MHz zum Detektieren der Leitfähigkeit (obere IDT-Reihe) und  $f_{\text{SAW}_2} = 195$  MHz zur Messung der Massenänderung (untere IDT-Reihe).

Da sich die Impedanzanpassung der zueinander geschalteten Standard-IDTs verschiebt, sind die SAW-Signale bei serieller oder paralleler Schaltung in deren Leistungspegeln etwas eingeschränkt. Somit verringern/erhöhen sich die kapazitiven Eigenschaften und erhöhen/verringern sich die Induktivitäten der IDTs bei serieller/paralleler Schaltung.

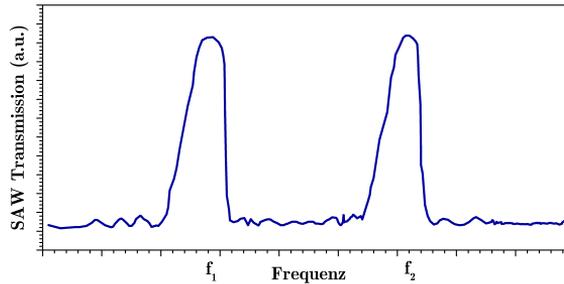


Abbildung 6.16.: Schematisch dargestellte Transmission der SAW-Signale der oberen ( $f_1$ ) und unteren Verzögerungsleitungen ( $f_2$ ) des seriellen Chips aus Abbildung 6.15 (a) in Abhängigkeit zur Frequenz.

Für dieselben Sensitivitäten im Bereich der oberen und unteren Verzögerungsleitungen des Sensors sollen hier identische akustische Oberflächenwellen angeregt werden. Dazu sind IDTs mit gleicher Bauform, Fingerabstand-Periode und somit übereinstimmenden Resonanzfrequenzen erforderlich. Infolgedessen wird für das nachstehende Experiment der Sensor mit parallel geschalteten IDTs aus Abbildung 6.15 (b) verwendet.

Durch die wie in Abbildung 6.15 (b) dargestellten parallel geschalteten IDTs auf dem Chip sind die akustischen Oberflächenwellen der oberen und unteren Verzögerungsleitungen um  $\varphi = 180^\circ$  zueinander phasenverschoben. Somit werden die Massenänderungen mit positiven und Leitfähigkeitsänderungen mit negativen Signalen detektiert. Die Signale in Diagramm 6.17 sind für einen direkten Vergleich des Leitfähigkeits- und Massenanteils auf eine Dämpfung von  $\Gamma = -1$  und Phasenverschiebung von  $\Delta\varphi = +1$  normiert.

Um mit dem Ausdruck  $\frac{1}{2}AB \cdot \cos(\Delta\varphi)$  aus Gleichung 5.4 die jeweils maximalen Signaländerungen von Leitfähigkeit ( $\propto \Delta AB$ ) und Masse ( $\propto \Delta\varphi$ ) zu detektieren, wird der Phasenschieber in Abbildung 2.13 für jedes der beiden Mischsignale entsprechend eingestellt. Bei einem Phasenunterschied von  $\varphi = 90^\circ$  zwischen zwei SAWs ist die Signaländerung für  $\Delta m$  und bei  $\varphi = 0^\circ$  für  $\Delta\sigma$  am empfindlichsten eingestellt. Mit der Dämpfung  $\Gamma$  des Amplitudenterms  $AB$  wird die Änderung der Leitfähigkeit  $\Delta\sigma$  detektiert. Verlaufen die beiden SAWs der oberen Verzögerungsleitungen des Sensors aus Abbildung 6.15 (b) phasengleich ( $\varphi = 0^\circ$ ), so beträgt der Term  $\cos(\Delta\varphi) = 1$ . Folglich reagiert das Signal maximal sensitiv auf Dämpfungen der Amplitude ( $AB$ ). Hierbei werden keine Unterschiede der SAW-Geschwindigkeiten durch eine Phasenverschiebung detektiert, da sich die Massenänderungen auf beiden Kanälen gleichmäßig auswirken. Massenänderungen in Co-MFU-4 werden mit dem Mischsignal der unteren beiden Verzögerungsleitungen detektiert. Da die Phasenverschiebung zwischen zwei SAWs sensitiver auf

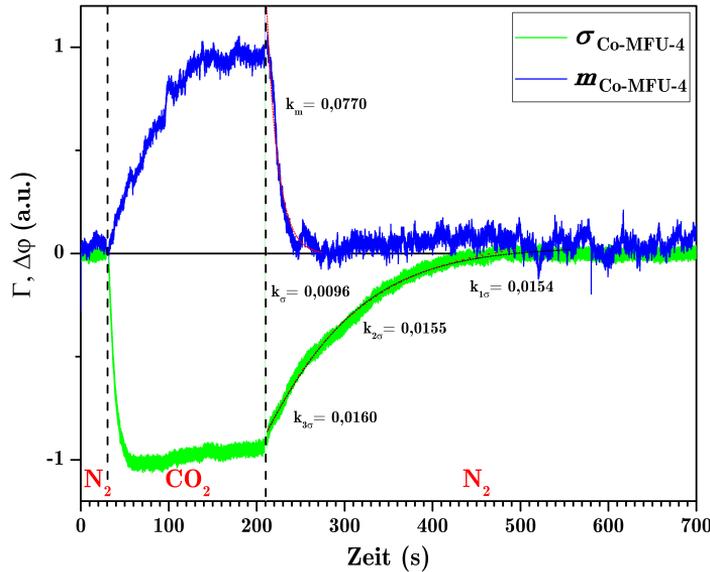


Abbildung 6.17.: Zeitgleich detektierte Signale der Massenänderung (blau) und Änderung der Leitfähigkeit (grün) von Stickstoff auf Kohlenstoffdioxid in Co-MFU-4 mit dem Sensor aus Abbildung 6.15 (b). Für den direkten Vergleich sind beide Signale auf  $\pm 1$  normiert. Aufgrund der IDT-Anordnung sind die beiden Signale um  $180^\circ$  phasenverschoben.

Massenänderungen reagiert als die SAW-Dämpfung, wird die Phasenlage der beiden SAWs hierzu auf  $\varphi = 90^\circ$  eingestellt (vgl. Abbildung 2.8). An dieser Position ist die Steigung der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  maximal ( $\cos(90^\circ \pm \Delta\varphi)$ ), wodurch der Sensor am empfindlichsten auf  $\Delta m$  eingestellt ist. Für geringe Änderungen von  $\Delta\varphi$  um  $\varphi = 90^\circ$  wird das detektierte Signal ( $\frac{1}{2}AB \cdot \cos(90^\circ) = 0$ ) hier nur infinitesimal durch die Dämpfung beeinflusst.

Die blaue Messkurve der Massenänderung aus Diagramm 6.17 zeigt eine ähnliche Sorptionsdynamik wie die experimentell bestimmte Ad- und Desorption von  $\text{CO}_2$  in MFU-4 aus Abschnitt 6.1. Das maximale Signal der Phasenverschiebung zeigt nach dem vollständigen Gasaustausch ( $\text{N}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ ) den Gleichgewichtszustand der adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Moleküle in Co-MFU-4. Während der Desorption stellt sich bereits nach kurzer Zeit ein Massengleichgewicht aus  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  auf dem Trägergas-Niveau mit  $\Delta\varphi = 0$  ein. An dieser Stelle erfolgt jedoch ein weiterer Gasaustausch von Test- und Trägergas, welcher mit dieser Messmethode nicht nachweisbar ist und im Signalrauschen verschwindet. Das heißt, dass  $\text{CO}_2$  mit einer Massenerhaltung in Co-MFU-4 desorbiert während  $\text{N}_2$  adsorbiert. Wird hingegen eine Leitfähigkeitsänderung während des Gasaustauschs in Co-MFU-4 detektiert, zeigt die grüne Messkurve in Diagramm 6.17 ein ähnliches Verhalten wie die simulierten Kennlinien zur Ad- und Desorption von  $\text{CO}_2$  und  $\text{N}_2$  in MFU-4

(vgl. Abschnitt 6.2, Abbildung 6.13). Da jedoch die Co-MFU-4 Kristalle nicht mit den exakt gleichen Volumenanteilen auf beiden sensitiven Flächen verteilt sind, wird mit diesem Signal (bei  $\varphi \approx 0^\circ$ ) auch ein sehr geringfügiger Massenanteil detektiert. Die Kennlinie der Leitfähigkeitsänderung zeigt mit den ausgewerteten kinetischen Zeitkonstanten eine 8-fach langsamere Desorption als die Kennlinie der Massenänderung. Dabei ist die Desorptionskennlinie von  $\Delta\sigma$  in drei Stufen eingeteilt und mit einer exponentiellen Funktion dritter Ordnung angenähert. Hierbei handelt es sich in Folge des Ablaufmechanismus höchstwahrscheinlich um das Desorbieren der Testgas-Moleküle von der externen Oberfläche, Diffundieren aus der 8Cl-Pore und schließlich das Desorbieren aus der Co-MFU-4-Pore. Die detektierte Leitfähigkeitsänderung in Co-MFU-4 demonstriert, dass die Adsorption von  $\text{CO}_2$  12-fach schneller ist als deren Desorption. Wird hingegen nur der reine Massenanteil betrachtet, so scheinen die  $\text{CO}_2$ -Moleküle 3-fach schneller zu Desorbieren als zu Adsorbieren (ausgehend von den jeweiligen  $t_{90}$ -Zeiten). Dies entspricht dem Effekt des Massengleichgewichts beim Gasaustausch.

In Abbildung 6.18 (a) wurden die realen Absolutwerte der Signale des geringen Leitfähigkeit- und größeren Massenanteils nach Gleichung 2.54 addiert. Diese Kennlinie zeigt nun dasselbe Verhalten wie die Experimente aus Abschnitt 6.1. Durch eine logarithmische Darstellung von  $\Delta\varphi$  des Summensignals wird in dem Diagramm 6.18 (b) das langsame Desorbieren von  $\text{CO}_2$  ansatzweise verdeutlicht. Die geglättete Kennlinie deutet hierbei mit den stärkeren Signalfuktuationen auf den Nulldurchgang in der Phasenverschiebung hin. Infolge des überwiegenden Massengleichgewichts sind in einem Mischsignal, welches Massen- und Leitfähigkeitsänderungen enthält, die wenigen langsam aus dem Kristallgitter desorbierenden Testgas-Moleküle schwer nachweisbar. Die hier beschriebenen Effekte sollten jedenfalls durch eine nachfolgende Grundlagenforschung bestätigt werden.

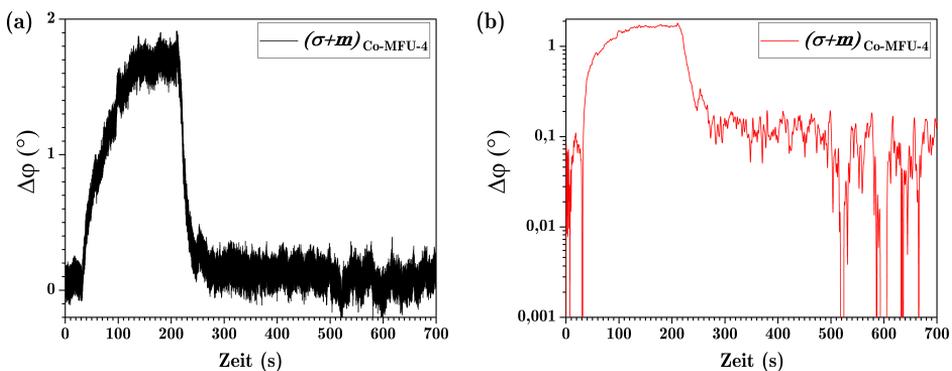


Abbildung 6.18.: Addierte Absolutwerte der Phasenverschiebungen aus dem Diagramm in Abbildung 6.17 für die Leitfähigkeit und Masse (Signalverhältnis 1 : 4, 91) in (a) linearer und (b) logarithmischer Auftragung.

## 7. Isotopentrennung durch MOFs

In den vorangehenden Kapiteln wurde bereits nachgewiesen, dass mit MOFs aufgrund der unterschiedlichen und in weiten Grenzen einstellbaren Porenaperturen unterschiedliche Gase hinsichtlich deren kinetischen Durchmessern effektiv getrennt werden können. In diesem Kapitel wird nun ein anderer Trennmechanismus behandelt, der auf der Quantenphysik beruht. Hierzu lassen sich die temperaturabhängigen Porenaperturen von bestimmten MOFs annähernd auf die Moleküldurchmesser von Gasisotopen einstellen. Dabei wird die Bewegung eines Gasmoleküls im Porenkanal eingeschränkt und somit die Energie quantisiert. Die Sorption von Gasmolekülen erfolgt hier mit deren massenabhängigen Nullpunkt-Energie [114]. Folglich können Gas-Isotope mit den Kennlinien der kinetischen Sorption in Metall-Organischen Gerüsten voneinander unterscheiden werden. Da dies eine wissenschaftlich-technisch hoch interessante Anwendungsmöglichkeit ist, wurden die nachfolgenden Experimente zusätzlich zur MOF-SAW-Sensorik durchgeführt und hierfür eine spezielle Messapparatur entwickelt.

In diesem Kapitel wird die Sorption (selektive Aufnahme eines Gases durch einen porösen Stoff) von Wasserstoffisotopen mit seinen natürlichen Isotopen Protium ( $^1\text{H}$  bzw. H) und Deuterium ( $^2\text{H}$  bzw. D) beschrieben. Diese Isotope unterscheiden sich in den Atomkernen insofern, dass gewöhnlicher Wasserstoff (Protium) lediglich ein Proton und Deuterium ein Proton sowie ein Neutron enthält. Aufgrund der Massen werden diese Isotope auch als „leichter (H) und schwerer (D) Wasserstoff“ bezeichnet.

Das Prinzip aus Testgas-Pulsen in einer konstanten Trägergas-Strömung verläuft analog zu den bisherigen Experimenten. Unter Berücksichtigung eines nicht-kondensierenden Trägergases bei Tieftemperaturmessungen sorgt Neon (Ne) für einen hohen Kontrast der Massendetektion vom Trägergas zu den Wasserstoff-Isotopen. Um die Temperatur des Chips und der Gasströmung jedoch auf bis zu 27 K zu verringern, ist eine spezielle Messapparatur erforderlich (vgl. Kapitel 4.3). In den folgenden Abschnitten werden zunächst die theoretischen Grundlagen

des „Quanten-Siebens“ behandelt und anschließend zwei Modelle zur Isotopentrennung durch Nullpunkt-Energien vorgestellt. Abschnitt 7.2 zeigt das quantenmechanische Sieben mittels angepassten kinetischen Durchmessern der MOF-Porenaperturen zu den Testgas-Molekülen in MFU-4 (Physisorption). Weiterhin wird in Abschnitt 7.3 eine Chemisorption von Isotopen anhand deren unterschiedlichen Bindungsenergien in Cu(I)-MFU-4l(*arge*) [63] demonstriert.

## 7.1. Quanten-Sieben

Aus dem Prinzip der selektiven SAW-Sensorik mit Metall-Organischen Gerüsten folgt deren Applikation als Molekularsiebe zur Separation bestimmter Gase aus einem Gasgemisch. Hierbei werden für das klassische Molekularsieb verschiedene MOF-Schichten übereinander angeordnet, was eine systematische erhöhte Variation der Porenaperturen in Richtung des Gaseinlasses ergibt [19].

Durch die kryogene Adsorption gasförmiger Moleküle lassen sich überdies die Effekte des „Quanten-Siebens“ zur Isotopentrennung in mikroporösen Strukturen realisieren. Hierbei ergeben sich infolge der massenabhängigen Nullpunkt-Energien unterschiedliche Barrierenhöhen für die Isotope. Daraus folgt eine Separation hinsichtlich einer bevorzugten Adsorption und schnelleren Diffusion des schwereren Isotops aus einem Isotopengemisch, was dieser Abschnitt mit der Publikation von J. Beenakker [115] zusammenfassend beschreibt. Die kinetische Adsorption ist dabei abhängig vom Verhältnis der Isotopenradien zur MOF-Porenapertur. Diese Quanteneffekte lassen sich in porösen Materialien mit einem neuartigen methodischen Ansatz der SAW-Sensorik durch die Detektion temperaturabhängiger Ad- bzw. Desorptionszeiten schnell und effizient nachweisen. Aus der Kinetik ergibt sich somit eine spezifische Selektivität, welche sich hier auf die Separation von Wasserstoffisotopen in MFU-4 und in Cu(I)-MFU-4l konzentriert und durch die Beziehung der Geschwindigkeitskonstanten  $k(D_2)/k(H_2)$  ausgedrückt ist. Der experimentellen Analyse von selektiven Sorptionsprozessen zur Isotopentrennung sind bereits publizierte Berechnungen und Messungen der Isothermen von Wasserstoffisotopen in MFU-4 [116] und Cu(I)-MFU-4l [117] vorangestellt.

Ein System wird nach J. Beenakker als Quanten-Sieb klassifiziert, wenn die Bewegung der zu adsorbierenden Moleküle in mindestens einer Dimension quantisiert ist. Die Porenaperturen  $d$  Metall-Organischer Gerüste können temperatu-

abhängig reguliert werden und nähern sich den kinetischen Durchmessern  $\sigma$  mit der Annahme fester Kugeln von gasförmigen Molekülen bei Tiefsttemperatur an. Dies kann durch die De-Broglie-Wellenlänge der Moleküle  $\lambda_B = h/mv_r$  ausgedrückt werden. Wird nun die räumliche Abmessung der Porenapertur  $d$  minus dem Moleküldurchmesser  $\sigma$  vergleichbar mit dieser De-Broglie-Wellenlänge  $\lambda_B$  werden Quantisierungseffekte wichtig.

Abbildung 7.1 (a) zeigt das Wechselwirkungspotential  $V$  mit der Potentialtopf-Tiefe  $\varepsilon$  bezüglich der Nullpotential-Energie  $E_i$  eines Moleküls im freien Raum für eine radiale Bewegung  $r$  durch eine zylindrische Pore. Die Abhängigkeit von  $\varepsilon$  und  $d$  ergibt sich aus den überlagerten Beiträgen der verschiedenen Porenwandanteile und ist in den quantisierten Energieniveaus nach [118] enthalten. Folglich ist die Energie invers proportional zur Molekülmasse  $m$ .

$$E_i = \frac{2\gamma_i^2 \hbar^2}{(d - \sigma)^2 m} \quad (7.1)$$

Die Energieniveaus in zylindrischen Poren ergeben sich aus den Nullstellen einer Bessel-Funktion mit  $\gamma_i$ . Hierbei ist  $h = 2\pi\hbar$  das Planck'sche Wirkungsquantum. Weiterhin gilt für sich verengende Porenaperturen  $d$  und abnehmende Adsorptivmassen  $m$  eine Zunahme der Nullpunkt-Energie  $E_0$ , wodurch die Quantisierung der Querbewegung nicht mehr vernachlässigt werden kann.

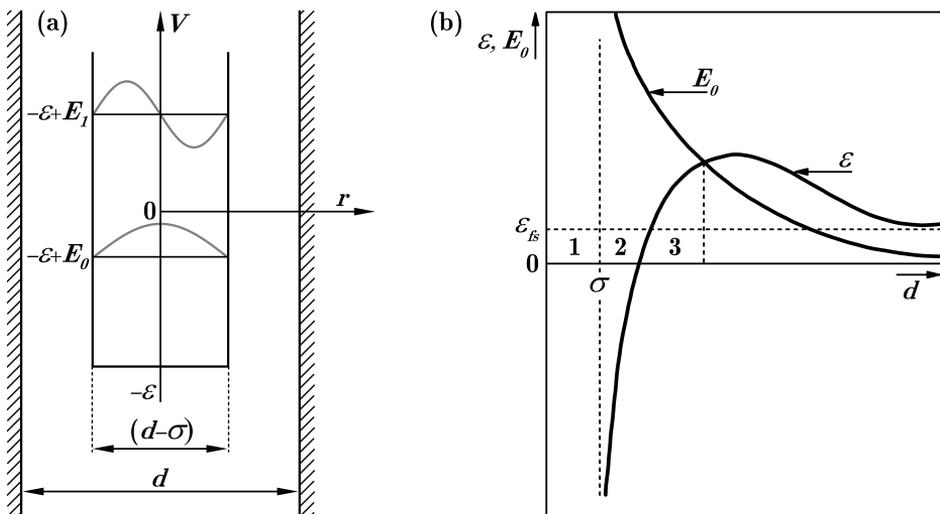


Abbildung 7.1.: (a) Potentielle Energie  $V$  und Bewegungsenergieniveaus  $E_i$  eines Moleküls in einem Porenkanal mit  $(d - \sigma)$  und der Energie  $E_0$  für ein Molekül im freien Raum mit dem Durchmesser  $\sigma$ ; (b) Nullpunkt-Energie  $E_0$  und Potentialtopf-Tiefe  $\varepsilon$  als Funktion der Porenapertur  $d$ . Die Regionen 1, 2, und 3 kennzeichnen das klassisch geometrische, das potentielle und das quantenmechanische Sieben. Bild [115].

Die Potentialtopf-Tiefe ist als Wechselwirkungsenergie von adsorbierenden Molekülen mit den Porenwänden definiert. Demnach ist der Zusammenhang aus Potentialtopf-Tiefe  $\varepsilon$  und Nullpunkt-Energie  $E_0$  der adsorbierenden Moleküle in Abbildung 7.1 (b) als Funktion der Porenapertur  $d$  dargestellt. Infolge der eingeschränkten Beweglichkeit von Gasmolekülen im Porenkanal, verhält sich die zunehmende Nullpunkt-Energie entgegen der Porenapertur. Für Porenaperturen in der Größenordnung der Adsorpte ist die Potentialtopf-Tiefe  $\varepsilon$  negativ, was mit Annäherung der Elektronenwolken von Gasmolekülen an die der Porenwände zu einer Abstoßung führt. Für große Porenaperturen konvergiert  $\varepsilon$  bei unwesentlicher Krümmung der Porenwände gegen ein konstantes Niveau der flachen Oberfläche  $\varepsilon_{\text{fs}}$  und die Nullpunktenergie  $E_0$  für Gasmoleküle im Porenkanal gegen Null. Die Adsorption von Gasmolekülen kann mit dem molekularen Transport der Gasmoleküle durch die Pore und deren Dichte beschrieben werden. Aus dem freien Volumen pro Längeneinheit der Pore  $(\pi/4)(d - \sigma)^2$  und der Dichte  $n_v$  von Gasmolekülen außerhalb der Pore, folgen die Dichten  $n$  von Gasmolekülen pro Längeneinheit in der Pore. Hierfür wird ein Gleichgewichtszustand der Gasphase sowie  $d \geq \sigma$  angenommen und die Gasmoleküle als Punktteilchen behandelt.

$$n = n_v \frac{\pi}{4} (d - \sigma)^2 \sum_i \exp\left(\frac{\varepsilon - E_i}{k_B T}\right) \quad (7.2)$$

Somit ist die Adsorption exponentiell abhängig von der Differenz aus Potentialtopf-Tiefe und den Energieniveaus. Weiterhin kann das Verhältnis der kinetischen Durchmesser vom Adsorptiv  $\sigma$  zur Porenapertur  $d$  in drei Regionen der Adsorption eingeteilt werden (vgl. Abbildung 7.1 (b)). In Region (1) erfolgt aufgrund der größeren kinetischen Durchmesser des Adsorptivs verglichen mit der Porenapertur nach dem klassisch geometrischen Sieben keine Adsorption. Durch die mit der Nullpunkt-Energie  $E_0$  überkompensierte Potentialtopf-Tiefe  $\varepsilon$  in Region (2) treffen die freien Gasmoleküle auf eine Potentialbarriere, welche für die Adsorptionsdichte aus Gleichung 7.2 nur mit der thermischen Energie der Moleküle ( $E/k_B T$ ) überwunden werden kann. Region (3) entspricht den quantisierten Bewegungszuständen der Gasmoleküle in einem Porenkanal hinsichtlich der eingeschränkten radialen Dimension und der axial freien Beweglichkeit entlang der zylindrischen Pore.

