

Untersuchungen der Wärmekapazität von Nanopartikeln und Multilagen mit der nanokalorimetrischen Methode

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades

"Doctor rerum naturalium"

der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm ProPhys

der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von

Emanuel Franke

aus Dresden

Göttingen, 2018

Betreuungsausschuss

Prof. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Vasily Moshnyaga
I. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Mitglieder der Prüfungskommission

Referentin:
Prof. Cynthia A. Volkert
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Korreferent:
Prof. Dr. Vasily Moshnyaga
I. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:
Prof. Dr. Matthias Krüger
Institut für Theoretische Physik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Astrid Pundt
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Christian Jooss
Institut für Materialphysik
Georg-August-Universität Göttingen

Prof. Dr. Hans-Christian Hofsäss
II. Physikalisches Institut
Georg-August-Universität Göttingen

Tag der mündlichen Prüfung:

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen und Literaturhintergrund	3
2.1. Grundlagen der Wärmekapazität	4
2.1.1. Gitterschwingungen, Zustandsdichte und innere Energie	5
2.1.2. Das Debye-Modell für i Dimensionen	7
2.1.2.1. Anmerkung zur Debye-Temperatur	8
2.1.3. Wärmekapazität des Elektronensystems	8
2.2. Die Wärmekapazität von Nanopartikeln	9
2.2.1. Theoretische Untersuchungen	9
2.2.2. Experimentelle Untersuchungen	14
2.