Das massenabhängige Energieniveau  $E_0$  ist nach Gleichung 7.1 für schwerere Isotope geringer, was mit Gleichung 7.2 zu einer Zunahme deren Moleküldichte in der Pore führt. Für den Grundzustand zweier Isotope mit demselben Potential lässt sich aus den Dichten  $n_1$  zu  $n_2$  mit den Nullpunkt-Energien  $E_{0_1}$  und  $E_{0_2}$  der beiden Isotope 1 und 2 ein Dichteverhältnis  $\alpha$  des Isotopengemischs in den

porösen Poren von Metall-Organischen Gerüsten aufstellen.

$$\alpha = \frac{n_1}{n_2} = \exp\left(\frac{E_{01} - E_{02}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{2\gamma_0^2 \hbar^2 \Delta m}{(d - \sigma)^2 k_B T m_1 m_2}\right) \quad (7.3)$$

Nach dem zuvor behandelten Ansatz ist die molekulare Energie für eine Temperatur beim absoluten Nullpunkt durch die Nullpunkt-Energie bestimmt und ist näherungsweise für Tiefsttemperaturen ( $T_t < 70$  K) gültig. Grund hierfür ist, dass für höhere Temperaturen zusätzliche Freiheitsgrade wie die Rotation mit berücksichtigt werden müssen. Hier verhält sich die Energie eines Moleküls mit  $(3/2)k_B T$  und ist nicht mehr mit den Effekten des Quanten-Siebens klassifiziert. Quantenmechanisch kann das adsorbierte Molekül bzw. Atom der Masse  $m$  als Teilchen mit Wellencharakter im eindimensionalen Potentialkasten betrachtet (Abbildung 7.1 (a)) und dessen Energie nach folgender Gleichung mit dem Planck'schen Wirkungsquantum  $h$  (Energie in Bezug zur Frequenz) berechnet werden.

$$E_n = \frac{h^2}{8mL^2} n^2 \quad (7.4)$$

Die diskreten Energiewerte (Energieniveaus)  $E_n$  des Teilchens sind somit abhängig von den quantisierten Eigenzuständen  $n \in \mathbb{N}$ , wobei sich die Wellenlänge  $\lambda$  um ein Vielfaches von  $\lambda/2$  bezüglich des eindimensionalen Kastens der Länge  $L$  erhöht. Für eine Annäherung der jeweiligen kinetischen Durchmesser von Porenapertura und Teilchen kann die Adsorption einzelner Teilchen pro Pore betrachtet werden. Folglich befindet sich nur ein Teilchen, welches für tiefe Temperaturen den Grundzustand bei der Quantenzahl  $n = 1$  mit der Wellenlänge  $\lambda/2$  einnimmt, in dem eindimensionalen Kasten. Die Teilchenenergie ist umgekehrt proportional zur Breite des Potentialtopfes und somit von der Porenapertura abhängig.

$$E_1 = \frac{h^2}{2m\lambda^2} \quad (7.5)$$

Deuterium bewegt sich im thermischen Gleichgewicht langsamer als Wasserstoff [119]. In der Quantenphysik wird jedoch die thermische De-Broglie-Wellenlänge  $\lambda_B$  der Wasserstoffisotope mit abnehmender Temperatur größer und ist für hinreichend tiefe Temperaturen gleich groß wie die Porenapertura der MOFs. Aufgrund der molekularen Massen verfügt  $D_2$  über eine infinitesimal kleinere De-Broglie-Wellenlänge als  $H_2$ , wodurch die effektive Potentialbarriere zur Diffusion für  $D_2$  geringer ist als für  $H_2$ . Da Deuterium doppelt so schwer ist als Wasserstoff und das Quanten-Sieb-Modell nach J. Beenakker nur von den molekularen Massen abhängt, ergibt sich ein Verhältnis von  $\sqrt{2}$  [120] zwischen den Nullpunkt-Energien dieser Isotope und das schwerere Isotop wird schneller adsorbiert [115].

Die schnellere kinetische Diffusion von schwereren Isotopen wird nach den molekuldynamischen Simulationen von A. Kumar und S. Bhatia mit einem induzierten, invers kinetischen Verhalten beim Quanten-Sieben in mikroporösen Materialien charakterisiert [121]. Hier werden die dynamischen Quanten-Effekte der H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Separation auf einer komplexeren theoretischen Grundlage mit einem modifizierten Feynman-Hibbs-Potential analysiert [122].

Ausgehend von einem klassischen Wechselwirkungspotential  $\Phi = V(r)$  zweier strukturloser kugelförmiger Teilchen in einem Abstand  $r$  zueinander wird das Potential  $V_{LJ}(r)$  nach Lennard-Jones (vgl. Abbildung 2.14) mit der Potentialtiefe  $\varepsilon$  und der Distanz zum Nullpotential  $\Theta$  beschrieben [123].

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left( \left( \frac{\Theta}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\Theta}{r} \right)^6 \right) \quad (7.6)$$

Das quadratische Feynman-Hibbs-Potential hingegen dokumentiert mit der Betrachtung von Quantenteilchen anstelle von klassischen Teilchen ein höheres Minimum als das Lennard-Jones-Potential [121]. Hier wird das Quantenteilchen als Gauß-Wellenpaket der Breite  $w = \hbar/\sqrt{12\mu k_B T}$  mit  $\beta = 1/k_B T$  und der reduzierten Masse  $\mu$  interpretiert [122].

$$V_{FH}(r) = V_{LJ}(r) + \frac{\beta \hbar^2}{24\mu} \left( V_{LJ}''(r) + \frac{2V_{LJ}'(r)}{r} \right) \quad (7.7)$$

Dies ist mit den Ableitungen des Lennard-Jones-Potentials  $V_{LJ}'(r)$  und  $V_{LJ}''(r)$  nach [121] unter anderem auf eine wechselwirkungsbezogene quantenmechanische „Schwellung“ (effektiver Größenparameter) zurückzuführen. Durch die potentiellen Energieverläufe ist hierbei die Quantenverschiebung im Potential für D<sub>2</sub> verglichen mit H<sub>2</sub> geringer und hinsichtlich der größeren Masse von D<sub>2</sub> auch deren „Schwellung“ geringer ausgeprägt. Diesem Quanteneffekt zufolge diffundiert Deuterium mit einem geringeren wirksamen Radius schneller durch ein mikroporöses Material als Wasserstoff. Das Potential der leichteren Isotope ist demnach quantenmechanisch stärker delokalisiert, wodurch deren Querschnitt stärker gestreut wird und die höheren effektiven Durchmesser eine Diffusionsverzögerung inszenieren. Für mikroporöse, Cu-basierte organische Gerüststrukturen sind die quantenmechanischen Effekte der effektiven Durchmesser bereits von D. Noguchi et al. an adsorbierten Wasserstoffisotopen demonstriert [124].

Das theoretische Modell von P. Kowalczyk et al. [125] zur H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Trennung in Nanoröhrchen beinhaltet diese beiden Besonderheiten einer vermehrten Adsorption und schnelleren Diffusion der schwereren Isotope beim Quanten-Sieben mit einer Korrektur der klassischen Thermodynamik und der kinetischen Energie. Diese

kinetische Energie ist nach der stationären Schrödingergleichung eines freien Teilchens im Kasten proportional zur Krümmung der Wellenfunktion  $\psi$  [126, 127].

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi + V\psi = E\psi \quad (7.8)$$

Weiterhin lässt sich mit dem Feynman-Hibbs-Potential die isosterische Adsorptionswärme  $q_{\text{st}}$  durch Quantenfluktuationen aus der Anzahl  $N$  der adsorbierten Moleküle und der absoluten Energie  $E$  korrigieren [128].

$$q_{\text{st}} = \frac{2}{5}k_B T - \frac{\langle EN \rangle - \langle E \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \quad (7.9)$$

Die Summe aus kinetischer und potentieller Energie ergibt sich aus dem Feynman-Hibbs-Potential nach H. Tanaka et al. mit dem Potential  $V_{\text{FH}}^{\text{ff}}$  für die fluid-fluid- und  $V_{\text{FH}}^{\text{sf}}$  für die solide-fluid-Wechselwirkung [123].

$$E = \frac{3}{2}Nk_B T + \sum_{i<j}^N \beta \frac{dV_{\text{FH},ij}^{\text{ff}}}{d\beta} + \sum_i^N \beta \frac{dV_{\text{FH},i}^{\text{sf}}}{d\beta} + \sum_{i<j}^N V_{\text{FH},ij}^{\text{ff}} + \sum_i^N V_{\text{FH},i}^{\text{sf}} \quad (7.10)$$

Die absolute Energie wird hiernach durch mehrere Energieformen bestimmt; der erste Term entspricht der kinetischen Energie klassischer Moleküle, der zweite und dritte Term sind Quantenkorrekturen an die klassische kinetische Energie, wobei sich die restlichen beiden Terme auf die potentiellen Energien beziehen. Darüber hinaus kann für einen speziellen Fall der Nulldruck-Grenze bei einem sehr geringen Druck die fluid-fluid-Wechselwirkung vernachlässigt werden.

## 7.2. H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Separation durch Quantenmechanisches Sieben

Deuterium kommt nur zu 0,0156 % anteilig in den Wasserstoffisotopen vor [129] und ist für das reine Vorliegen aufwändig aus einem Isotopengemisch durch mehrere Anreicherungsstufen zu extrahieren. Da die herkömmlichen Verfahren zur Deuterium-Sorption (Girdler-Sulfid-Verfahren, kryogene Destillation, thermische Diffusion und Zentrifugation) hochenergetisch und folglich mit hohen Kosten verbunden sind, lohnt es sich alternative Methoden zur Trennung dieses Isotops zu finden. Dabei ist die hohe Selektivität maßgeblich für ein gutes Trennverfahren. Poröse Materialien, insbesondere MOFs mit ihren anpassungsfähigen

Eigenschaften und geringen Herstellungskosten, erlangen hierfür eine bedeutende Relevanz. Im Hinblick darauf wird hier die Separation von Wasserstoff und Deuterium in dem Metall-Organischen Gerüst MFU-4 mit SAW-Sensoren untersucht. Diesbezüglich wurde die Selektivität von H<sub>2</sub> zu D<sub>2</sub> in MFU-4 bereits durch Niedertemperatur-Adsorptionsisothermen sowie durch thermische Desorption bestimmt und in einer vorherigen Arbeit veröffentlicht [116].

Mit der neuartig entwickelten Messapparatur ist es möglich, Diffusionsmessungen mit SAW-Sensoren in Echtzeit durchzuführen. Hierbei wird der mit einer MFU-4 Monolage bewachsene SAW-Chip sowie die darüber strömenden Gasmoleküle auf dieselbe Temperatur angeglichen, schrittweise abgekühlt und die Adsorptionskennlinien von Testgas-Pulsen detektiert. Die Anforderungen an das Trägergas sind so gestellt, dass dieses bei Normaldruck nahe am Siedepunkt der Testgase ( $T_{S_{H_2}} = 20,4\text{ K}$  [130] und  $T_{S_{D_2}} = 23,6\text{ K}$  [131]) kondensiert und weiterhin die Diffusion der Testgas-Moleküle nicht beeinträchtigt. Weist das Trägergas einen größeren kinetischen Durchmesser als die Porenapertura von MFU-4 auf, so können die Testgas-Moleküle unabhängig vom Trägergas im Kristallgitter ad- und desorbieren. Das Edelgas Neon wird dieser Vorschrift mit einem Siedepunkt  $T_{S_{Ne}}$  von 27,1 K und einer Reinheitsstufe  $R_{S_{Ne}}$  von 5.0 [132] gerecht und somit für sämtliche Experimente bei Tieftemperatur als Trägergas eingesetzt.

Das Quanten-Sieben wird hier in Form der Nullpunkt-Energie  $E_0$  mit dem Verhältnis der kinetischen Testgas-Moleküldurchmessern  $\sigma$  abhängig zu den Porenaperturen  $d$  von MFU-4 betrachtet. Dieser Effekt ist in Abbildung 7.1 (b) mit der Region 3 dargestellt. Für ein sehr nahe beieinander liegendes Größenverhältnis der Durchmesser von Testgas-Molekülen und Porenaperturen ( $(d - \sigma) \rightarrow 0$ ) in Region 2 wird dieser Effekt stärker und die Moleküle müssen zur Adsorption eine Potentialbarriere überwinden (vgl. Abbildung 7.2). Die Wasserstoff-Isotope Protium und Deuterium besitzen nahezu dieselben kinetischen Durchmesser sowie chemischen Eigenschaften und unterscheiden sich hauptsächlich in deren Massen. Die quantisierten Energieniveaus im Porenkanal von MFU-4 sind nach Gleichung 7.1 invers

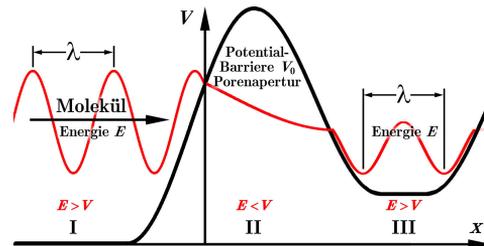


Abbildung 7.2.: Potentialbarriere für Region 2 in Abbildung 7.1 (b). Gasmoleküle vom freien Raum (I) tunneln durch den Porenkanal (II) in die MOF-Pore (III) mit Energieerhaltung des Moleküls ( $\lambda = \text{konst.}$ ); kleinere Amplituden der Wellenfunktion zeigen die verringerte Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

proportional zur Masse der Gasmoleküle sowie der Differenz zwischen Porenapertura und Moleküldurchmesser. Somit kann die Potentialbarriere zur Adsorption von Gasmolekülen mit den Energieniveaus im Porenkanal von MFU-4 durch dessen Porenapertura eingestellt werden. Diese temperaturabhängige Porenapertura von MFU-4 nähert sich bei tiefen Temperaturen an die kinetischen Durchmesser der Testgas-Moleküle.

Die Quantisierung der Energieniveaus erfolgt also durch die verengten Porenaperaturen von MFU-4 in derselben Größenordnung wie die kinetischen Moleküldurchmesser der Gasisotope. Mit den massenabhängigen Energieniveaus aus Gleichung 7.1 ist demzufolge auch die Adsorption der Gasmoleküle von den Isotopenmassen abhängig. Da Deuterium doppelt so schwer ist als Wasserstoff, unterscheiden sie sich dementsprechend in deren Nullpunkt-Energien und das schwerere Isotop wird bevorzugt adsorbiert. Auf diesem Prinzip [115] basiert das Quanten-Sieben.

Dieses Experiment wird mit dem Messaufbau aus Abbildung 4.2 durchgeführt. Hierbei regt der Frequenzgenerator die SAWs bei einer Resonanzfrequenz  $f_{\text{SAW}}$  von 166 MHz mit einem Leistungspegel  $P_{\text{SAW}}$  von 10 dBm an. Dabei handelt es sich um ein gepulstes Signal mit einer Pulsweite  $P_w$  von 150 ns und einem Pulsabstand  $P_a$  von 60  $\mu\text{s}$ . Bei tieferen Temperaturen erhöht sich die Schallgeschwindigkeit im Substrat, wodurch die Frequenz nachjustiert und mit sinkender Temperatur stetig erhöht wird. Der SAW-Chip selbst verfügt über drei IDTs der Fingerperiode  $\lambda_{\text{IDT}}$  von 70  $\mu\text{m}$  (Split2), zwei Verzögerungsleitungen zur Signal- und Referenzmessung mit Ausbreitungswegen  $d_{\text{SAW}}$  von 2 mm sowie einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor zur Überwachung der Gasströmung. Die aktive Fläche des Sensors  $S_a$  von rund 1 mm  $\times$  1,5 mm beinhaltet eine mit MFU-4-Kristallen beschichtete Monolage der Kantenlänge  $a_4$  einzelner Kristalle von bis zu 200 nm. Die beiden SAW-Signale werden durch einen Vorverstärker zunächst mit einem Faktor  $G_{\text{SAW}}$  um jeweils 15 dBm verstärkt und anschließend analog und digital weiterverarbeitet. Zur Rauschunterdrückung des Messsignals wird das Integral über 30 Messwerte gebildet und ein Argumentfilter von 100  $\mu\text{s}$  sowie eine Phasenschleife eingesetzt. Die Parameter der Massendurchflussregler sind auf eine Rate  $R_{\text{fluss}}$  von 100 ml min<sup>-1</sup> für das Test- und Trägergas eingestellt, was einer Durchflussgeschwindigkeit  $v_{\text{fluss}}$  von 0,53 m s<sup>-1</sup> in der Gaszuleitung (Kupferleitung mit 2 mm Innendurchmesser und Länge von 86 cm ab dem Schnellschaltventil) bei dem Druck einer Atmosphäre entspricht. In einer laminaren Strömung ohne Diffusion zwischen Test- und Trägergas in der Gaszuführung erreicht der vom Schnellschaltventil ausgehende Testgaspuls den Chip folglich um  $t_{\text{zu}} = 1,62$  s zeitverzögert. Die Temperaturregelung an den jeweiligen Messpunkten erfolgt durch ein im Heber der He-Kanne integriertes Nadelventil für die einstellbare

gasförmige/flüssige Helium-Strömung durch den He-Kryostaten. Zusätzlich reguliert ein spannungsgesteuertes Magnetventil der He-Pumpe den He-Strom. Eine Heizspule um den Durchfluss-He-Kryostaten wirkt der Temperatur von flüssigem Helium mit einer Spannung  $U_{\text{Kryo}}$  von 0 V bis 10 V entgegen und implementiert eine manuelle PID-Regelung.

Die H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Signale verursachen mit der Massenbeladung in MFU-4 hier im Vergleich zu den Experimenten in Kapitel 5 eine positive Phasenverschiebung, da das verwendete Neon-Trägergas nicht auf die Poren von MFU-4 zugreifen kann und das Kristallgitter somit zunächst frei von Gasmolekülen ist. Die in die Poren von MFU-4 diffundierenden Testgase führen somit jeweils zu einer Zunahme der absoluten Massen im Kristall und weiterhin zu einer positiven Phasenverschiebung. Hinsichtlich des Offsets der Messapparatur sind sämtliche Signale in den Diagrammen auf eine gemeinsame Basislinie normiert.

Abbildung 7.3 veranschaulicht das Prinzip dieses Experiments mit H<sub>2</sub>-Pulsen in einer Ne-Trägergas-Strömung, wobei der besseren Übersichtlichkeit halber hier die WLD-Signale unberücksichtigt sind. Die Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  der temperaturabhängigen Messkurven in Funktion der Zeit zeigen deutlich höhere Adsorptionsraten für tiefere Temperaturen, was mit den reduzierten Gitterschwingungen der Kristalle und Testgas-Moleküle zusammenhängt. Die Geschwindigkeitskonstanten der Adsorption reduzieren sich dabei mit dem Abkühlen des Systems aufgrund der verengten Porenaperturen von MFU-4.

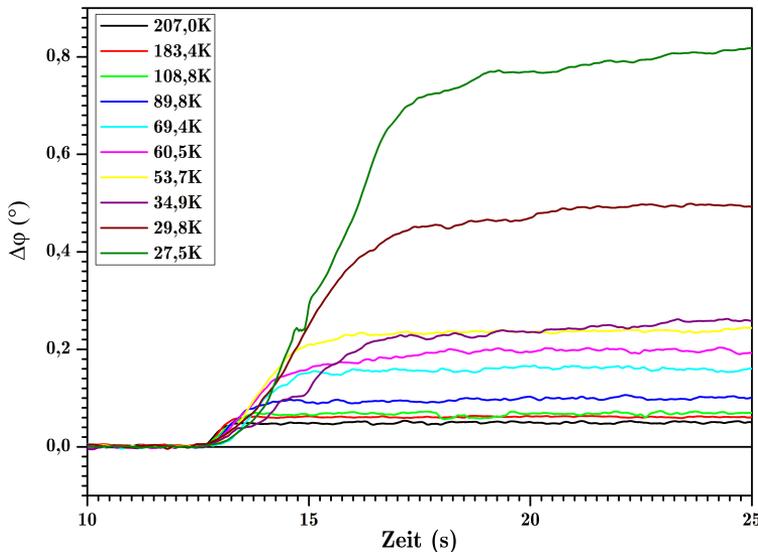


Abbildung 7.3.: Adsorption von H<sub>2</sub> in MFU-4 in einem Temperaturbereich  $T_S$  von 27,5 bis 207,0 K. Detektion der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  in Funktion der Zeit von jeweils einem H<sub>2</sub>-Puls pro Temperaturstufe in Ne-Trägergas.

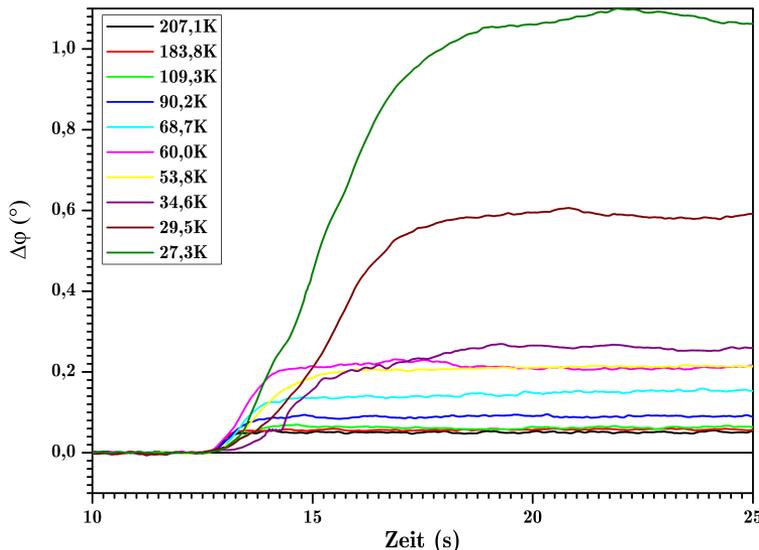


Abbildung 7.4.: Adsorption von D<sub>2</sub> in MFU-4 in einem Temperaturbereich  $T_S$  von 27,3 bis 207,1 K. Detektion der Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  in Funktion der Zeit von jeweils einem D<sub>2</sub>-Puls pro Temperaturstufe in Ne-Trärgas.

Deuterium-Moleküle folgen einem ähnlichem Verhalten, welches in Abbildung 7.4 dargestellt ist. Aufgrund der in Abschnitt 7.1 beschriebenen Beziehung der Nullpunkt-Energie zur Teilchenmasse diffundieren die schwereren D<sub>2</sub>-Moleküle bei tiefen Temperaturen mit schnelleren Geschwindigkeitskonstanten  $k$  in MFU-4 als die leichteren H<sub>2</sub>-Moleküle. Die  $k$ -Werte sind aus exponentiellen Anpassungsfunktionen an die Messkurven extrahiert. Wird das Kristallgitter auf Temperaturen  $T_S$  von unter 100 K abgekühlt, nähern sich die kinetischen Durchmesser der Porenaperturen sukzessive an die der Testgas-Moleküle an. Bei sehr tiefen Temperaturen und kleinen Porenaperturen des MOFs ist die Potentialbarriere (vgl. Abbildung 7.1 (b), Region 2) für einen „Tunneleffekt“ (vgl. Abbildung 7.2) der leichteren H<sub>2</sub>-Moleküle größer als für D<sub>2</sub>-Moleküle. Das heißt, bei tiefen Temperaturen wird die Diffusion der Teilchen in den MOFs nicht weiter nach der klassischen Thermodynamik und Kinetik sondern durch die Quantenmechanik beschrieben. Ausgehend von der Schrödinger-Gleichung wird auch der Aufenthalt eines Teilchens quantenmechanisch betrachtet.

Die Temperatur, ab der Deuterium schneller als Wasserstoff in den Porenaperturen von MFU-4 diffundiert, wird aus den Geschwindigkeitsvektoren  $k$  (Zerfallskonstante mit  $k = 1/t$  und  $t < 1$ ) der exponentiellen Anpassungsfunktionen an die Adsorptionskennlinien experimentell bestimmt. Für MFU-4 liegt die kritische Temperatur  $T_c$  bei 61,4 K ab der D<sub>2</sub> für noch tiefere Temperaturen schneller als H<sub>2</sub> adsorbiert. Diese kritische Temperatur markiert den Schnittpunkt der bei-

den exponentiellen Anpassungskurven an den Temperaturverlauf der  $k$ -Vektoren von H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> im Diagramm aus Abbildung 7.5 (a). Das Diagramm zeigt eine nahezu identische Adsorption für Wasserstoff und Deuterium bei Raumtemperatur. Für Temperaturen  $T_S$  zwischen 61,4 K und 300 K adsorbieren nach den Gesetzen der klassischen Physik die leichteren H<sub>2</sub>-Moleküle schneller als schwereren D<sub>2</sub>-Moleküle. Mit Annäherung an die kritische Temperatur  $T_c$  kehrt sich das Diffusionsverhalten durch die quantenmechanische Betrachtung molekularer Teilchen um. Für Temperaturen  $T_S < T_c$  adsorbiert D<sub>2</sub> mit doppelter Masse und geringerer Nullpunkt-Energie nun schneller als H<sub>2</sub> in dem MOF.

Für den gesamten Temperaturbereich  $T_S$  von 27 bis 300 K ist eine Bestimmung der Aktivierungsenergie  $E_A$  durch einen Arrhenius-Ansatz mit linearer Anpassung an die Daten von  $\ln(k)$  als Funktion von  $1/T$  nicht möglich. Diese Annäherung gilt nur für bestimmte und begrenzte Temperaturbereiche, was das Diagramm in Abbildung 7.5 (b) verdeutlicht. Werden die jeweils ersten sechs Messpunkte (linker Bereich) von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> bei höherer Temperatur quantitativ miteinander verglichen, zeigt ein Vergleich der linearen Steigungen eine höhere Aktivierungsenergie für D<sub>2</sub> als für H<sub>2</sub>. Dasselbe gilt für die weiteren Messpunkte, welche bis zur kritischen Temperatur linear angenähert werden können ( $T_S = 61,4 \dots 300$  K;  $E_{A_{D_2}} > E_{A_{H_2}}$ ). Für Temperaturen unterhalb der kritischen Temperatur (rechter Bereich) lassen lineare Anpassungen der Messdaten mit fla-

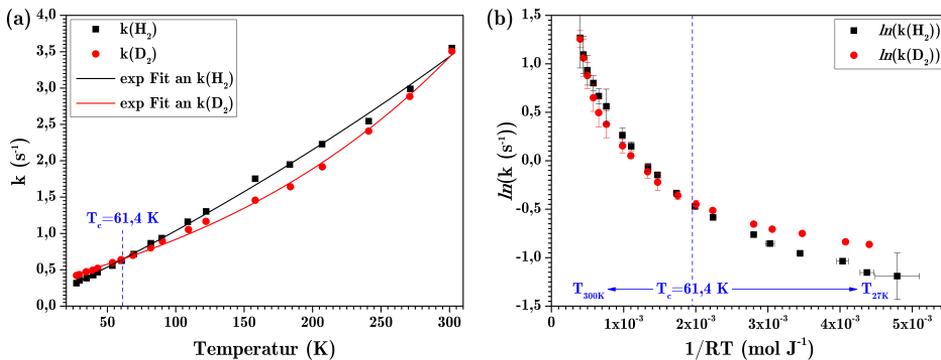


Abbildung 7.5.: (a) Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten  $k$  (ermittelt aus den exponentiellen Anpassungsfunktionen der Messkurven aus Abbildung 7.3 und 7.4). Durch exponentielles Interpolieren der jeweiligen diskreten  $k$ -Werte folgt aus dem Schnittpunkt der beiden Funktionen die kritische Temperatur  $T_c = 61,4$  K, bei der die H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Moleküle gleichermaßen in MFU-4 adsorbieren; (b) natürlicher Logarithmus von  $k$  in Funktion von  $1/RT$  zur Ermittlung der Aktivierungsenergien  $E_A$  von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> in MFU-4. Ein Arrhenius-Ansatz zur Bestimmung von  $E_A$  ist nur für kleine unabhängige Temperaturbereiche mit linearem Verhalten für  $\ln(k)$  erlaubt.

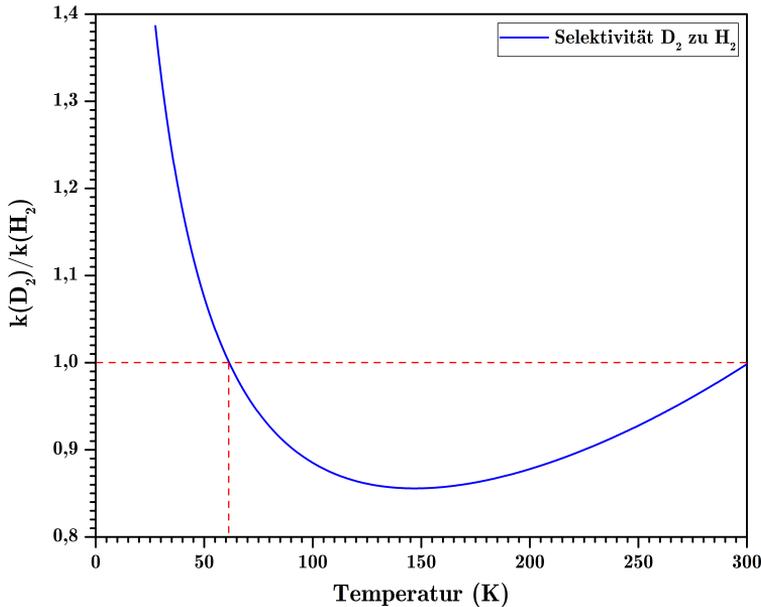


Abbildung 7.6.: Selektivität von MFU-4 auf die Adsorption von Deuterium im Verhältnis zu Wasserstoff als Funktion der Temperatur; berechnet durch Dividieren der exponentiellen Funktionen an die Geschwindigkeitskonstanten aus Abbildung 7.5 (a).

cherer Steigung eine geringere Aktivierungsenergie für D<sub>2</sub> als für H<sub>2</sub> erkennen. Dies bestätigt eine schnellere Adsorption von D<sub>2</sub>-Molekülen in MFU-4 für diesen Temperaturbereich ( $T_S = 27 \dots 61,4 \text{ K}$ ;  $E_{\text{AD}_2} < E_{\text{AH}_2}$ ).

Das Hauptmerkmal beim Quanten-Sieben bezieht sich auf dessen effektive Selektivität zur Sorption von Isotopen. Zur Bestimmung der Selektivität von MFU-4 auf Deuterium, verglichen mit Wasserstoff, werden die beiden exponentiellen Funktionen  $k(\text{D}_2)$  und  $k(\text{H}_2)$  aus Abbildung 7.5 (a) ins Verhältnis gesetzt. Abbildung 7.6 dokumentiert die berechnete Selektivität von MFU-4 auf Deuterium mit der Division aus  $k(\text{D}_2)/k(\text{H}_2)$ . Dieses System zur Isotopentrennung erreicht die höchste Selektivität  $S_{\text{D}_2}$  mit 1,39 für Deuterium bei einer Temperatur  $T_S$  von 27,5 K. Durch exponentielles Extrapolieren der Funktion ab  $T_c$  für tiefere Temperaturen ist bei einer Temperatur  $T_S$  von 23,6 K (knapp oberhalb der Siedetemperatur 23,57 K von D<sub>2</sub> [131]) die maximale Selektivität  $S_{\text{D}_2}$  mit einem Faktor von 1,49 für Deuterium zu erwarten. Bei einer Temperatur  $T_S$  von 146,9 K sind die MFU-4-Kristalle mit  $S_{\text{H}_2} = 1,17$  maximal selektiv auf Wasserstoff. MFU-4 ist mit  $S_{\text{H}_2} = S_{\text{D}_2} = 1$  nicht selektiv auf eines der beiden Isotope bei Raumtemperatur mit  $T_S = 300 \text{ K}$  sowie bei der kritischen Temperatur von  $T_c = 61,4 \text{ K}$ . Hierbei adsorbieren die H<sub>2</sub>- bzw. D<sub>2</sub>-Moleküle mit denselben Geschwindigkeiten im Kristallgitter von MFU-4.

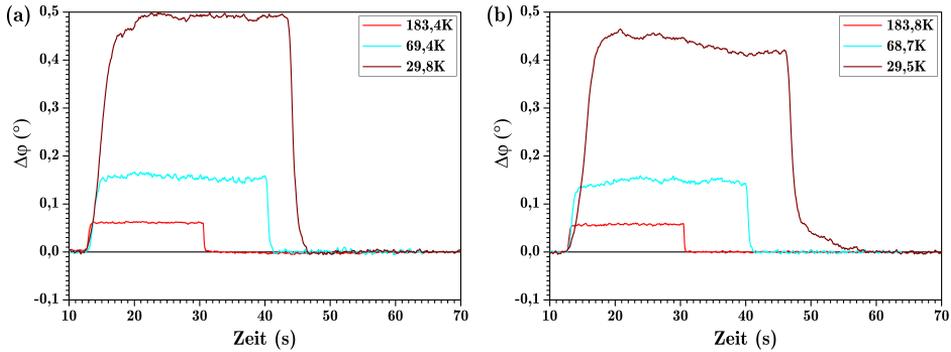


Abbildung 7.7.: Detektierte Phasenverschiebung in Funktion der Zeit auf das Adsorptions- und Desorptionsverhalten von H<sub>2</sub>- (a) und D<sub>2</sub>- (b) Gaspulsen in MFU-4 unter Ne-Trägergas mit unterschiedlichem Sorptionsverhalten bei variierenden Temperaturen.

Die Testgas-Pulse in Abbildung 7.7 von Wasserstoff (a) und Deuterium (b) zeigen deren kinetische Adsorption in MFU-4 bei drei Temperaturen. Diese verdeutlichen, dass MFU-4 oberhalb und unterhalb der kritischen Temperatur unterschiedlich selektiv auf die Wasserstoffisotope reagiert. Die Kennlinien in den Diagrammen veranschaulichen die höheren Adsorptionsgeschwindigkeitskonstanten (H<sub>2</sub> zu D<sub>2</sub>) für Wasserstoff bei einer Temperatur von  $T_S = 183$  K und Deuterium bei  $T_S = 29$  K. Weiterhin ist je einen Testgas-Puls nahe der kritischen Temperatur bei  $T_S = 69$  K mit ähnlichem Adsorptionsverhalten von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> gezeigt. Die langsamere Desorption von Deuterium bei tiefen Temperaturen ( $T_S = 29$  K) lässt mit einer höheren Bindungsenergie für D<sub>2</sub> selbst in MFU-4 erste Rückschlüsse auf den folgenden Abschnitt 7.3 ziehen, indessen Bindungsenergien zur Isotopen-trennung (Chemisorption) in einem modifizierten Kristallgitter untersucht werden. Für MFU-4-Kristalle ist jedoch das unterschiedliche Desorbieren der Isotope zueinander über den gesamten Temperaturbereich zu schwach ausgeprägt, wodurch sich dieser Kristalltyp lediglich zum Quanten-Sieben mit der kinetischen Durchmesser von der Porenapertura und den Isotopen sowie deren Massen eignet (Physisorption). Dies wird mit den Adsorptionskennlinien der Isotope analysiert.

### 7.3. H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Separation mit temperaturabhängigen Bindungsenergien

Durch das hohe Massenverhältnis der Wasserstoffisotope weisen Protium und Deuterium sehr unterschiedliche Nullpunkt-Energien auf, was zu unterschiedlichen Adsorptionseenthalpien  $\Delta H$  bei deren Adsorption in porösen Materialien führt. Ungesättigte Metallstellen im Metall-Organischen Gerüst, führen zu einem noch größeren Unterschied in der Adsorptionseenthalpie. Mit unterschiedlichen Bindungsenergien von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> in einem solchen Material erreicht dieses Verfahren eine große Selektivität auch bei Temperaturen oberhalb von flüssigem Stickstoff. Das von D. Denysenko et al. synthetisierte Gerüst Cu(I)-MFU-4l [63], welches mit derselben Struktur aus der bereits benannten MFU-4l-Kristallstruktur entwickelt ist, besitzt starke ungesättigte Cu(I)-Zentren. In diesem Abschnitt wird Cu(I)-MFU-4l verwendet, um Wasserstoffisotope mit den zuvor beschriebenen Eigenschaften zu trennen. Hierfür ist die reversible und starke Adsorption von verschiedenen Gasen an den Cu(I)-Zentren bereits durch Messungen der Adsorptionswärmen nachgewiesen [133].

Das eigentliche Quanten-Sieben in MFU-4 aus Abschnitt 7.2 erfolgt wie bereits erläutert in Region 3 der Abbildung 7.1. Da die Porenaperturen von Cu(I)-MFU-4l jedoch mehr als 3-mal so groß sind als bei MFU-4, ist die Potentialtopftiefe  $\varepsilon$  für dieses System deutlich geringer (rechts von Region 3). In diesem Bereich konvergiert  $\varepsilon(d)$  gegen das konstante Niveau der flachen Porenoberflächen  $\varepsilon_{fs}$ . Demnach ist die Querbewegung von Teilchen im Porenkanal hier nicht länger eingeschränkt und die Zustände sind nicht quantisiert. In dem Porenkanal dieses MOFs können sich nun mehrere Wasserstoffisotope gleichzeitig aufhalten. Somit erfolgt die Isotopentrennung in Cu(I)-MFU-4l nicht wie in MFU-4 durch quantisierte Energieniveaus im Porenkanal sondern durch eine schwache Chemisorption an den ungesättigten Cu(I)-Zentren im Gerüst. Die Bindungsenergien der Chemisorption sind umso stärker, je geringer die Nullpunkt-Energien der adsorbierten Wasserstoffisotope sind. Da die Nullpunkt-Energie nach Abschnitt 7.1 umgekehrt proportional zur Molekülmasse ist ( $E_0(\text{D}_2) < E_0(\text{H}_2)$ ), wechselwirkt das schwerere Isotop Deuterium stärker mit dem MOF als Wasserstoff. Diese unterschiedlichen Bindungsenergien der Wasserstoffisotope sind zudem abhängig von der Temperatur und werden durch kinetische Sorptionsmessungen nachgewiesen. Hierzu werden die vollständigen Desorptionszeiten der Wasserstoffisotope bei verschiedenen Temperaturen getrennt voneinander erfasst.

Um die Cu(I)-MFU-4l-Kristalle mit SAW-Sensoren auf die H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>-Trennung zu charakterisieren, werden diese unter speziellen Synthese-Bedingungen direkt auf einen Chip gewachsen. Mit bereits bekannten Konzentrationen (12 ml DMF, 0,6 ml 1M ZnCl<sub>2</sub>, 12 mg H<sub>2</sub>-BTDD) zur MFU-4l-Synthese werden diese zunächst auf einer Verzögerungsleitung des Chips wie in Abbildung 5.2 gewachsen. Hierfür wird zunächst wieder Linker H<sub>2</sub>-BTDD in DMF bei 140 °C gelöst. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wachsen MFU-4l-Kristalle unter Zugabe von Zinkchlorid durch eine Schattenmaske auf dem aktiven Bereich des Chips bei 120 °C. Bereits nach 35 min sind sämtliche MOFs in dieser Lösung ausgefallen. Folglich wird die Synthese nach weiteren 5 min in reinem DMF abgebrochen. Daraus resultiert eine Schicht aus MFU-4l-Kristallen mit rund 20 % Oberflächenbeschichtung. Das anschließende Spülen in Dimethylacetamid (DMAc) leitet die Phase einer Weiterentwicklung des Kristallgitters zu Cu(I)-MFU-4l mit einem postsynthetischen Metall- und Ligandenaustausch ein. Hierfür erfolgt zunächst der Metallionenaustausch mit einer CuCl<sub>2</sub>-Lösung (0,2 mol l<sup>-1</sup>) in 2 ml DMAc. Hier nehmen die Kupfer-Ionen den Platz der zuvor tetraedrisch gebundenen Zink-Ionen im Kristallgitter (jeweils vier Zn<sup>t</sup> pro Metallzentrum) ein. Dabei bleiben die stark oktaedrisch gebundenen Zink-Ionen im Kristall (jeweils ein Zn<sup>o</sup> pro Metallzentrum) bestehen. Nach 19 Stunden bei 60 °C ist der Austausch abgeschlossen und eine erneute Reinigung des Chips in reinem DMAc und Methanol (MeOH) entfernt Rückstände dieser Reaktion. Ein abschließender Prozessschritt mit Lithiumformiat-Lösung (0,2 mol l<sup>-1</sup> HCOOLi) in 2 ml MeOH sorgt für den Ligandenaustausch. In dieser Reaktion werden die bestehenden Cl<sup>-</sup>-Liganden durch die Formiaten HCOO<sup>-</sup> ersetzt. Bei der heterolytischen Bindungsspaltung von HCOOLi in HCOO<sup>-</sup> und Li<sup>+</sup> in Lösung reagiert das Li-Kation simultan mit dem Cl-Anion zu Lithiumchlorid (LiCl). Diese Reaktion läuft bei Raumtemperatur (20 °C) innerhalb von 30 min ab. Schließlich wird der Chip mit den darauf gewachsenen Cu(I)-MFU-4l-Kristallen erneut in MeOH von Reaktionsrückständen gereinigt. Beim Aktivieren der Cu(I)-MFU-4l-Kristalle werden die thermisch instabilen Bindungen der HCOO<sup>-</sup>-Liganden von den Cu<sup>2+</sup>-Ionen des Kristallgitters durch Wärmezufuhr bei T<sub>a</sub> = 180 °C innerhalb 60 min abgespalten. Bei dieser homolytischen Bindungsspaltung verbleibt nur ein Elektron der Bindung beim Kupfer, wodurch das Gerüst mit Cu<sup>1+</sup>-Ionen abgeschlossen ist. Der Ligand HCOO<sup>-</sup> wird aus der Gasphase in Form von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> zusammen mit den im Kristallgitter enthaltenen Lösemitteln unter Vakuum entfernt. Die Bindungen der Cl<sup>-</sup>-Liganden können zwar auch thermisch gespalten werden, jedoch verhält sich bei dieser Temperatur auch Cu(I)-MFU-4l thermisch instabil, weshalb der Ligandenaustausch erforderlich ist. Daraus resultieren Liganden-freie positive Cu<sup>1+</sup>-Metallzentren, an welche die Wasserstoffisotope zur D<sub>2</sub>-Sorptions reversibel binden können.

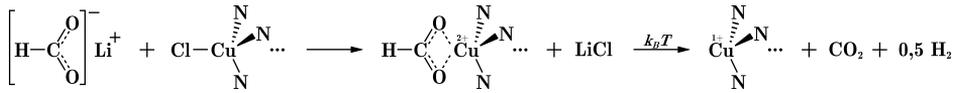


Abbildung 7.8.: Postsynthetische Ligandenaustauschreaktion von Chloridionen zu Formationen und HCOO<sup>-</sup>-Ligandenabspaltung in Cu(I)-MFU-4l.

Um die Austauschreaktionen nachzuweisen, wird das Verhältnis der Metallionen sowie das der Liganden in den Kristallen mit einer energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) überprüft. Ausgehend von MFU-4l [Zn<sub>5</sub>Cl<sub>4</sub>(BTDD)<sub>3</sub>] soll in Cu(I)-MFU-4l [Zn<sub>5-x</sub>Cu<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>(BTDD)<sub>3</sub>] ein Verhältnis Zink zu Kupfer von annähernd 1:1 erreicht werden. Durch das Verhältnis der oktaedrisch (Zn<sup>o</sup>) zu tetraedrisch (Zn<sup>t</sup>) angeordneten Zn-Ionen von 1:4 in MFU-4l [Zn<sub>1</sub><sup>t</sup>Zn<sub>4</sub><sup>o</sup>Cl<sub>4</sub>(BTDD)<sub>3</sub>], ist nach dem Austausch der tetraedrischen Zn<sup>2+</sup>- durch die Cu<sup>2+</sup>-Metallionen ein maximales Gleichgewicht der ausgetauschten Cu<sup>2+</sup>-Ionen zu den bestehenden oktaedrischen Zn<sup>2+</sup>-Ionen von 4:1 zu erwarten. Nach einem vollständigen Ligandenaustausch und der temperaturbedingten Aktivierung sollte der Kristall idealerweise auch kein Chlor mehr enthalten. Demnach lautet die Summenformel eines idealen Cu(I)-MFU-4l somit [ZnCu<sub>4</sub>(BTDD)<sub>3</sub>]. Da die Austauschreaktionen jedoch nicht vollständig ablaufen, gilt der Kristall bereits ab einer Zusammensetzung von [Zn<sub>3</sub>Cu<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>(BTDD)<sub>3</sub>] als entwickelte Gitterstruktur zu Cu(I)-MFU-4l. Eine EDX-Analyse der auf dem SAW-Chip gewachsenen Cu(I)-MFU-4l-Kristalle zeigt mit der Häufigkeitsverteilung in Abbildung 7.9 die prozentuale Zusammensetzung der Elemente in den Kristallen sowie dessen Untergrund (LiNbO<sub>3</sub>-Substrat). Da die Metallzentren fünf Atome enthalten, sind zur Analyse des

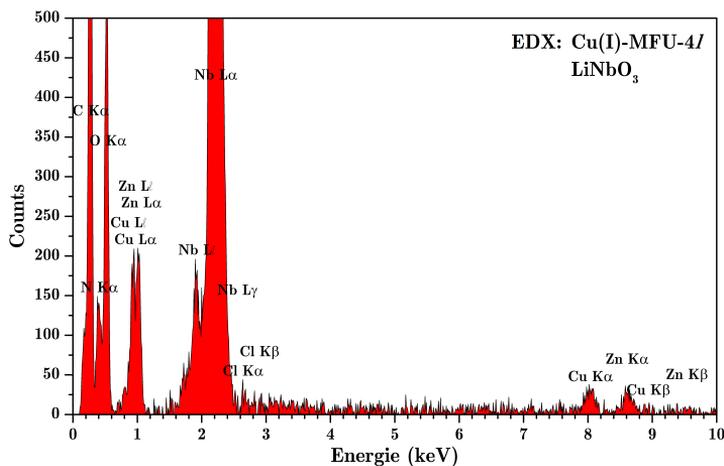


Abbildung 7.9.: Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) Analyse von Cu(I)-MFU-4l-Kristallen gewachsen auf LiNbO<sub>3</sub>-Substrat mit den Peaks der entsprechenden Elemente.

Tabelle 7.1.: Elementare Zusammensetzung von Cu(I)-MFU-4l und dem LiNbO<sub>3</sub>-Substrat in prozentualen Anteilen durch eine EDX-Analyse.

| Element    | C     | O     | N     | Nb    | Zn    | Cu    | Cl    |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Anteil (%) | 34,94 | 25,61 | 25,39 | 12,94 | 0,54  | 0,52  | 0,07  |
| Anteil (%) | –     | –     | –     | –     | 45,52 | 43,80 | 10,67 |

Zn/Cu-Verhältnisses die Werte aus Tabelle 7.1 auf fünf zu normieren. Im Detail bedeutet dies, dass die Summe aus den Metallanteilen (Zn und Cu) auf fünf normiert wird. Daraus ergeben sich die abhängigen Variablen  $x$  und  $y$  für die Zusammensetzung der Cu(I)-MFU-4l-Kristalle zu  $x = 5 \cdot \text{Cu}\% / (\text{Zn}\% + \text{Cu}\%)$  sowie  $y = 5 \cdot \text{Cl}\% / (\text{Zn}\% + \text{Cu}\%)$ . Der prozentuale Anteil aus der zweiten Zeile in Tabelle 7.1 bezieht sich lediglich auf die zur Analyse wesentlichen Elemente und wird zur Berechnung der Metallanteile sowie noch vorhandenen Cl<sup>-</sup>-Liganden an den verbleibenden Zn<sup>t</sup>-Zentren berücksichtigt. Mit der Zusammensetzung für Cu(I)-MFU-4l von [Zn<sub>2,55</sub>Cu<sub>2,45</sub>Cl<sub>0,60</sub>(BTDD)<sub>3</sub>] bestätigt diese Methode den erfolgreichen postsynthetischen Metall- und Ligandenaustausch in MFU-4l.

Die experimentelle Charakterisierung gleicht dem Schema aus Abschnitt 7.2. Im Gegensatz zur Kinetik der Adsorption beim Quanten-Sieben in MFU-4 wird die Chemisorption in Cu(I)-MFU-4l mit der totalen Desorptionszeit  $t_{\text{des}}$  detektiert, nachdem sämtliche Testgasmoleküle im Kristallgitter durch das Trägergas Ne ersetzt sind. Die Diffusion der Gasmoleküle ist hinsichtlich der größeren Poren-aperturen in diesem MOF sehr schnell. Folglich stellt die temperaturabhängige langsame Desorptionszeit einen direkten Vergleich der Bindungsenergien von H<sub>2</sub> zu D<sub>2</sub> dar. Dabei binden die schwereren Isotope mit geringerer Nullpunkt-Energie stärker an die ungesättigten Cu(I)-Zentren in dem Metall-Organischen Gerüst. Aus dem Vergleich der Desorptionszeiten  $t_{\text{des}}(\text{D}_2)/t_{\text{des}}(\text{H}_2)$  lässt sich schließlich die Selektivität  $S_{\text{D}_2|\text{H}_2}(T)$  für verschiedene Temperaturen ableiten.

Die Resonanzfrequenz der akustischen Oberflächenwellen ändert sich aufgrund der temperaturabhängigen Schallgeschwindigkeit im LiNbO<sub>3</sub>-Substrat während dieser Messreihe von 165,5 auf 167,8 MHz (311 bis 84 K). Infolgedessen muss auch der Phasenschieber (vgl. Abbildung 2.13) auf die maximale Empfindlichkeit bei  $\varphi = 90^\circ$  (Null-Durchgang) Ausgangslage vor jeder Messung nachjustiert werden. Diese Maßnahme gewährleistet eine einheitliche Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  bezüglich der Massenänderung  $\Delta m$  für den gesamten Temperaturbereich.

Die gesamte Desorption der in Abbildung 7.10 dargestellten Messkurven ist mit exponentiellen Anpassungsfunktionen nicht zu beschreiben. Die exponentielle Anpassung bezieht sich lediglich auf den Anteil der nicht gebundenen Testgas-

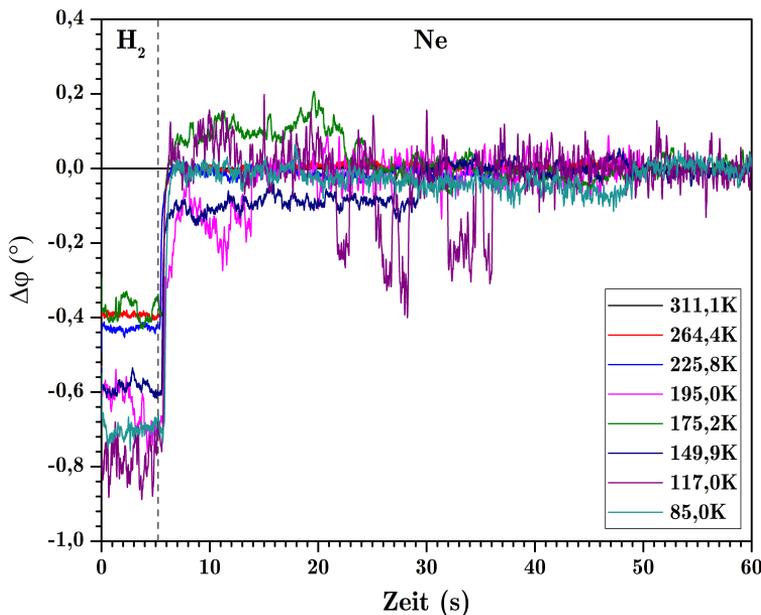


Abbildung 7.10.: Desorption von H<sub>2</sub>-Molekülen aus Cu(I)-MFU-4l in einem Temperaturbereich  $T_S$  von 85,0 bis 311,1 K. Darstellung von jeweils einem H<sub>2</sub>-Testgaspuls in einer Ne-Trägergas-Strömung pro Temperaturstufe als detektierte Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  in Funktion der Zeit.

Moleküle, welche im ersten Abschnitt der Desorption sehr schnell aus dem Kristall diffundieren. Dabei nehmen die exponentiellen Zerfallszeiten  $t_{1/2}$  mit sinkenden Temperaturen  $T_S$  ab, wodurch mit dem langsameren Desorbieren die Aktivierungsenergie zunimmt. Das freie Volumen des aus den Poren desorbierten Wasserstoffs wird im Austausch von dem Trägergas Neon eingenommen. Der anschließende zweite Abschnitt veranschaulicht das langsame Desorbieren der an die Cu(I)-Zentren gebundenen Wasserstoff-Moleküle aus dem Kristall. Die vollständige Desorption der H<sub>2</sub>-Moleküle ist nach der jeweiligen Zeit  $t_{des}$  beim erneuten Gleichgewichtszustand  $\Delta\varphi = 0^\circ$  abgeschlossen. Die negative Phasenverschiebung ist, wie bereits in Kapitel 5.8 explizit formuliert, durch den Massenunterschied von schweren Ne-Trägergas-Molekülen zu leichten Testgas-Molekülen wie H<sub>2</sub> bzw. später D<sub>2</sub> verursacht. Mit sinkender Temperatur  $T_S$  und somit geringeren Gitterschwingungen sowie stärkeren Bindungsenergien erhöht sich auch die absolute Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  auf die Testgase in Cu(I)-MFU-4l.

Das Diagramm 7.11 veranschaulicht die deutlich längeren Desorptionszeiten  $t_{des}$  von Deuterium aus Cu(I)-MFU-4l verglichen mit Wasserstoff in Diagramm 7.10. Für direkt vergleichbare Daten sind die jeweiligen Messkurven für Wasserstoff und Deuterium im identischen Temperaturbereich bei den jeweils annähernd

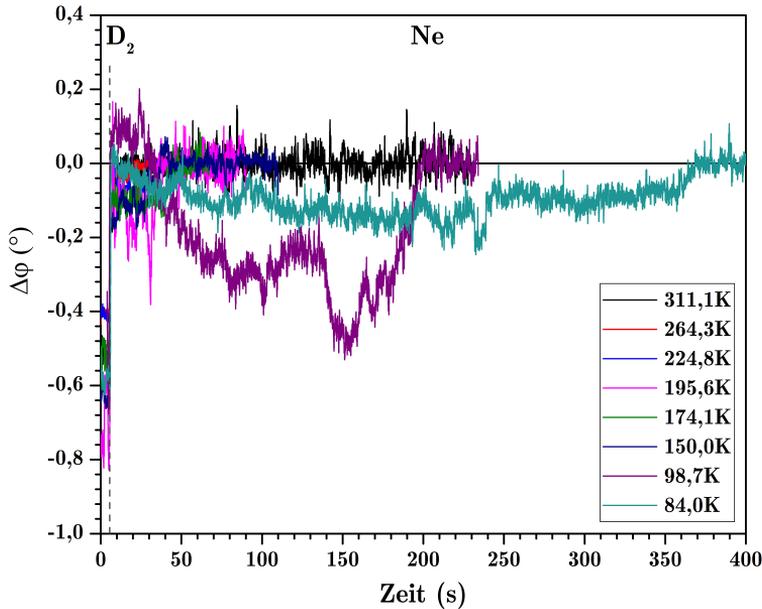


Abbildung 7.11.: Desorption von D<sub>2</sub>-Molekülen aus Cu(I)-MFU-4l in einem Temperaturbereich  $T_S$  von 84,0 bis 311,1 K. Darstellung von jeweils einem D<sub>2</sub>-Testgaspuls in einer Ne-Trägergas-Strömung pro Temperaturstufe als detektierte Phasenverschiebung  $\Delta\varphi$  in Funktion der Zeit.

übereinstimmenden Messtemperaturen  $T_S$  detektiert. Die Desorptionskennlinien aus den Abbildungen 7.10 und 7.11 zeigen, dass Deuterium bei tieferen Temperaturen wesentlich länger als Wasserstoff in dem Kristall bindet.

Die ermittelten Desorptionszeiten aus den Messkurven für Wasserstoff und Deuterium sind in Abbildung 7.12 (a) veranschaulicht. Hier sind exponentiell interpolierte Zerfallsfunktionen dritten Grades an die Werte für  $t_{\text{des}}$  von H<sub>2</sub> sowie D<sub>2</sub> angepasst. Eine annähernd linear verzögerte Desorption ist beim Abkühlen des Systems von Raumtemperatur bis zu 180 K für beide Testgase zu beobachten. Für Temperaturen  $T_S$  unter 150 K zeigen die Exponentialfunktionen für Wasserstoff und Deuterium eine wesentlich unterschiedliche Steigung. Das Verhältnis dieser beiden Funktionen ( $t_{\text{des}}(\text{D}_2)/t_{\text{des}}(\text{H}_2)$ ) zeigt die Kennlinie in Abbildung 7.12 (b) für die temperaturabhängige Selektivität von Cu(I)-MFU-4l auf Deuterium. Da die ermittelte Kennlinie im gesamten Temperaturbereich größer ist als Eins, selektiert dieses System ausschließlich Deuterium mit einer höheren Bindungsenergie aus den untersuchten Wasserstoffisotopen. Mit der schwachen, reversiblen Bindung von Wasserstoffisotopen an den Cu(I)-Zentren wird hier eine Selektivität  $S_{\text{D}_2|\text{H}_2}$  von bis zu 7,50 bei  $T_S = 84\text{ K}$  erreicht. Folglich wird das mikroporöse Gerüst Cu(I)-MFU-4l mittels Chemisorption als sehr effizientes „Quanten-Sieb“ für Deuterium verglichen mit Wasserstoff eingestuft.

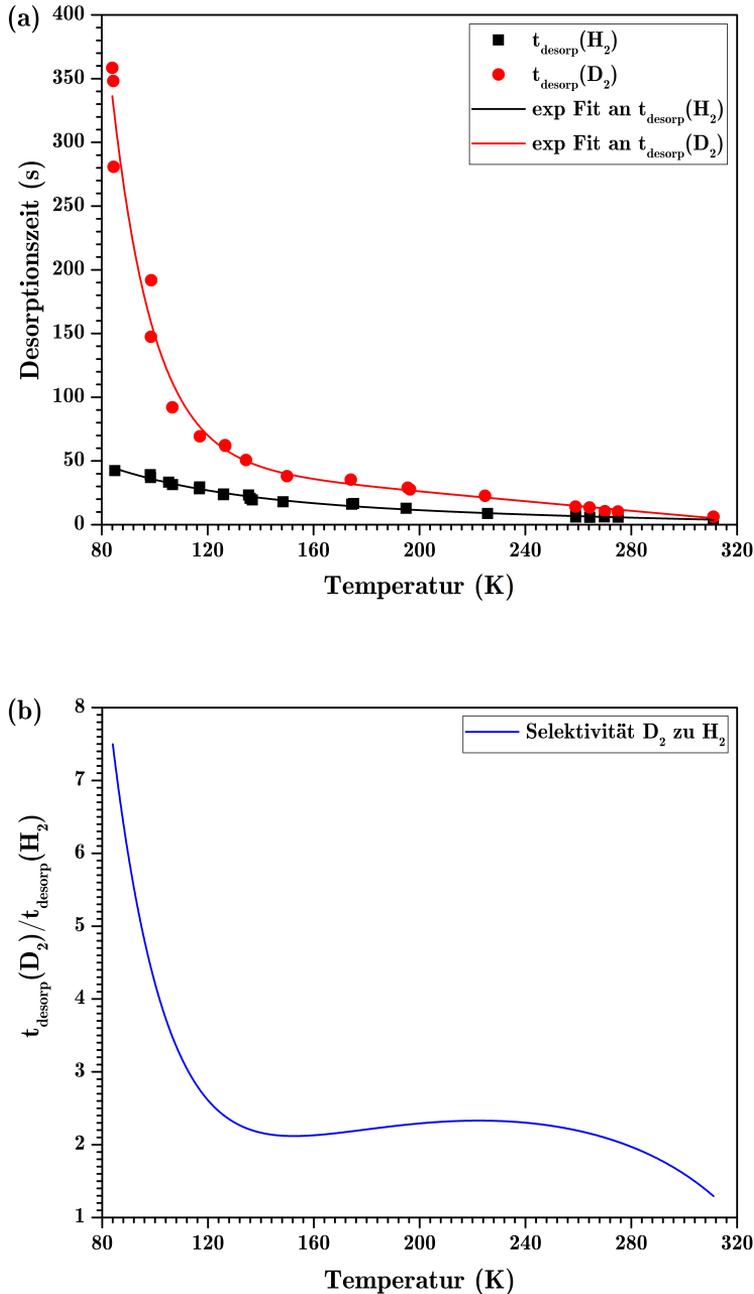


Abbildung 7.12.: (a) Temperaturabhängigkeit der Desorptionszeiten  $t_{\text{des}}$  (ermittelt aus den Messkurven von Abbildung 7.10 und 7.11). Durch exponentielles Interpolieren 3. Grades der jeweiligen diskreten  $t_{\text{des}}$ -Werte und Dividieren dieser beiden exponentiellen Funktionen (D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>) folgt die Selektivität für D<sub>2</sub> in Funktion der Temperatur (b).

In der Arbeit von I. Weinrauch et. al. sind die thermodynamischen Selektivitäten von D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Cu(I)-MFU-4l anhand der Chemisorptionsenthalpien betrachtet [117]. Dabei werden die Selektivitäten aus den Isothermen der Adsorptionsenthalpien bestimmt. Infolge des niedrigen Druckbereichs beschränkt sich diese Methode auf die Chemisorption bei der die Physisorption vernachlässigt wird. Die hier von D. Denysenko berechneten temperaturabhängigen Selektivitäten (vgl. Abbildung 7.13) sind vergleichbar mit den zuvor experimentell bestimmten Selektivitäten durch die Desorptionszeiten von D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in Cu(I)-MFU-4l auf SAW-Sensoren, welche die Chemisorption und Physisorption berücksichtigen. Um die Selektivität für D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> zu berechnen, ist die jeweilige Enthalpie  $\Delta H$  und Entropie  $\Delta S$  der Chemisorption durch die angepassten temperaturabhängigen ( $T$ ) Gleichgewichtskonstanten  $K$  an die van't Hoff-Gleichung 7.11 gegeben.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (7.11)$$

In diesem Ausdruck bezeichnet  $R$  die universelle Gaskonstante. Mit den Gleichgewichtskonstanten  $K$ , welche durch die Langmuir-Gleichung beschrieben sind [117], wird der Chemisorptionsprozess der Wasserstoffisotope an die Cu(I)-Zentren mit  $\text{Cu(I)} + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{Cu(I)} - \text{H}_2$  bzw.  $\text{Cu(I)} + \text{D}_2 \leftrightarrow \text{Cu(I)} - \text{D}_2$  beschrieben. Die thermodynamische Selektivität  $S_{\text{D}_2|\text{H}_2}$  von D<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub> ist schließlich in Gleichung 7.12 durch das Verhältnis der Gleichgewichtskonstanten ausgedrückt.

$$S_{\text{D}_2|\text{H}_2} = \left(\frac{x_{\text{D}_2}}{y_{\text{D}_2}}\right) \cdot \left(\frac{x_{\text{H}_2}}{y_{\text{H}_2}}\right)^{-1} = \frac{K_{\text{D}_2}}{K_{\text{H}_2}} \quad (7.12)$$

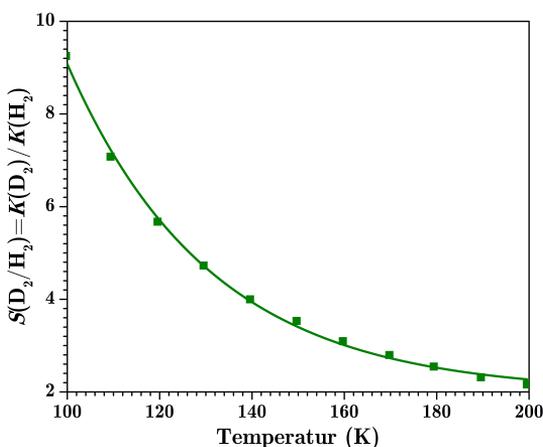


Abbildung 7.13.: Mit Isothermen bestimmte temperaturabhängige Selektivität  $S_{\text{D}_2|\text{H}_2}$  in Cu(I)-MFU-4l [117].

Mit dem Anteil  $x$  in der adsorbierten Phase und  $y$  in der Gasphase ist daraus die D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Selektivität für verschiedene Temperaturen entsprechend berechnet und in Abbildung 7.13 dargestellt. In dem berechneten Temperaturbereich wird die maximale Selektivität  $S_{\text{D}_2|\text{H}_2}$  von 9,2 bei einer Temperatur  $T_{\text{S}}$  von 100 K erreicht. Diese berechnete Kennlinie zeigt ein ähnliches Verhalten wie die experimentell bestimmte Selektivität.

## 8. Ausblick

Diese Arbeit ist im Wesentlichen in drei Themen gegliedert, welche durch Metall-Organische Gerüste miteinander in Verbindung stehen. Hierbei wurden zunächst verschiedene Separationsverfahren für eine hohe Phasenreinheit von MOFs aus einem Phasengemisch untersucht, um MOFs in der selektiven SAW-Sensorik anwenden zu können. SAW-Sensoren mit MOFs als sensitive Einheit haben eine hohe Sensitivität, Selektivität und Stabilität für verschiedene Gase gezeigt. Die temperaturabhängige Sorptionskinetik solcher Sensoren wurde schließlich zur Separation von Gasisotopen durch Quanten-Sieben weiterentwickelt. Für diese Experimente wurden jeweils spezielle Sensoren und Messapparaturen konstruiert.

Die im Rahmen dieser Arbeit erstmals untersuchten Separationsmethoden von MOFs in SAW- und FACS-gesteuerten Mikrokanälen eröffnen ein vielversprechendes neues Anwendungsgebiet, insbesondere im Bereich der Pharmaindustrie. Hier können MOFs als Container zur Trennung bestimmter Medikamente oder zur markerfreien Detektion von biologischen Molekülen genutzt werden. Besonders bei chemischen Synthesen solcher sogenannten racemischen Systeme entstehen meist beide Enantiomere im gleichen Verhältnis. Die hierfür neuartig entwickelte Apparatur zur Separation chiraler Systeme in Mikrokanälen steht maßgeblich für eine Vereinfachung der bisher angewandten Trennungsvorgänge. Um diesen Sortierer für kommerzielle Anwendungen zugänglich zu machen, ist dessen Weiterentwicklung mit der Miniaturisierung auf Chip-Ebene und den vollautomatisierten Sortierfolgen von großem Interesse.

Nachdem bei einigen phasenreinen Feststoffsynthesen von MOFs auch Phasengemische entstehen können, wurden diese in Mikroströmungen für sensorische Anwendungen phasenrein sortiert. Mit phasenreinen MOF-Kristallen lassen sich SAW-Sensoren auf bestimmte Gase selektiv einstellen. Da die Physisorption jedoch ein eher nichtselektives Verfahren kennzeichnet, ist die Analyse einer genauen Zusammensetzung von Gasmischungen aus nichtreaktiven Molekülen mit nur einem MOF-Typ auf SAW-Sensoren schwer nachweisbar. Ein zukunftsorientiertes

Modell hinsichtlich dieser Fragestellung äußert sich durch die Optimierung der Multipixel-Sensoren mit möglichst vielen unterschiedlichen MOFs zur Analyse von Gasgemischen. Dazu müssen die MOF-Pixel in der Matrix geringer dimensioniert und zu deren exakten Positionierung auf dem sensitiven Chipbereich mit einem automatisierten Spotter aus den entsprechenden MOF-Lösungen pipetiert werden. Ferner könnten flüssigkeitsstabile, selektive MOFs auch für schnelle Blut-Analysen interessant werden, indessen die Matrix beispielsweise auf Stickstoffmonoxid (NO) abgestimmt wird. Für einen noch schnelleren Sensor könnten mit Dipolen funktionalisierte organische Linker der MOFs sorgen. Stimulationen dieser Dipole mit elektrischen Wechselfeldern würden eine Rotation der Linker um die Verbindungsachse zwischen zwei direkt benachbarten Metallzentren entsprechend einem Nanomotor im MOF bewirken. Infolgedessen könnten aus höheren Diffusionsraten der zu adsorbierenden Gasmoleküle in den porösen Materialien noch schnellere Ansprechzeiten der Sensoren resultieren.

Das Funktionsprinzip zur Detektion von Leitfähigkeitsänderungen auf der SAW-Oberfläche durch verschiedene adsorbierte Gasmoleküle in MOFs ist mit speziell entwickelten Sensoren bereits gezeigt. Diese Konstruktion behebt die Problematik des eingestellten Massengleichgewichts von Test- zu Trägergas bei herkömmlichen Sensoren. Dies ist für die Charakterisierung der Aktivierungsenergien von Gasmolekülen in porösen Materialien signifikant, welche anhand der Geschwindigkeitsvektoren aus den Kennlinien von der temperaturabhängigen Ad- und Desorption bestimmt werden. Folglich sollten weitere experimentelle Untersuchungen der kinetischen Gasdiffusion in porösen Materialien an diesen modifizierten Sensoren vorgenommen werden.

Weiterhin könnten die zuvor beschriebenen SAW-Sensoren auch für den mobilen Einsatz optimiert werden. Hinsichtlich einer batteriebetriebenen Sensorik ist jedoch eine Miniaturisierung sämtlicher Komponenten relevant. Dazu sollte eine grundlegende Änderung am Detektionsprinzip des SAW-Sensors selbst vorgenommen werden. Mit nur einem zentralen IDT und jeweils einem äußeren Reflektor, wie bereits von E. J. Staples gezeigt [134], kann ein IDT mit einem gepulsten elektrischen Wechselfeld zwei SAWs in beide Richtungen anregen. Die reflektierten SAWs können wiederum am selben IDT ein erneutes elektrisches Mischsignal erzeugen. Signale sind dabei zwingend erforderlich, um das Einspeisen und Auslesen der Signale am IDT zeitlich voneinander zu separieren. Reflektierende Störsignale der SAWs an den Chipkanten sollten hierfür mit elastischen Schichten aus PDMS oder Ähnlichem gedämpft werden, um dadurch das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich zu verbessern.

Aus der zuvor behandelten temperaturabhängigen Sorptionskinetik zur sensorischen Bestimmung von Aktivierungsenergien in MOFs folgt deren Anwendung als Quanten-Sieb bei Tiefsttemperaturen. Hierbei wird die Querbewegung von Molekülen in den Porenkanälen der MOFs eingeschränkt und somit quantisiert. Dieser Effekt wurde in MFU-4 mit SAW-Sensoren und einem speziell entwickelten Messreaktor nachgewiesen, wobei die Temperaturregelung der Messapparatur nachstehend stabilisiert werden sollte. Diesbezüglich sollte die Heizspule im Messreaktor in Abhängigkeit zum Magnetventil des durchströmenden Kältemittels betrieben werden. Zukünftig soll dazu eine Mikrocontroller-Schaltung die Korrelation der beiden Komponenten zur thermischen PID-Regelung realisieren.

Da das Quanten-Sieben viele wissenschaftlich-technisch hoch interessante Anwendungsmöglichkeiten bietet, sollten diese Experimente fortgeführt werden. Mit dem hier entwickelten Sensor-System lassen sich poröse Materialien schnell und unkompliziert auf deren Eigenschaften zum Quanten-Sieben überprüfen. Aufgrund der hohen Gaspreise von Isotopen und dem Trägergas Neon mit jeweiliger Reinheitsstufe 5.0, wurde mit den finanziellen Mittel dieser Arbeit zunächst nur die Isotopentrennung von Protium und Deuterium in MFU-4 durch Quanten-Sieben bewiesen. Weiterhin wäre eine Trennung von Heliumisotopen mit diesem System sehr interessant.

Für weitere Untersuchung der Chemisorption, welche wie das Quanten-Sieben von Nullpunkt-Energien abhängt, wird jedenfalls das Separieren von Sauerstoffisotopen mit unterschiedlichen Bindungsenergien in Cu(I)-MFU-4l von großem Interesse sein. Hierzu kann das flüssige Kältemittel Helium durch Stickstoff im Kryostat ersetzt werden. Bei diesem Temperaturbereich könnten mehrere Trägergase mit niedrigerem Siedepunkt als dem von Sauerstoff verwendet werden. Jedoch würde sich für einen hohen Kontrast des Massenunterschieds (Test- zu Trägergas) und für geringe Wechselwirkungen mit den ungesättigten Cu(I)-Zentren des MOFs hierfür beispielsweise das nichtreaktive Edelgas Helium anbieten.

# A. Chip Prozessparameter

Alle Sensoren sind auf dasselbe Raster von  $5 \times 9$  mm ( $B \times L$ ) angepasst. Somit eignen sich die Sensoren für den wechselnden Einsatz in den drei Messreaktoren aus Kapitel 4. Das Substrat der Sensoren ist Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) in einem  $128^\circ$ -y-Schnitt des Kristallgitters (Abbildung A.1).

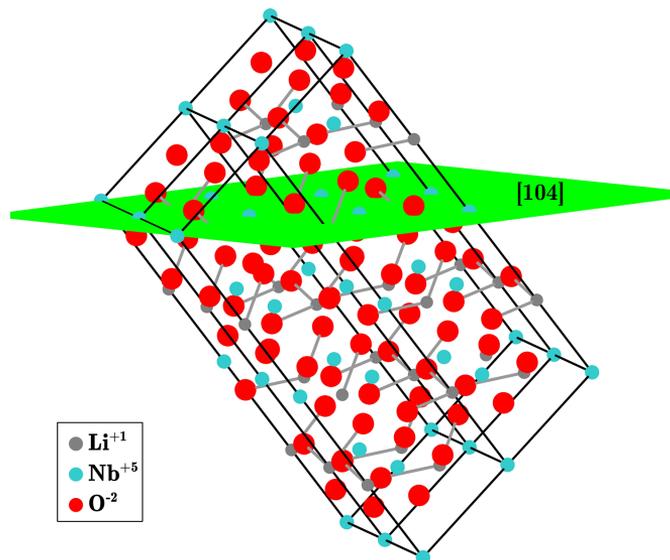


Abbildung A.1.: Schnittfläche des  $\text{LiNbO}_3$ -Kristalls in der  $[104]$ -(hkl)-Ebene (technisch:  $128^\circ$ -y-Schnitt) zur Erzeugung von akustischen Oberflächenwellen (Rayleigh-Wellen).

Die Prozessparameter zur Herstellung von Chips mit entsprechender Spezifikation sind nachfolgenden Tabellen A.1 und A.2 zu entnehmen. Hierbei ist der komplexe Chip mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) beschrieben. Für Chips ohne WLD bleiben die entsprechend weiterreichenden Prozessschritte aus Tabelle A.2 unberücksichtigt. Je nach Anforderung stehen verschiedene lithographische Belichtungsmasken in Abbildung A.2 zur Verfügung. Diese beinhalten die Kontaktflächen für die Kontaktstifte in den Messreaktoren, Zuleitungen, Metallflächen zum Kurzschluss des elektrischen Anteils einer SAW sowie optionale WLDs.

Tabelle A.1.: Prozessparameter zur Herstellung eines Standard-Triple-IDT-Chips aus Aluminium mit zwei Verzögerungsleitungen zur sensitiven Referenzmessung. Eine geringe Schichtdicke von 5 nm Titan als Haftvermittler zwischen dem Substrat und 50 nm Aluminium ist erforderlich, damit die SAW möglichst wenig Masse bewegen muss und die Welle durch den Transducer nicht gedämpft wird.

| Sequenz        | Prozess                 | Parameter  |
|----------------|-------------------------|--|
| Lithographie   |                         |  |
| 1.1            | Chip Reinigung          | Spülen für 10 min im Aceton-Ultraschallbad   |
| 1.2            |                         | Bürsten mit Reinraumpads in Aceton   |
| 1.3            |                         | Spülen mit 2-Propanol  |
| 1.4            |                         | Spülen mit H <sub>2</sub> O  |
| 1.5            |                         | Trocknen mit Stickstoff  |
| 1.6            | S18-13 Photolack [96]   | 5 s bei 500 rpm  |
| 1.7            |                         | 30 s bei 5000 rpm für 1,3 µm Schichtdicke  |
| 1.8            | Lack Ausheizen          | Verkettung in 2 min bei 110 °C   |
| 1.9            | Kontakte Belichten      | 23 s durch Schattenmaske aus Abbildung A.2 am Maskaligner  |
| 1.10           | E351 Entwickeln [97]    | 2 s in E351:H <sub>2</sub> O (1:5)   |
| 1.11           |                         | Spülen in H <sub>2</sub> O für 20 s  |
| 1.12           |                         | Trocknen mit Stickstoff  |
| 1.13           | IDTs Belichten          | 23 s durch Standard-Schattenmaske vom Lehrstuhl EXP1 „Hörner 2“ für Triple IDTs oder „Mille“ für getaperte IDTs der Multipixel-Sensoren am Maskaligner |
| 1.14           | E351 Entwickeln         | 20 s in E351:H <sub>2</sub> O (1:5)  |
| 1.15           |                         | Spülen in H <sub>2</sub> O für 30 s  |
| 1.16           |                         | Trocknen mit Stickstoff  |
| 1.17           | Oberflächen-Aktivierung | 25 s im Sauerstoff-Plasma  |
| Metallisierung |                         |  |
| 2.1            | Haftvermittler          | 10 nm Titan in der ESTHER  |
| 2.2            | Leitmetall              | 50 nm Aluminium in der ESTHER  |
| Lift-Off       |                         |  |
| 3.1            | NMP Lift-Off [98]       | 8 h bei 90 °C  |
| 3.2            |                         | Druckspülung durch Spritzen mit NMP  |
| 3.3            |                         | Spülen für 10 min im Aceton-Ultraschallbad   |
| 3.4            |                         | Spülen mit 2-Propanol  |
| 3.5            |                         | Spülen mit H <sub>2</sub> O  |
| 3.6            |                         | Trocknen mit Stickstoff  |

Tabelle A.2.: Prozessparameter zur Erweiterung eines Standard-Triple-IDT-Chips um einen WLD aus Platin zur Detektion von Änderungen der spezifischen Wärme unterschiedlicher Testgase.

| Sequenz        | Prozess                        | Parameter   |
|----------------|--------------------------------|---|
| Lithographie   |                                |   |
| 1.1            | S18-13 Photolack [96]          | 5 s bei 500 rpm   |
| 1.2            |                                | 30 s bei 5000 rpm   |
| 1.3            | Lack Ausheizen                 | Verkettung in 2 min bei 110 °C  |
| 1.4            | Kontakte Belichten             | 23 s durch Schattenmaske aus Abbildung A.2 am Maskaligner               |
| 1.5            | E351 Entwickeln [97]           | 20 s in E351:H <sub>2</sub> O (1:5)                                     |
| 1.6            |                                | Spülen in H <sub>2</sub> O für 30 s                                     |
| 1.7            |                                | Trocknen mit Stickstoff   |
| 1.8            | Oberflächen-Aktivierung        | 25 s im Sauerstoff-Plasma   |
| Beglasing      |                                |   |
| 2.1            | SiO <sub>x</sub> -Beschichtung | 200 nm Siliziumoxid zur Isolierung der Wärmeleitfähigkeit in der ESTHER |
| Lift-Off       |                                |   |
| 3.1            | NMP Lift-Off [98]              | 2 h bei 90 °C   |
| 3.2            |                                | Spülen für 10 min im 2-Propanol-Ultraschallbad                          |
| 3.3            |                                | Spülen mit H <sub>2</sub> O   |
| 3.4            |                                | Trocknen mit Stickstoff   |
| Lithographie   |                                |   |
| 4.1            | S18-13 Photolack [96]          | 5 s bei 500 rpm   |
| 4.2            |                                | 30 s bei 5000 rpm   |
| 4.3            | Lack Ausheizen                 | Verkettung in 2 min bei 110 °C  |
| 4.4            | Kontakte Belichten             | 23 s durch Schattenmaske aus Abbildung A.2 am Maskaligner               |
| 4.5            | E351 Entwickeln [97]           | 20 s in E351:H <sub>2</sub> O (1:5)                                     |
| 4.6            |                                | Spülen in H <sub>2</sub> O für 30 s                                     |
| 4.7            |                                | Trocknen mit Stickstoff   |
| 4.8            | Oberflächen-Aktivierung        | 25 s im Sauerstoff-Plasma   |
| Metallisierung |                                |   |
| 5.1            | Haftvermittler                 | 10 nm Titan in der ESTHER   |
| 5.2            | Leitmetall                     | 50 nm Platin in der ESTHER  |
| Lift-Off       |                                |   |
| 6.1            | NMP Lift-Off [98]              | 4 h bei 90 °C   |
| 6.2            |                                | Spülen für 10 min im 2-Propanol-Ultraschallbad                          |
| 6.3            |                                | Spülen mit H <sub>2</sub> O   |
| 6.4            |                                | Trocknen mit Stickstoff   |

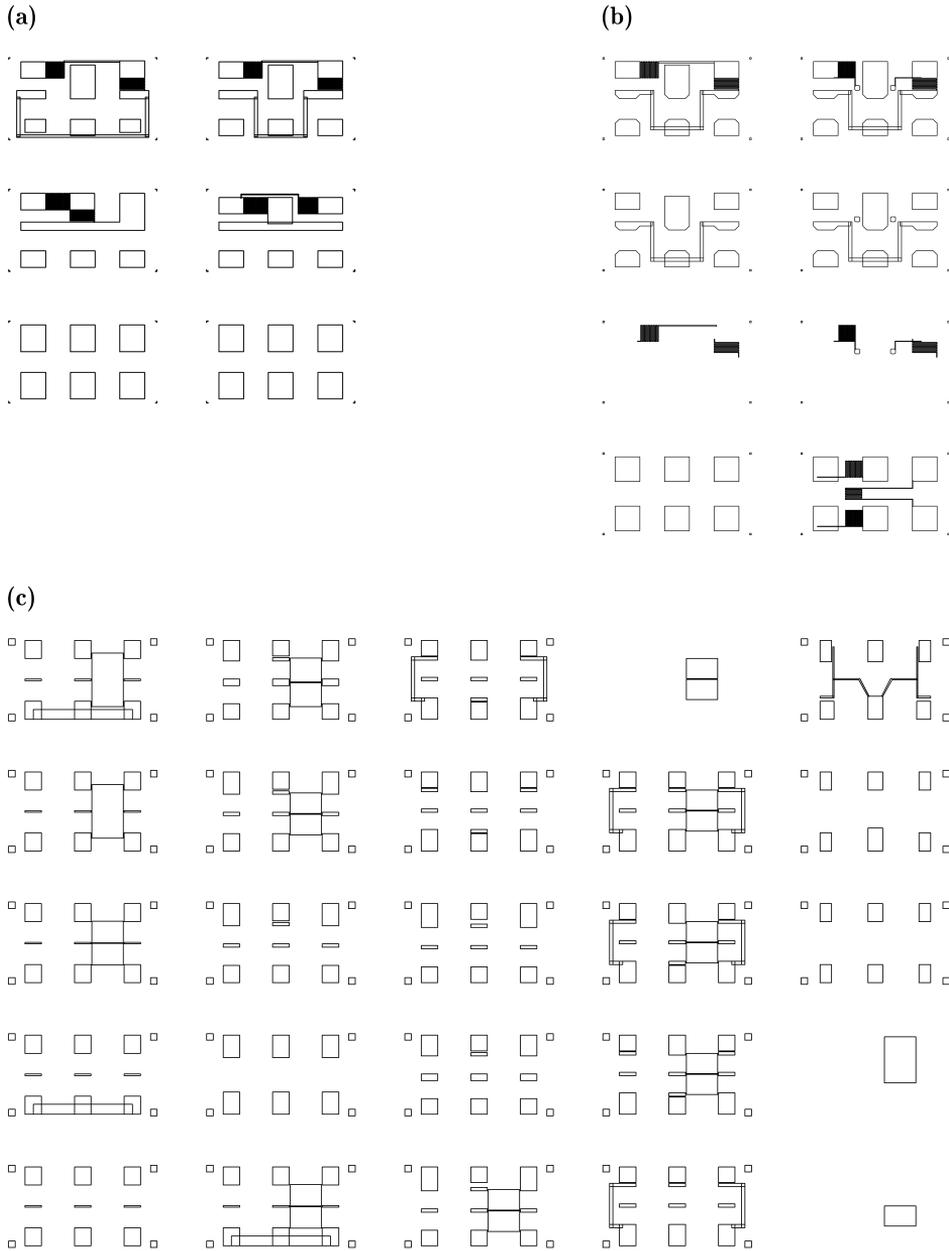


Abbildung A.2.: Lithographie-Masken zur Herstellung der in Kapitel 5 beschriebenen Sensoren. (a) Triple-IDT-Masken mit unterschiedlichen Masse-Zuleitungen und WLD; (b) Triple-IDT-Masken nach den Prozessparametern aus den Tabellen A.1 und A.2 für den Chip der 5. Generation mit separiertem WLD, WLD-Masken zur Bestimmung der Strömungsgeschwindigkeiten im Messreaktor; (c) Double-Triple-IDT-Masken mit Metallflächen zur Leitfähigkeits- und Massendetektion in paralleler und serieller Ausführung, Multipixel-Maske für 7 getaperte IDTs mit on-Chip Zuleitungen.

## B. Sensor Präparation

Die nachfolgenden Tabellen beinhalten die Prozessparameter der Synthesen, anhand derer die entsprechenden MOFs direkt auf den SAW-Sensoren gewachsen sind.

Tabelle B.1.: Prozessparameter zur Synthese von MFU-4 mit Aufwachsen einer Monolage direkt auf  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{SiO}_x$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und verschiedene Plasma-aktivierte Oberflächen.

| Sequenz | Prozess          | Parameter  |
|---------|------------------|--|
| 1.1     | Chip Reinigung   | Spülen für 10 min im Methanol-Ultraschallbad                                   |
| 1.2     | Konzentration    | 4 ml DMF; 0,25 ml 1M $\text{ZnCl}_2$ ; 10 mg $\text{H}_2$ -BBTA                |
| 1.3     | MOF-Synthese     | Chip upside-down (PDMS-Reaktor oder Röhrrchen) in Lösung für 25 min bei 120 °C |
| 1.4     | Synthese-Abbruch | Spülen in reinem DMF bei Raumtemperatur  |
| 1.5     | Chip Reinigung   | Spülen in Methanol   |
| 1.6     |                  | Trocknen an Luft   |
| 1.7     | MOF-Aktivierung  | 8 h bei 280 °C unter Vakuum  |
| 1.8     |                  | 4 h bei 320 °C unter Vakuum  |

Tabelle B.2.: Prozessparameter zur Synthese von Co-MFU-4 mit Aufwachsen einer Monolage auf  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

| Sequenz | Prozess          | Parameter   |
|---------|------------------|---|
| 1.1     | Chip Reinigung   | Spülen für 10 min im Methanol-Ultraschallbad  |
| 1.2     | Konzentration    | 3 ml DMF (wasserfrei); 70 mg $\text{CoCl}_2$ (wasserfrei); 30 mg $\text{LiCl}_2$ ; 60 mg $\text{H}_2$ -BBTA |
| 1.3     | MOF-Synthese     | Chip upside-down (PDMS-Reaktor oder Röhrrchen) in Lösung für 60 h bei 140 °C                                |
| 1.4     | Synthese-Abbruch | Spülen in reinem DMF bei Raumtemperatur   |
| 1.5     | Chip Reinigung   | Spülen in Methanol  |
| 1.6     |                  | Trocknen an Luft  |
| 1.7     | MOF-Aktivierung  | 8 h bei 280 °C unter Vakuum   |
| 1.8     |                  | 4 h bei 320 °C unter Vakuum   |

Tabelle B.3.: Prozessparameter zur Synthese von MFU-4-*l* mit Aufwachsen einer Monolage direkt auf LiNbO<sub>3</sub> und SiO<sub>x</sub>.

| Sequenz | Prozess          | Parameter   |
|---------|------------------|---|
| 1.1     | Chip Reinigung   | Spülen für 10 min im Methanol-Ultraschallbad  |
| 1.2     | Linker Lösung    | 4 mg H <sub>2</sub> -BTDD in 4 ml DMF im Schlenkkolben unter Rühren für 30 min bei 140 °C lösen |
| 1.3     |                  | Abkühlen auf Raumtemperatur   |
| 1.4     | Konzentration    | 4 ml DMF; 0,16 ml 1M ZnCl <sub>2</sub> ; 4 mg H <sub>2</sub> -BTDD                              |
| 1.5     | MOF-Synthese     | Chip upside-down (PDMS-Reaktor oder Röhrchen) in Lösung für 45 min bei 125 °C                   |
| 1.6     | Synthese-Abbruch | Spülen in reinem DMF bei Raumtemperatur   |
| 1.7     | Chip Reinigung   | Spülen in Methanol  |
| 1.8     |                  | Trocknen an Luft  |
| 1.9     | MOF-Aktivierung  | 4 h bei 180 °C unter Vakuum   |

Tabelle B.4.: Prozessparameter zur Synthese von Cu(I)-MFU-4-*l* mit Aufwachsen einer Monolage direkt auf LiNbO<sub>3</sub> und SiO<sub>x</sub>.

| Sequenz | Prozess               | Parameter  |
|---------|-----------------------|--|
| 1.1     | Chip Reinigung        | Spülen für 10 min im Methanol-Ultraschallbad   |
| 1.2     | Linker Lösung         | 4 mg H <sub>2</sub> -BTDD in 4 ml DMF im Schlenkkolben unter Rühren für 30 min bei 140 °C lösen                                  |
| 1.3     |                       | Abkühlen auf Raumtemperatur  |
| 1.4     | Konzentration         | 4 ml DMF; 0,16 ml 1M ZnCl <sub>2</sub> ; 4 mg H <sub>2</sub> -BTDD   |
| 1.5     | MOF-Synthese          | Chip upside-down (PDMS-Reaktor oder Röhrchen) in Lösung für 45 min bei 125 °C  |
| 1.6     | Synthese-Abbruch      | Spülen in reinem DMF bei Raumtemperatur  |
| 1.7     | Chip Reinigung        | Spülen in Dimethylacetamid (DMAc)  |
| 1.8     | Metallionen-Austausch | Lösung: 0,2 mol l <sup>-1</sup> CuCl <sub>2</sub> in 2 ml DMAc<br>19 h bei 60 °C   |
| 1.9     | Chip Reinigung        | Spülen in DMAc   |
| 1.10    |                       | Spülen in Methanol   |
| 1.11    | Liganden-Austausch    | Lösung: 0,2 mol l <sup>-1</sup> HCOOLi in 2 ml MeOH<br>30 min bei 20 °C  |
| 1.12    | Chip Reinigung        | Spülen in Methanol   |
| 1.13    |                       | Trocknen an Luft   |
| 1.14    | EDX                   | Kontrolle der Austauschreaktionen mit einem Verhältnis von mindestens Cu/Zn $\geq \frac{2}{3}$ und Reduzierung der Chlor-Anteile |
| 1.15    | MOF-Aktivierung       | 4 h bei 180 °C unter Vakuum  |

Die Parameter gelten für das Wachstum der MOFs auf den Oberflächen der Substrate sowohl im PDMS-Synthese-Reaktor, als auch auf dem gesamten Chip in einem Reaktionsröhrchen. Für Multipixel-Sensoren sind die MOFs aus abgeschlossenen Synthesen in einer Lösung von 0,5 mg der MOF-Kristalle in 100  $\mu\text{l}$   $\text{H}_2\text{O}$  konzentriert und je MOF-Pixel 0,5  $\mu\text{l}$  der Lösungen auf die sensitiven Bereiche der Chips pipettiert. Bei 100 °C trocknen die MOF-Pixel auf dem durch eine Heizplatte erwärmten Chip in 5 s und bilden Dipol-Bindungen auf dessen Oberfläche. Aktiviert werden die Pixel aus MOFs für 8 h bei 280 °C unter Vakuum. Alternativ kann die MOF-Synthese in kleinen Behältern aus PDMS ablaufen, wie es in Abbildung B.1 (a) dargestellt ist. Abbildung B.1 (b) zeigt eine von A. Schaller (Lehrstuhl für Festkörperchemie, Universität Augsburg) entwickelte Schichtstruktur [135], welche aus verschiedenen Plasmaprozessen aufgebaut und durch UV-Lithographie rückgeätzt ist [136], um hydrophile und hydrophobe Bereiche für das MOF-Wachstum an den Oberflächen zu generieren.

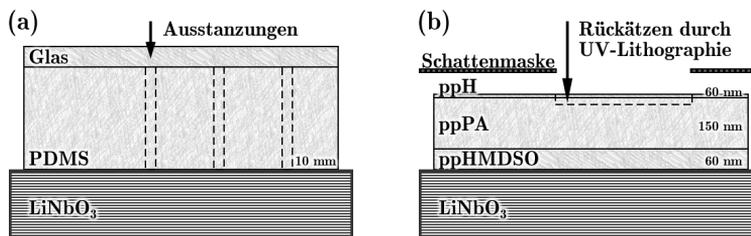


Abbildung B.1.: (a) PDMS-Behälter mit zylindrischen Ausstanzungen im Durchmesser von 1 mm zum Aufwachsen von verschiedenen MOFs für Multipixel-Sensoren; (b) Plasma-Struktur mit hydrophober (ppH) und hydrophiler (ppPA) Oberfläche mit dem Rückätzen durch eine Schattenmaske.

Um die Lösung nicht zu verdunsten, erfolgt die MOF-Synthese für einen 1 mm Pixel (Abbildung B.2) in den schmalen PDMS-Behältern mit Glasabdeckungen.

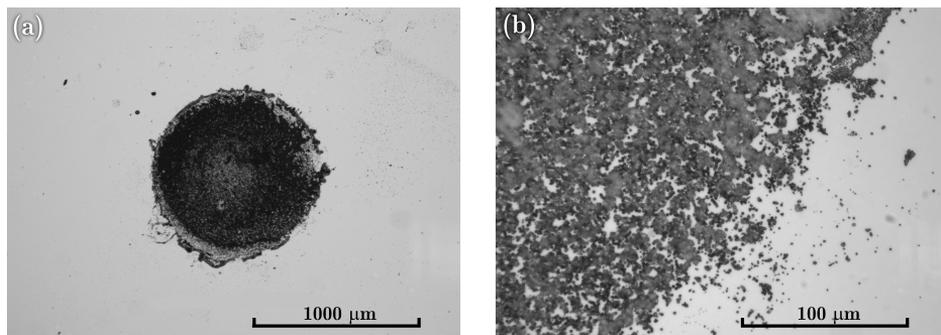


Abbildung B.2.: (a) MFU-4-Kristalle gewachsen auf  $\text{LiNbO}_3$  in einem schmalen PDMS-Behälter; (b) Wachstumskante am Rand des Behälters.

Eine Schicht mit ähnlichen Eigenschaften zu der in Abbildung B.1 (b) ist die Struktur von Advalytix auf deren hydrophilen Bereiche in Abbildung B.3 MFU-4-Kristalle gewachsen sind. Dabei ist das MOF-Wachstum auf der hydrophilen Oberfläche stärker ausgeprägt. Während der Synthese muss der Chip kopfüber (horizontal) oder vertikal ausgerichtet sein, damit sich die aus der Lösung ausfallenden Kristalle nicht auf dem Substrat mit hydrophobem Bereich absetzen und dort unkontrolliert eintrocknen.

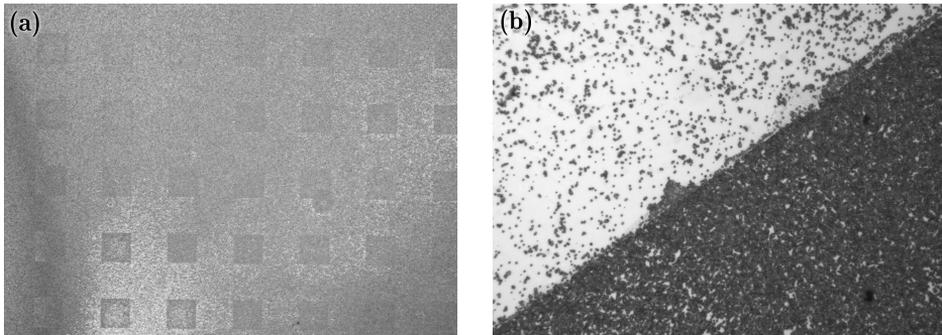


Abbildung B.3.: Einteilung der Advalytix-Methode im Schachbrettmuster ( $200\ \mu\text{m} \times 200\ \mu\text{m}$ ) zur Herstellung von hydrophilen und hydrophoben Oberflächenbereichen. Horizontal kopfüber (a) und vertikal (b) ausgerichteter Chip in der Lösung zur MOF-Synthese.

## C. CAD-Konstruktionszeichnungen

Zur Veranschaulichung des Funktionsprinzips der in den experimentellen Kapiteln beschriebenen Messreaktoren sind diese hier im Detail charakterisiert. Die grundlegenden Komponenten aus den CAD-Konstruktionszeichnungen sind in den entsprechenden dreidimensionalen Darstellungen der komplexen Messreaktoren enthalten.

### Messreaktor im Stickstoff-Kryostat

Die nachfolgende Konstruktion bezieht sich auf den durch Stickstoff gekühlten Messreaktor mit seinen einzelnen Komponenten. Die  $N_2$ -Kühlung des Messreaktors erfolgt über eine Ankopplung an einen mit flüssigem Stickstoff gefüllten Behälter, wobei eine PID-geregelte Heizpatrone die Temperatur reguliert.

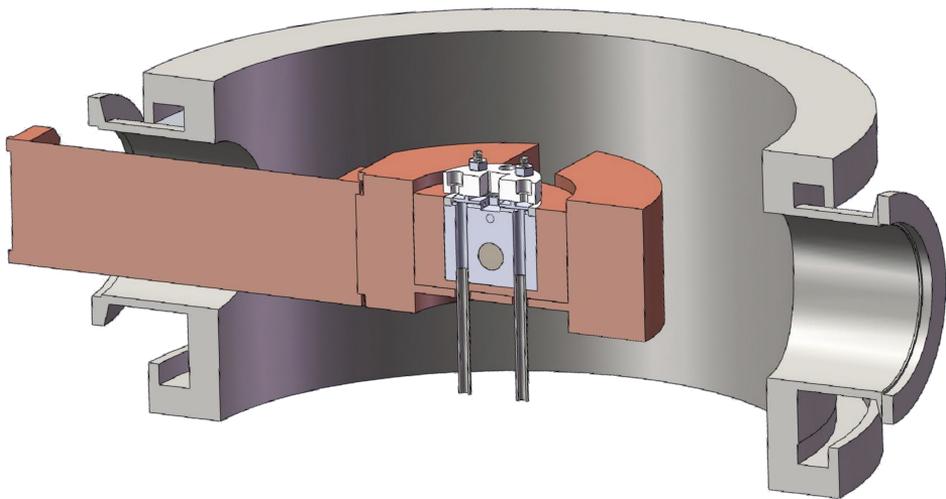


Abbildung C.1.: Querschnitt des  $N_2$ -Messreaktors mit Kälteanopplung über einen Kühlfinger an einen Stickstoff-Kryostaten.

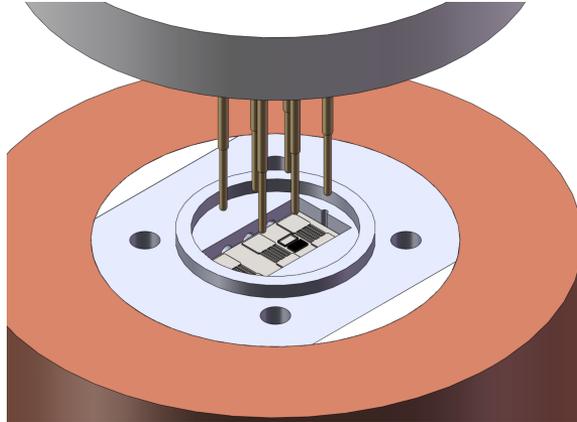


Abbildung C.2.:  $N_2$ -Messreaktor mit SAW-Chip in der Probenkammer und elektrischer Kontaktierung mit den in der Verschlusskappe integrierten Federkontaktstiften.

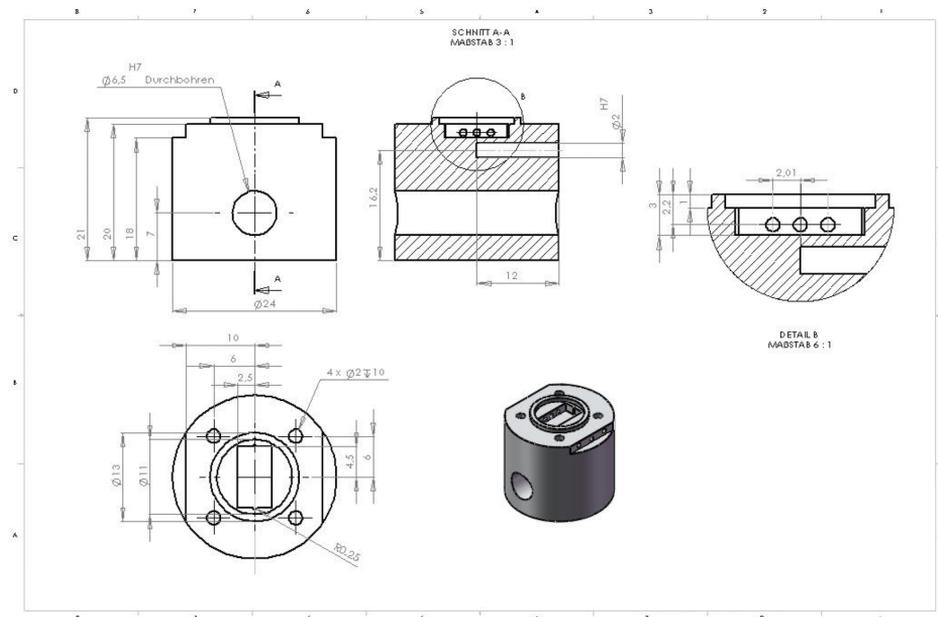


Abbildung C.3.: Probenkammer zur Chip-Aufnahme mit darunter angeordnetem Thermoelement und Gasdurchführung.

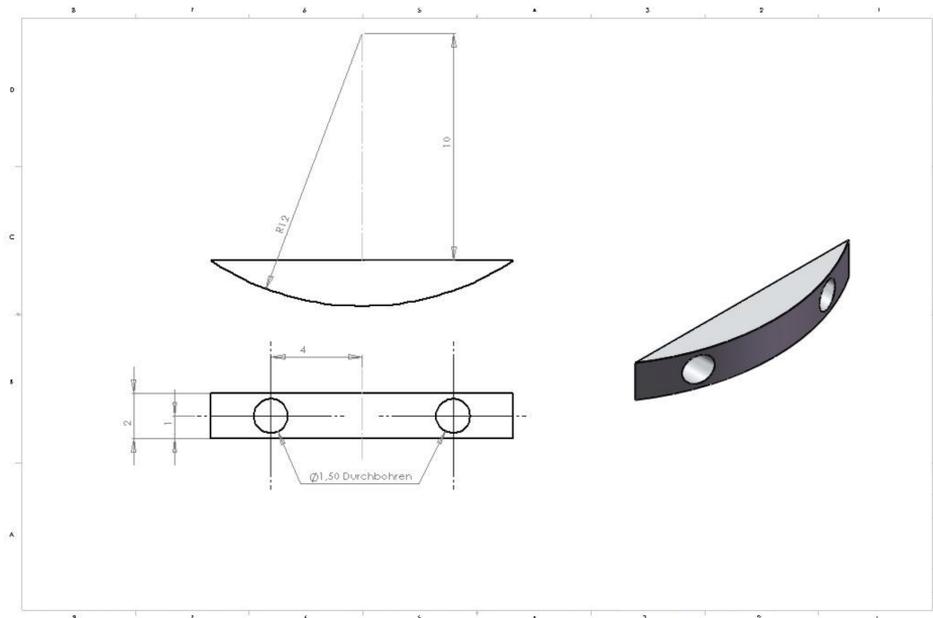


Abbildung C.4.: Adapter zur Abdichtung der Gaszuführung in der Probenkammer.

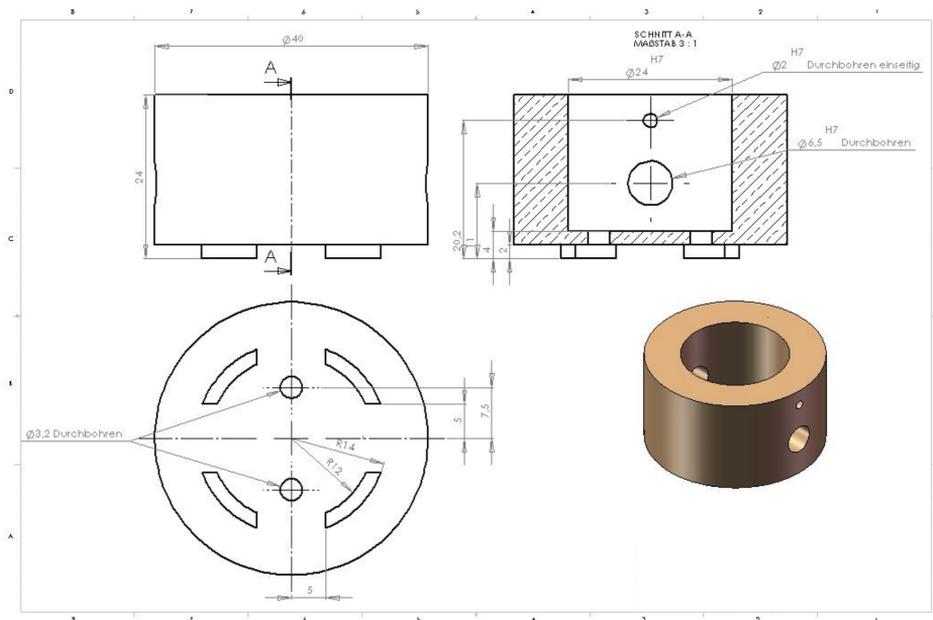


Abbildung C.5.: Thermische Ankopplung der Probenkammer an den Halter der Kälteeinheit aus massivem Kupfer sowie an die Heizpatrone.



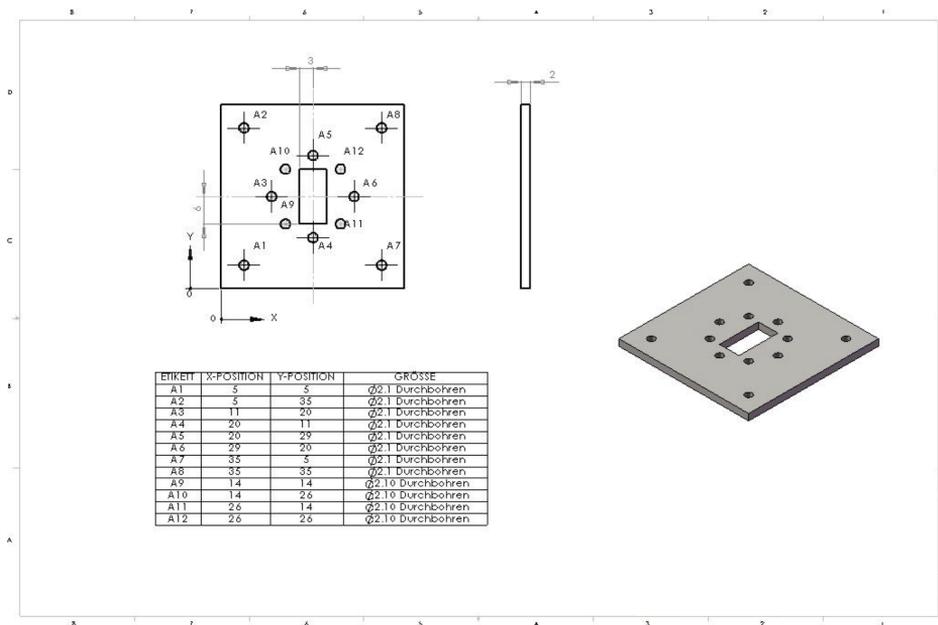


Abbildung C.8.: Kontaktplatte in der Verschlusskappe zur Aufnahme der Platine mit SMA-Steckern zur externen Kontaktierung.

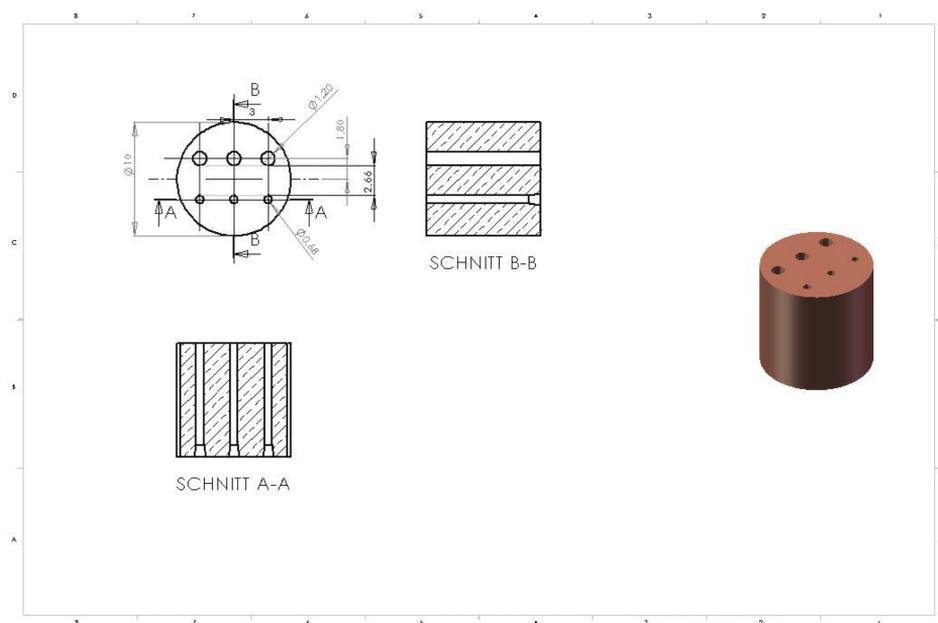


Abbildung C.9.: Abschirmung der Federkontaktstifte zur Übertragung der HF-Signale mit Massekontakt.

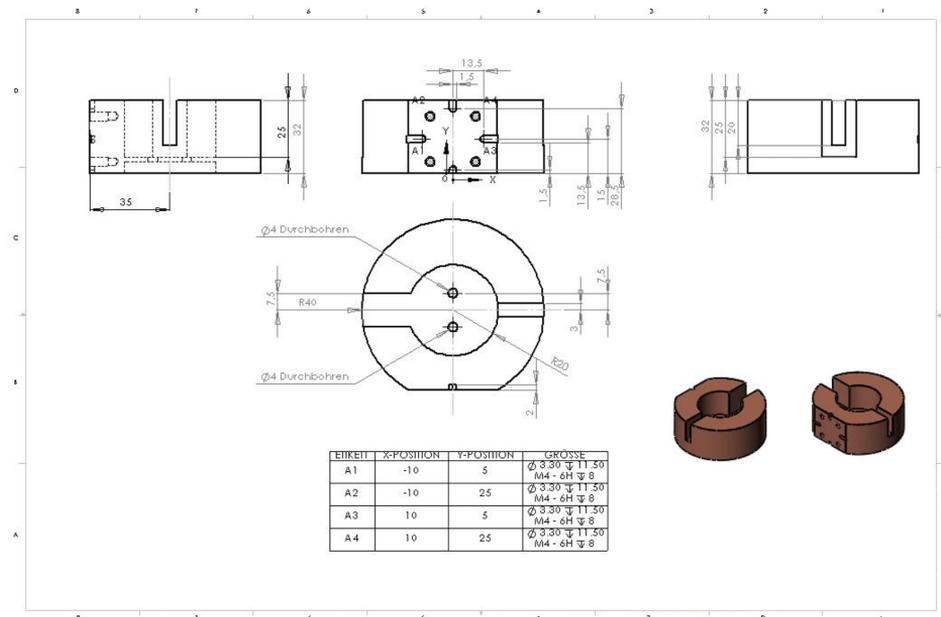


Abbildung C.10.: Adapter zur Aufnahme des Messreaktors.

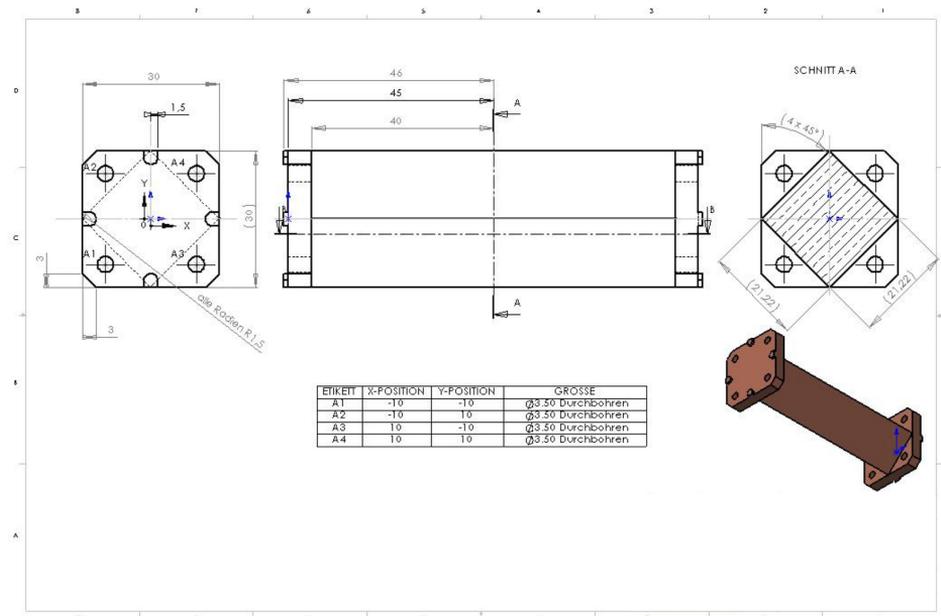


Abbildung C.11.: Kühlfinger vom N<sub>2</sub>-Kryostat zum Adapter des Messreaktors.

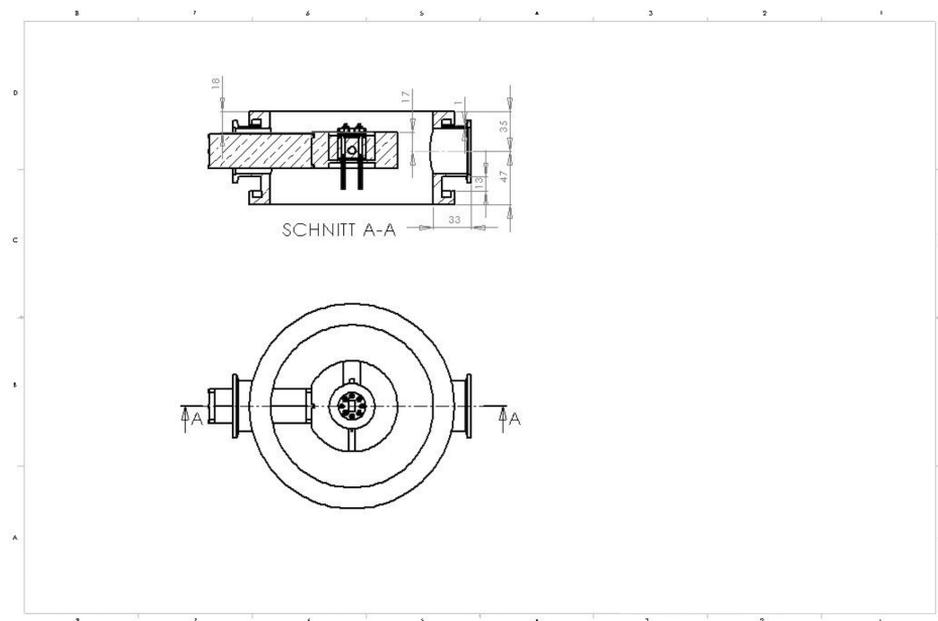
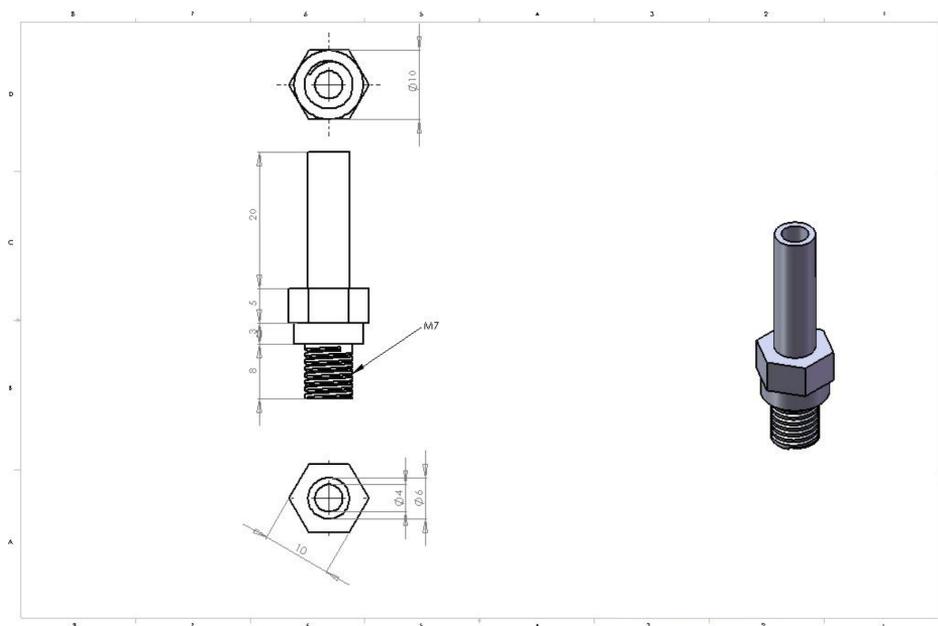
Abbildung C.12.: Vakuumdichte Abschirmung zum N<sub>2</sub>-Kryostat

Abbildung C.13.: Gasleitung zur Adaptierung eines Schnellschaltventils.

## Messreaktor im Helium-Kryostat

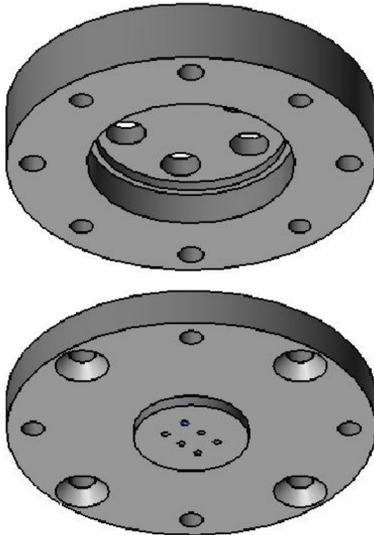


Abbildung C.14.: Zweiteilige Anschlusskappe integrierter Verteilerplatine zur Durchführung von Federkontaktstiften (unten) und SMA-Stecker (oben).

Zur Realisierung des Helium gekühlten Messreaktors ist die Probenkammer aus Abbildung C.15 mit den einzelnen Komponenten der nachfolgenden Konstruktionszeichnungen zusammengesetzt. Die thermische Ankopplung des Messreaktors erfolgt über dessen unteren Einschnitt an den He-Kryostaten mit Durchlaufkühlung von gasförmigem bzw. flüssigem Helium. Alternativ kann Stickstoff als Kältemittel eingesetzt werden. Eine PID-Regelung der Temperatur mit der Heizspule sowie He-Pumpe wird derzeit entwickelt. Zur thermischen Anpassung der Test- und Trägergas-Strömung an die Temperatur des SAW-Sensors ist die Kupferleitung der Gaszuführung mit drei Windungen spiralförmig um den Messreaktor geführt. Mit passenden Adaptern wird das Gas über jeweils drei Bohrungen durch den Messreaktor der Probenkammer zu- bzw. abgeführt.

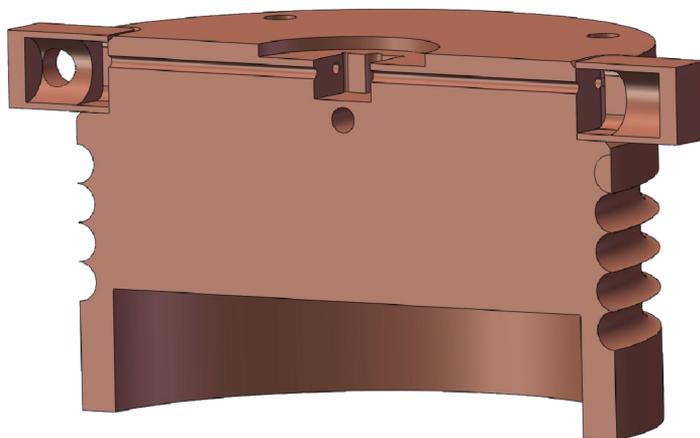


Abbildung C.15.: Querschnitt des He-Messreaktors mit Kälteanpassung durch den passgenauen Einschnitt der Unterseite an einen Helium-Kryostaten.

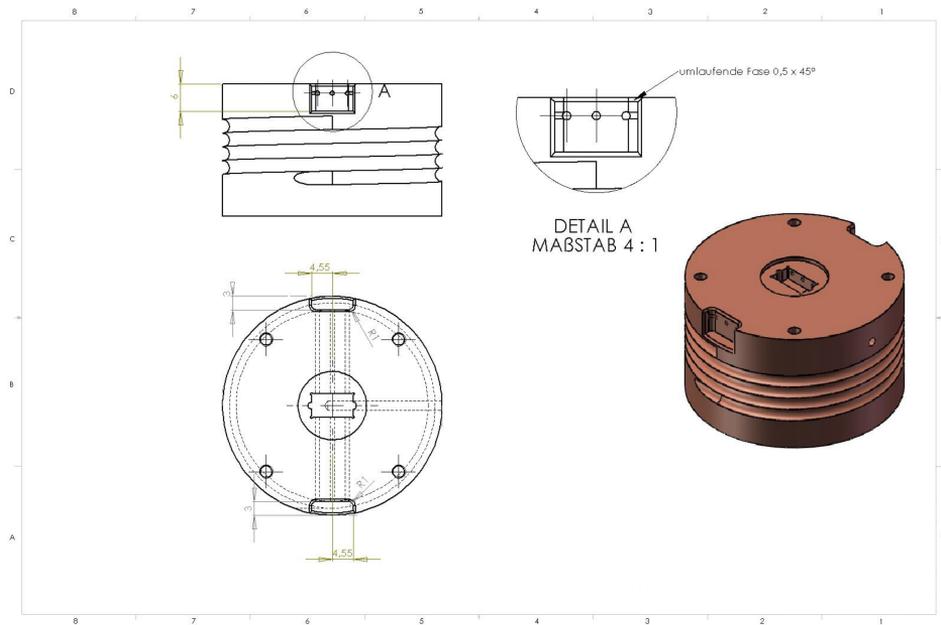


Abbildung C.16.: Probenkammer zur Chip-Aufnahme mit Gasdurchführung und einer Bohrung im Abstand von 0,25 mm direkt unterhalb des Probenhalters für Tieftemperatur-Thermoelemente.

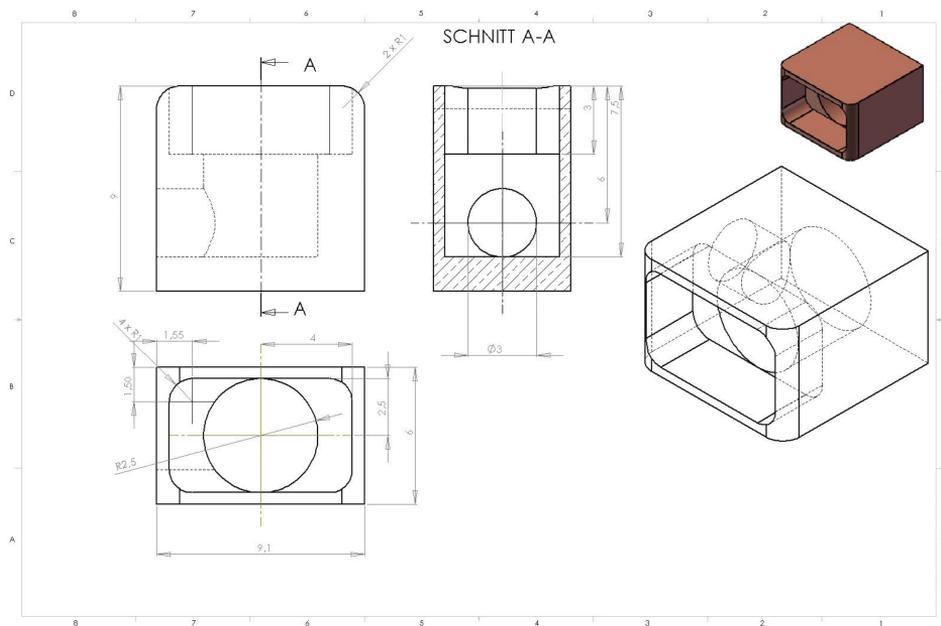


Abbildung C.17.: Adapter zur Gaszuführung vom Kupferrohr in den Messreaktor.

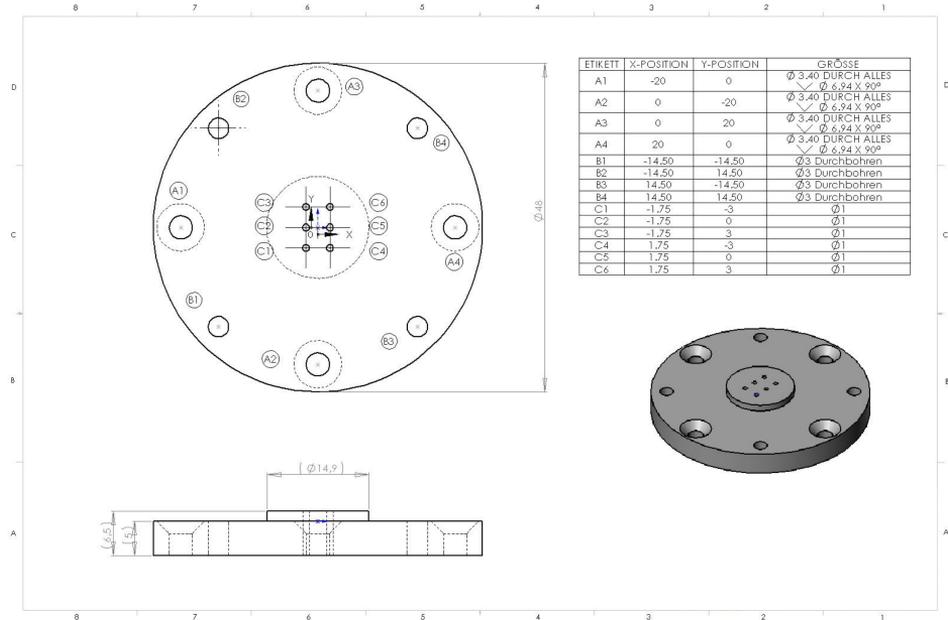


Abbildung C.18.: Innenteil der Verschlusskappe mit Durchführungen für Federkontaktstifte zum elektrischen Kontaktieren. (Innen- und Außenteil sind mit einem Indiumring abgedichtet.)

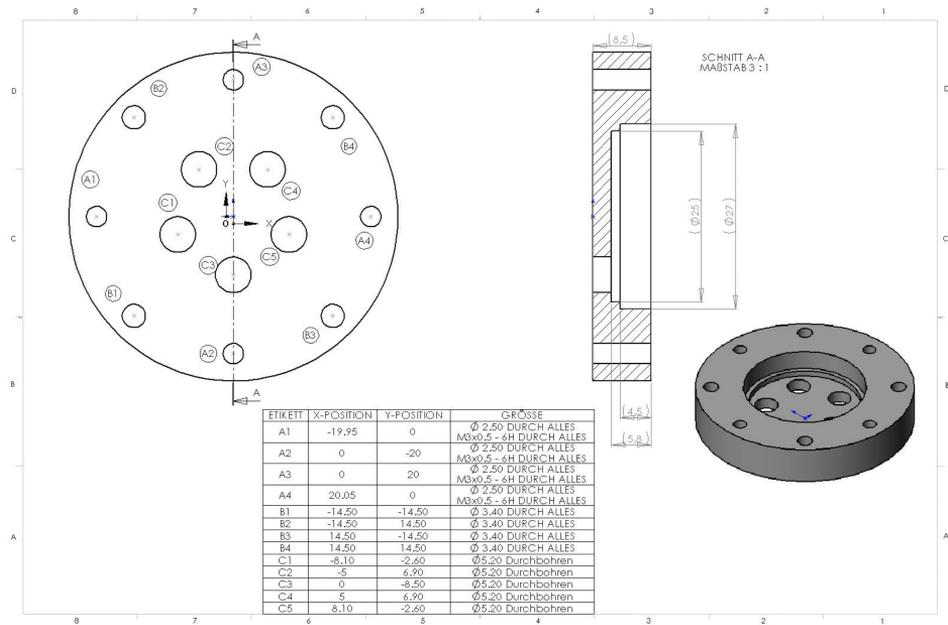


Abbildung C.19.: Außenteil der Verschlusskappe mit passgenauen Bohrungen für lötbare Hochvakuum-SMA-Stecker und Einschnitt für die Verteilerröhre.

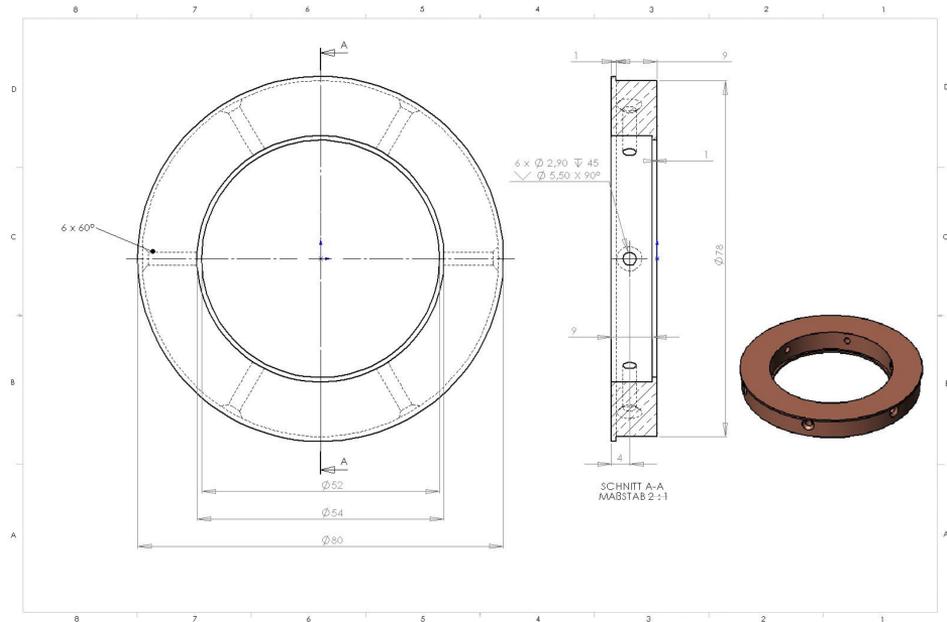


Abbildung C.20.: Adapter aus Kupfer zur Aufnahme der thermischen Abschirmung an den Kryostaten mit Durchführungen für die signalführenden Leitungen sowie den Gasleitungen.

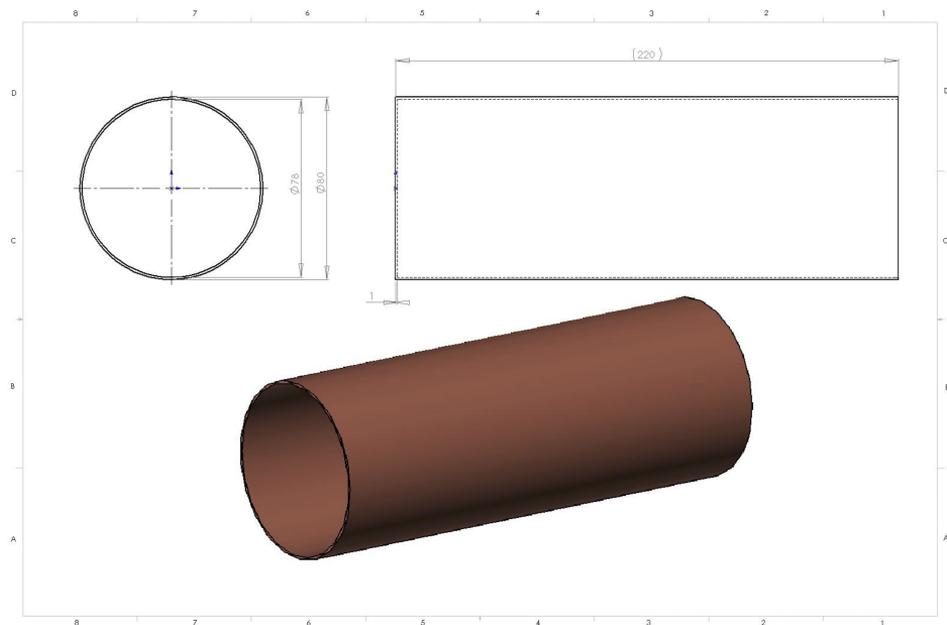


Abbildung C.21.: Thermische Abschirmung des Kryostaten zur Außenwand des Reaktors. Der Kupfermantel mit einer Wandstärke von einem Millimeter ist poliert und stabilisiert die Temperatur der Probenkammer.

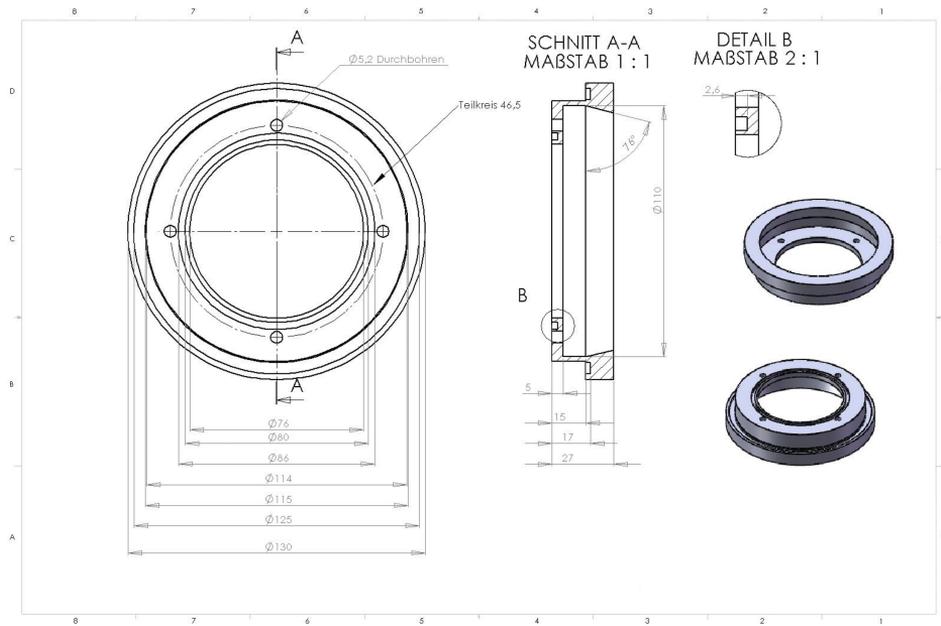


Abbildung C.22.: Flansch-Adapter an den CryoVac-Kryostaten zur Aufnahme der Außenwand des Messreaktors mit Schnellverschlüssen.

## D. SAW gesteuerter Mikrokanal

Um unterschiedlich geladene Teilchen voneinander zu trennen, werden diese in einer Mikroströmung durch ein elektrisches Feld abgelenkt. Ein auf dem Chip integrierter IDT erzeugt bei einer Frequenz von 76,8 MHz eine SAW, welche in den Kanal inkoppelt und somit die kontinuierliche Strömung anregt. Die metallische Struktur in Form eines Plattenkondensators erzeugt das elektrische Feld mit angeschlossener Gleichspannung zentral auf dem Chip.

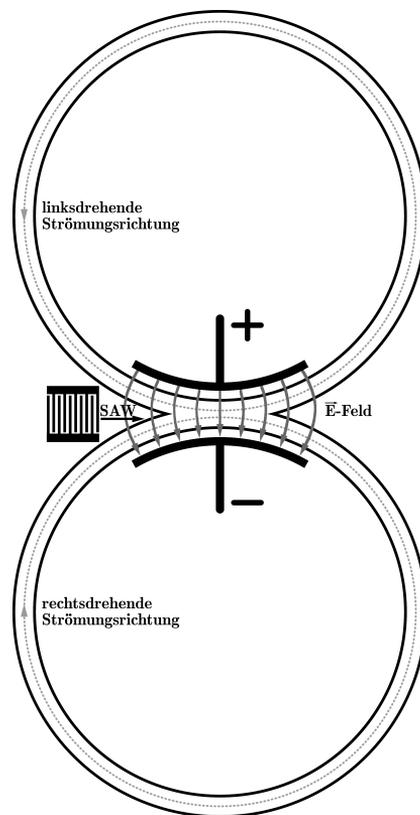


Abbildung D.1.: 2-Kanal-Sortierer mit SAW-gesteuerter links- und rechtsdrehender Strömung in den Kanälen und Ablenkung durch ein  $\vec{E}$ -Feld zur Separation geladener Teilchen.

Mit diesem Sortierer wurde das Separieren von MFU-1 zu MFU-2 untersucht. Da diese MOFs aus derselben Synthese ausfallen, ist deren Kristallstruktur durch die an den Metallzentren unterschiedlich koordinierten Linker gekennzeichnet, deren Zusammensetzung ist jedoch vergleichbar. Aufgrund dessen sind die Ladungsträger in beiden MOFs ähnlich verteilt und lassen sich nicht an den Feldlinien ausrichten. Somit blieb ein Sortieren von MFU-1 und MFU-2 in der Apparatur aus Abbildung D.1 erfolglos und die Eigenschaften dieses Sortierers wurden nicht weiter untersucht.

Die Konstruktion der Kanäle unterteilt den Sortierer in zwei auseinander laufende Strömungen. Dabei kann diese Formation mit links- und rechtsdrehenden Strömungen auch zur Separation von Enantiomeren mit beispielsweise unterschiedlichen freien Ladungsträgern Anwendung finden.

# Literaturverzeichnis

- [1] L. Rayleigh, "On waves propagated along the plane surface of an elastic solid," *Proceedings of the London Mathematical Society*, vol. s1-17, no. 1, pp. 4–11, 1885.
- [2] R. M. White and F. W. Voltmer, "Direct piezoelectric coupling to surface elastic waves," *Applied Physics Letters*, vol. 7, no. 12, pp. 314–316, 1965.
- [3] B. Paschke, A. Wixforth, D. Denysenko, and D. Volkmer, "Fast Surface Acoustic Wave-Based Sensors to Investigate the Kinetics of Gas Uptake in Ultra-Microporous Frameworks," *ACS Sensors*, vol. 2, pp. 740–747, 2017.
- [4] L. M. Robeson, "Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 62, pp. 165–185, oct 1991.
- [5] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-i. Noro, "Functional porous coordination polymers.," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 43, pp. 2334–2375, 2004.
- [6] Y.-S. Li, F.-Y. Liang, H. Bux, A. Feldhoff, W.-S. Yang, and J. Caro, "Molecular Sieve Membrane: Supported Metal-Organic Framework with High Hydrogen Selectivity<sup>13</sup>," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 49, no. 3, pp. 548–551, 2010.
- [7] H. C. Zhou, J. R. Long, and O. M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks," *Chemical Reviews*, vol. 112, no. 2, pp. 673–674, 2012.
- [8] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, "Systematic design of pore size and functionality in isoreticu-

- lar MOFs and their application in methane storage.,” *Science (New York, N. Y.)*, vol. 295, no. 5554, pp. 469–472, 2002.
- [9] V. Lykourinou, Y. Chen, X. S. Wang, L. Meng, T. Hoang, L. J. Ming, R. L. Musselman, and S. Ma, “Immobilization of MP-11 into a mesoporous metal-organic framework, MP-11@mesoMOF: A new platform for enzymatic catalysis,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 133, no. 27, pp. 10382–10385, 2011.
- [10] A. J. Ricco, S. J. Martin, and T. E. Zipperian, “Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes,” *Sensors and Actuators*, vol. 8, no. 4, pp. 319–333, 1985.
- [11] B. Chen, S. Xiang, and G. Qian, “Metal-organic frameworks with functional pores for recognition of small molecules,” *Accounts of chemical research*, vol. 43, no. 8, pp. 1115–1124, 2010.
- [12] S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, “Soft porous crystals,” *Nature chemistry*, vol. 1, no. 9, pp. 695–704, 2009.
- [13] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, and C. Woell, “MOF thin films: existing and future applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 40, no. 2, pp. 1081–1106, 2011.
- [14] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, D. Van Richard P., and J. T. Hupp, “Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors,” *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, vol. 112, pp. 1105–1125, 2012.
- [15] B. Gole, A. K. Bar, and P. S. Mukherjee, “Fluorescent metal-organic framework for selective sensing of nitroaromatic explosives.,” *Chemical communications (Cambridge, England)*, vol. 47, no. 44, pp. 12137–9, 2011.
- [16] L. E. Kreno, J. T. Hupp, and R. P. Van Duyne, “Metal-organic framework thin film for enhanced localized surface Plasmon resonance gas sensing,” *Analytical Chemistry*, vol. 82, no. 19, pp. 8042–8046, 2010.
- [17] J. W. Grate, “Acoustic wave microsensors for vapor sensing,” *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 7, pp. 2627–2648, 2000.

- [18] V. Stavila, C. Schneider, C. Mowry, T. R. Zeitler, J. A. Greathouse, A. L. Robinson, J. M. Denning, J. Volponi, K. Leong, W. Quan, M. Tu, R. A. Fischer, and M. D. Allendorf, "Thin film growth of nbo MOFs and their integration with electroacoustic devices," *Advanced Functional Materials*, vol. 26, no. 11, pp. 1699–1707, 2016.
- [19] J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, "Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1477–1504, 2009.
- [20] C. Scherb, J. J. Williams, F. Hinterholzinger, S. Bauer, N. Stock, and T. Bein, "Implementing chemical functionality into oriented films of metal-organic frameworks on self-assembled monolayers," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, p. 14849, 2011.
- [21] D. S. Ballantine Jr., R. M. White, S. J. Martin, A. J. Ricco, E. T. Zellers, G. C. Frye, and H. Wohltjen, *Acoustic wave sensors. Theory, Design, and Physico-Chemical Applications*. 1996.
- [22] R. M. White, "Surface Elastic Waves," *Proceedings of the IEEE*, vol. 58, no. 8, pp. 1238–1276, 1970.
- [23] H. Wohltjen, "Mechanism of operation and design considerations for surface acoustic wave device vapour sensors," *Sensors and Actuators*, vol. 5, no. 4, pp. 307–325, 1984.
- [24] A. Müller, A. Darga, and A. Wixforth, "Surface Acoustic Wave Studies for Chemical and Biological Sensors," *Nanoscale Devices - Fundamentals and Applications*, pp. 3–13, 2006.
- [25] A. L. Robinson, V. Stavila, T. R. Zeitler, M. I. White, S. M. Thornberg, J. A. Greathouse, and M. D. Allendorf, "Ultrasensitive humidity detection using metal-organic framework-coated microsensors," *Analytical Chemistry*, vol. 84, no. 16, pp. 7043–7051, 2012.
- [26] H. Wohltjen and R. Dessy, "Surface acoustic wave probe for chemical analysis. I. Introduction and instrument description," *Analytical Chemistry*, vol. 51, no. 9, pp. 1458–1464, 1979.

- [27] L. Reindl, G. Scholl, T. Ostertag, C. Ruppel, W.-E. Bulst, and F. Seifert, "SAW devices as wireless passive sensors," *1996 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings*, vol. 1, pp. 363–367, 1996.
- [28] A. C. Muller, H. J. Kutschera, and A. Wixforth, "Spatially resolved surface acoustic wave studies for image processing," *2002 Ieee Ultrasonics Symposium Proceedings, Vols 1 and 2*, vol. 00, no. 1, pp. 369–372 ST – Spatially resolved surface acoustic, 2002.
- [29] E. A. Ash and E. G. S. Paige, *Rayleigh-Wave Theory and Application*, vol. 2. Springer Berlin Heidelberg, 1985.
- [30] C. Campbell and J. C. Burgess, "Surface Acoustic Wave Devices and Their Signal Processing Applications," *The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 89, pp. 1479–1480, mar 1991.
- [31] C. K. Campbell, *Surface acoustic wave devices for mobile and wireless communications*. Academic Press, 1998.
- [32] K.-y. Hashimoto, *Surface Acoustic Wave Devices in Telecommunications*, vol. 58. Springer Berlin Heidelberg, 2000.
- [33] D. Royer and E. Dieulesaint, *Elastic Waves in Solids II*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
- [34] J. J. Rushchitsky, *Nonlinear Elastic Waves in Materials*. Springer Switzerland, 2014.
- [35] S. Yamauchi, *Chemical Sensor Technology*. No. 1, Elsevier, 1992.
- [36] D. Ballantine, R. White, S. Martin, A. Ricco, E. Zellers, G. Frye, and H. Wohltjen, *Acoustic Wave Sensors : Theory, Design, and Physico-chemical Applications*, vol. 6. Academic Press, 1997.
- [37] W. Voight, *Lehrbuch der Kristallphysik (mit Ausschluß der Kristalloptik)*, vol. 962. Vieweg und Teubner Verlag, 1966.
- [38] R. Weis and T. Gaylord, "Lithium Niobate: Summary of Physical Proper-

- ties and Crystal Structure R.," *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, vol. 37, no. 4, pp. 191–203, 1985.
- [39] G. Kovacs, M. Anhorn, H. Engan, G. Visintini, and C. Ruppel, "Improved material constants for LiNbO<sub>3</sub> and LiTaO<sub>3</sub>," *IEEE Symposium on Ultrasonics*, pp. 435–438, 1990.
- [40] A. J. Slobodnik, E. D. Conway, and R. T. Delmonico, *Microwave Acoustics Handbook*. Air Force Cambridge Research Laboratories, 2 ed., 1973.
- [41] T. Frommelt, *Mischen und Sortieren mit SAW-Fluidik in Simulation und Experiment*. Dissertation, Universität Augsburg, 2007.
- [42] H. Matthews, "Elastic surface waves," *Surface Wave Filters*, pp. 109–166, 1977.
- [43] F. J. R. Schülein, *Dynamische Kontrolle optisch aktiver Halbleiter-Quantenpunkte mittels akustischer Oberflächenwellen*. Dissertation, Universität Augsburg, 2014.
- [44] W. Jakubik and M. Urbanczyk, "The electrical and mass effect in gas sensors of the SAW type," *Journal of technical physics*, vol. 38, no. 3, pp. 589–595, 1997.
- [45] T. Hejczyk, M. Urbańczyk, and W. P. Jakubik, "Numerical results of modeling semiconductor sensor layers in SAW gas sensors," *Acta Physica Polonica A*, vol. 118, no. 6, pp. 1158–1160, 2010.
- [46] A. Wixforth, *Wechselwirkung akustischer Oberflächenwellen mit einem zweidimensionalen Elektronensystem*. Dissertation, Universität Hamburg, 1987.
- [47] K. A. Ingebrigtsen, "Surface waves in piezoelectrics," *Journal of Applied Physics*, vol. 40, no. 7, pp. 2681–2686, 1969.
- [48] A. Mauder, *Nachweisgrenze Piezoelektrischer Sensoren*. München: Herbert Utz Verlag - Wissenschaft, 1996.
- [49] G. Sauerbrey, "Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner

- Schichten und zur Mikrowägung,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
- [50] A. C. Müller, *Sensorische Anwendungen mit akustischen Oberflächenwellen*. Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, 2004.
- [51] A. Wixforth, J. Scriba, M. Wassermeier, J. P. Kotthaus, G. Weimann, and W. Schlapp, “Surface acoustic waves on GaAs/Al(x)Ga(1-x)As heterostructures,” *Physical Review B*, vol. 40, no. 11, pp. 7874–7887, 1989.
- [52] K. K. Wong, *Properties of Lithium Niobate*. London: Inspec, The Institution of Electrical Engineers, 28 ed., 2002.
- [53] Stanford Research Systems, “Fast Gated Integrators And Boxcar Averages.” 1993.
- [54] Stanford Research Systems, “Signal Recovery with PMTs,” *SRS Application Note*, vol. 4, no. 4, pp. 1–11, 2009.
- [55] S. Biswas, M. Grzywa, H. P. Nayek, S. Dehnen, I. Senkovska, S. Kaskel, and D. Volkmer, “A cubic coordination framework constructed from benzobistriazolate ligands and zinc ions having selective gas sorption properties.,” *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, vol. 33, pp. 6487–6495, 2009.
- [56] D. Denysenko, M. Grzywa, M. Tonigold, B. Streppel, I. Krkljus, M. Hirscher, E. Mugnaioli, U. Kolb, J. Hanss, and D. Volkmer, “Elucidating gating effects for hydrogen sorption in MFU-4-type triazolate-based metal-organic frameworks featuring different pore sizes,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 17, no. 6, pp. 1837–1848, 2011.
- [57] S. Biswas, M. Tonigold, M. Speldrich, P. Kögerler, M. Weil, and D. Volkmer, “Syntheses and magnetostructural investigations on kuratowski-type homo- and heteropentanuclear coordination compounds [MZn<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>(L)<sub>6</sub>] (MII = Zn, Fe, Co, Ni, or Cu; L = 5,6-Dimethyl-1,2,3- benzotriazolate) represented by the nonplanar K 3,3 graph,” *Inorganic Chemistry*, vol. 49, no. 16, pp. 7424–7434, 2010.

- [58] G. Sastre, J. van den Bergh, F. Kapteijn, D. Denysenko, and D. Volkmer, “Unveiling the mechanism of selective gate-driven diffusion of CO<sub>2</sub> over N<sub>2</sub> in MFU-4 metal-organic framework,” *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 25, pp. 9612–9619, 2014.
- [59] M. Menzinger and R. Wolfgang, “The Meaning and Use of the Arrhenius Activation Energy,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 8, no. 6, pp. 438–444, 1969.
- [60] D. W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use*. New York, NY: Wiley, 1974.
- [61] P. Schmieder, M. Grzywa, D. Denysenko, M. Hambach, and D. Volkmer, “CFA-7 : an interpenetrated metal-organic framework of the MFU-4 family,” *Dalton Trans.*, vol. 44, no. 29, pp. 13060–13070, 2015.
- [62] D. Denysenko, J. Jelic, O. V. Magdysyuk, K. Reuter, and D. Volkmer, “Elucidating Lewis acidity of metal sites in MFU-4l metal-organic frameworks: N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> adsorption in MFU-4l, Cu(I)-MFU-4l and Li-MFU-4l,” 2015.
- [63] D. Denysenko, J. Jelic, K. Reuter, and D. Volkmer, “Postsynthetic metal and ligand exchange in MFU-4l: A screening approach toward functional metal-organic frameworks comprising single-site active centers,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 21, no. 22, pp. 8188–8199, 2015.
- [64] A. S. Dorcheh, D. Denysenko, D. Volkmer, W. Donner, and M. Hirscher, “Noble gases and microporous frameworks; from interaction to application,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 162, pp. 64 – 68, 2012.
- [65] A. Einstein, “Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen,” *Annalen der Physik*, vol. 322, no. 8, pp. 549–560, 1905.
- [66] J. Kärger and D. Freude, “Stofftransport in mikro- und mesoporösen Materialien,” *Chemie Ingenieur Technik*, no. 73, pp. 1517–1527, 2001.
- [67] M. Holz, J. Kärger, P. Heitjans, and R. Haberland, *Diffusion in Condensed Matter*. Braunschweig/Wiesbaden: Vieweg, 1998.

- [68] C. Chmelik and J. Kärger, “In situ study on molecular diffusion phenomena in nanoporous catalytic solids,” *Chemical Society Reviews*, vol. 39, no. 12, p. 4864, 2010.
- [69] F. London, “Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 63, no. 3-4, pp. 245–279, 1930.
- [70] J. Lennard-Jones, “Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces,” *Transactions of the Faraday Society*, vol. 28, p. 333, 1932.
- [71] I. Langmuir, “The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [72] R. Sips, “On the Structure of a Catalyst Surface,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 16, no. 5, p. 490, 1948.
- [73] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, no. 1, pp. 309–319, 1938.
- [74] M. Tonigold, Y. Tu, B. Bredenkötter, B. Rieger, S. Bahnmüller, J. Hitzbleck, G. Langstein, and D. Volkmer, “Heterogeneous catalytic oxidation by MFU-1: A Cobalt(II)-Containing metal-organic framework,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 48, no. 41, pp. 7546–7550, 2009.
- [75] M. Tonigold, Y. Lu, A. Mavrandonakis, A. Puls, R. Staudt, J. Möllmer, J. Sauer, and D. Volkmer, “Pyrazolate-based cobalt(II)-containing metal-organic frameworks in heterogeneous catalytic oxidation reactions: Elucidating the role of entatic states for biomimetic oxidation processes,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 17, no. 31, pp. 8671–8695, 2011.
- [76] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework,” *Nature*, vol. 402, no. November, pp. 276–279, 1999.
- [77] T. Frommelt, D. Gogel, M. Kostur, P. Talkner, P. Hänggi, and A. Wixforth, “Flow patterns and transport in Rayleigh surface acoustic wave streaming: Combined finite element method and raytracing numerics versus experi-

- ments,” *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, vol. 55, no. 10, pp. 2298–2305, 2008.
- [78] A. J. Chorin, “Numerical solution of the Navier-Stokes equations,” *Mathematics of Computation*, vol. 22, pp. 745–762, 1968.
- [79] T. Uchida, T. Suzuki, and S. Shiokawa, “Investigation of acoustic streaming excited by surface acoustic waves,” *Ultrasonics Symposium, 1995. Proceedings., 1995 IEEE*, vol. 2, pp. 1081–1084 vol. 2, 1995.
- [80] M. Kostur, M. Schindler, P. Talkner, and P. Hänggi, “Chiral separation in microflows,” *Physical Review Letters*, vol. 96, no. 1, pp. 1–4, 2006.
- [81] E. Hering, R. Martin, and M. Stohrer, *Taschenbuch der Mathematik und Physik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [82] CellTrics, “Preparing cell suspensions without strain.” 2015.
- [83] Axis-Shield, “OptiPrep - The ideal density gradient medium for isolation of blood cells.” 2009.
- [84] T. Franke, A. R. Abate, D. A. Weitz, and A. Wixforth, “Surface acoustic wave (SAW) directed droplet flow in microfluidics for PDMS devices,” *Lab on a Chip*, vol. 9, no. 18, p. 2625, 2009.
- [85] A. Wixforth, “Acoustically driven planar microfluidics,” *Superlattices and Microstructures*, vol. 33, no. 5-6, pp. 389–396, 2003.
- [86] BD Biosciences, “BD FACSAria II User’s Guide.” 2009.
- [87] P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, B. Baumgärtner, I. Senkowska, S. Kaskel, G. Sastre, L. van Wüllen, and D. Volkmer, “CFA-1: the first chiral metal-organic framework containing Kuratowski-type secondary building units,” *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)*, vol. 42, no. 30, pp. 10786–97, 2013.
- [88] Sigma-Aldrich, “n-Heptane data sheet.” 2004.
- [89] B. Paschke and A. Wixforth, “STRÖMUNGSVORRICHTUNG UND

- VERFAHREN ZUR TRENNUNG CHIRALER MOLEKÜLE ODER TRÄGERSUBSTANZEN,” 2017.
- [90] Bronkhorst, “Betriebsanleitung für digitale Multibus- Massedurchfluss- und Druckmesser / -regler.” 2012.
- [91] Bronkhorst, “RS232 Interface mit FLOW-BUS Protokoll für digitale Multibus-Massedurchfluss- und Druckmesser/-regler.” 2012.
- [92] Bronkhorst, “Allgemeine Hinweise digitale Massedurchfluss- und Druckmesser / -regler,” pp. 1–39, 2011.
- [93] CryoVac, “Prüfprotokoll für Kryostate.” 1984.
- [94] Apiezon, “Ultra High Vacuum Greases.” 2008.
- [95] F. E. Hoare, L. C. Jackson, and N. Kurti, *Experimental Cryophysics*. London: London Butterworths, 1961.
- [96] Shipley, “Photoresists with Reduced Environmental Impact: Microposit S1800 Series.” 1999.
- [97] Rohm and Haas, “Microposit E351 Developer.” 2004.
- [98] MicroChemicals, “Lift-off Processes with Photoresists.” 2013.
- [99] Rohde und Schwarz, “SMB100A - RF and Microwave Signal Generator - Specifications.” 2016.
- [100] Hameg, “SYSTEM INSTRUMENTS 8100 - Function Generator HM 8130.” 2004.
- [101] Ortec, “Model 425A Delay Operating and Service Manual.” 2002.
- [102] Mini-Circuits, “Frequency Mixer ZFM-2.” 2000.
- [103] Mini-Circuits, “Low Pass Filter BLP-50.” 2008.

- [104] National Instruments, "User Guide and Specifications - USB-6008/6009." 2005.
- [105] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 90 ed., 2010.
- [106] M. Kornbech and M. T. Olesen, "Fixed Gas Detectors - Total Speed Of Response," 2010.
- [107] P. Schmieder, D. Denysenko, M. Grzywa, O. Magdysyuk, and D. Volkmer, "A structurally flexible triazolate-based metal-organic framework featuring coordinatively unsaturated copper(I) sites," *Dalton Trans.*, vol. 2, pp. 13853–13862, 2016.
- [108] E. Staples, "Electronic Nose Simulation of Olfactory Response Containing 500 Orthogonal Sensors in 10 Seconds," *1999 IEEE Ultrasonics Symposium. Proceedings. International Symposium (Cat. No.99CH37027)*, vol. 1, pp. 417–424, 1999.
- [109] E. J. Staples, "The First Quantitatively Validated Electronic Nose for Environmental Tasting of Air, Water, and Soil," *American Chemical Society*, pp. 1–8, 2000.
- [110] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, and W. T. O'Hare, "Chemical sensors for electronic nose systems," *Microchimica Acta*, vol. 149, no. 1-2, pp. 1–17, 2005.
- [111] G. Sastre, "Instituto de Tecnologia Quimica, Universitat Politecnica de Valencia-Consejo Superior de Investigaciones Cientificas, Avenida de los Naranjos s/n, Valencia, Spain," tech. rep., 2015.
- [112] G. Sastre, J. van den Bergh, F. Kapteijn, D. Denysenko, and D. Volkmer, "Electronic Supplementary Information," *Dalton Transactions*, vol. 43, no. 25, pp. 1–27, 2014.
- [113] D. Denysenko, T. Werner, M. Grzywa, A. Puls, V. Hagen, G. Eickerling, J. Jelic, K. Reuter, and D. Volkmer, "Reversible gas-phase redox processes catalyzed by Co-exchanged MFU-4l(arge)," *Chem. Commun.*, vol. 48, pp. 1236–1238, 2012.

- [114] A. Katorski and D. White, "Theory of Adsorption of the Isotopic Hydrogen Molecules at Low Temperatures," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 40, no. 11, p. 3183, 1964.
- [115] J. J. M. Beenakker, V. D. Borman, and S. Y. Krylov, "Molecular transport in subnanometer pores: zero-point energy, reduced dimensionality and quantum sieving," *Chemical Physics Letters*, vol. 232, no. 4, pp. 379–382, 1995.
- [116] J. Teufel, H. Oh, M. Hirscher, M. Wahiduzzaman, L. Zhechkov, A. Kuc, T. Heine, D. Denysenko, and D. Volkmer, "MFU-4 - A Metal-Organic Framework for Highly Effective H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> Separation," *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 635–639, 2013.
- [117] I. Weinrauch, I. Savchenko, D. Denysenko, S. M. Souliou, H.-H. Kim, M. L. Tacon, L. L. Daemen, Y. Cheng, A. Mavrandonakis, A. J. Ramirez-Cuesta, D. Volkmer, G. Schütz, M. Hirscher, and T. Heine, "Capture of heavy hydrogen isotopes in a metal-organic framework with active Cu(I) sites," *Nature Communications*, vol. 8, pp. 1–7, 2017.
- [118] K. Nakamura and H. Thomas, "Quantum billiard in a magnetic field: Chaos and diamagnetism," *Physical Review Letters*, vol. 61, no. 3, pp. 247–250, 1988.
- [119] T. X. Nguyen, H. Jobic, and S. K. Bhatia, "Microscopic observation of kinetic molecular sieving of hydrogen isotopes in a nanoporous material," *Physical Review Letters*, vol. 105, no. 8, pp. 1–4, 2010.
- [120] H. Zeise, *Thermodynamik*. Leipzig: S. Hirzel Verlag, iii/1 tab ed., 1954.
- [121] A. V. A. Kumar and S. K. Bhatia, "Quantum effect induced reverse kinetic molecular sieving in microporous materials," *Physical Review Letters*, vol. 95, no. 24, pp. 1–4, 2005.
- [122] R. P. Feynman and A. R. Hibbs, *Quantum mechanics and path integrals*. New York, NY: McGraw-Hill, 1965.
- [123] H. Tanaka, H. Tanaka, H. Kanoh, H. Kanoh, M. Yudasaka, M. Yudasaka, S. Iijima, S. Iijima, K. Kaneko, and K. Kaneko, "Quantum effects on

- hydrogen isotope adsorption on single-wall carbon nanohorns.," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 17, pp. 7511–6, 2005.
- [124] D. Noguchi, H. Tanaka, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, H. Kanoh, and K. Kaneko, "Quantum sieving effect of three-dimensional Cu-based organic framework for H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub>," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 20, pp. 6367–6372, 2008.
- [125] P. Kowalczyk, P. A. Gauden, and A. P. Terzyk, "Cryogenic separation of hydrogen isotopes in single-walled carbon and boron-nitride nanotubes: Insight into the mechanism of equilibrium quantum sieving in quasi-one-dimensional pores," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, no. 28, pp. 8275–8284, 2008.
- [126] P. Kowalczyk, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, and S. K. Bhatia, "Thermodynamics of Hydrogen Adsorption in Slit-like Carbon Nanopores at 77 K . Classical versus Path-Integral Monte Carlo Simulations Thermodynamics of Hydrogen Adsorption in Slit-like Carbon Nanopores at 77 K . Classical versus Path-Integral Monte Carlo S," no. 12, pp. 3666–3672, 2007.
- [127] P. Kowalczyk, P. A. Gauden, A. P. Terzyk, and S. Furmaniak, "Impact of the carbon pore size and topology on the equilibrium quantum sieving of hydrogen isotopes at zero coverage and finite pressures.," *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal*, vol. 21, p. 144210, apr 2009.
- [128] Q. Wang and J. K. Johnson, "Hydrogen adsorption on graphite and in carbon slit pores from path integral simulations," *Molecular Physics*, vol. 95, no. 2, pp. 299–309, 1998.
- [129] N. N. Greenwood and A. Earnshaw, *Chemistry of The Elements*, vol. 2. Butterworth-Heinemann, 1997.
- [130] Linde, "Wasserstoff 5.0 Datasheet." 2008.
- [131] Linde, "Deuterium (stabiles Wasserstoff-Isotop) Datasheet." 2008.
- [132] Linde, "Neon 5.0 Datasheet." 2011.

- [133] D. Denysenko, M. Grzywa, J. Jelic, K. Reuter, and D. Volkmer, "Scorpionate-type coordination in MFU-4l metal-organic frameworks: Small-molecule binding and activation upon the thermally activated formation of open metal sites," *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 53, no. 23, pp. 5832–5836, 2014.
- [134] E. J. Staples, J. S. Schoenwald, R. C. Rosenfeld, and C. S. Hartmann, "UHF Surface Acoustic Wave Resonators," *Ultrasonic Symposium Proceedings*, vol. 74, pp. 245–252, 1974.
- [135] A. Schaller, A. Ullrich, S. Horn, and D. Volkmer, "Selective growth of MFU-4l single crystals on microstructured plasma polymer coatings," *Chemical Communications*, vol. 51, no. 62, pp. 12494–12496, 2015.
- [136] A. Steinbach, A. Tautzenberger, A. Schaller, A. Kalytta-Mewes, S. Tränkle, A. Ignatius, and D. Volkmer, "Plasma-enhanced chemical vapor deposition of n-heptane and methyl methacrylate for potential cell alignment applications," *ACS applied materials & interfaces*, vol. 4, no. 10, pp. 5196–203, 2012.

*An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die in irgendeiner Form mit dieser Arbeit konfrontiert wurden.*

*Mein ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. A. Wixforth für die Übertragung und physikalische Betreuung dieser Arbeit. Die angenehmen Gespräche auf fachlicher und privater Ebene werden mir stets in positiver und freundschaftlicher Erinnerung bleiben. Unsere kreativen und konstruktiven Dialoge haben mich schließlich zur wissenschaftlichen Forschung bewogen. Vielen Dank auch für die Organisation meines Stipendiums sowie die Unterstützung in Santa Barbara während meiner Forschung an der UCSB.*

*Weiterhin danke ich Prof. Dr. D. Volkmer vielfach für die ideenreichen Denkanstöße sowie der hilfreichen chemischen Betreuung. Überdies bedanke ich mich für das Arrangieren meines Stipendiums, bei dem ich wertvolle Erfahrungen sammeln konnte.*

*Mein verbindlichster Dank gilt Prof. Dr. H. T. Soh für das Projekt im Rahmen meines Stipendiums und den einfallsreichen Diskussionen im Bereich der Mikrofluidik.*

*Den genannten Kooperationspartnern danke ich insbesondere für die uneingeschränkte Labornutzung am jeweiligen Lehrstuhl.*

*Ganz besonders bedanke ich mich bei allen Forschungsteams und Mitarbeitern am Lehrstuhl für Experimentalphysik I, Festkörperchemie (UniA) sowie am Soh Lab (UCSB), insbesondere bei D. Denysenko, A. Csordas, A. Hupfer, A. Spörhase, A. Hörner und P. Schmieder für Ihren wertvollen Beitrag zu der Arbeit. Durch die übergreifende Zusammenarbeit vieler Lehrstühle am Institut für Physik bis hin zu den Werkstätten konnten viele spezielle Details dieser umfangreichen Arbeit behandelt werden.*

*Hinsichtlich der Finanzierung meiner Promotion danke ich der Bayerischen Forschungsförderung für das Doktorandenstipendium, dem Bayerisch-Kalifornischen Hochschulzentrum für die Projektförderung und der Nanosystems Initiative Munich für das graduierendes Programm.*

*Am herzlichsten bedanke ich mich bei meiner Ehefrau Monique, die vielfach Ihre eigenen Interessen hintangestellt hat, um mich zu unterstützen. Mein unbeschreiblicher Dank gilt meinem smarten Sohn Neal für seine positive Ausstrahlung.*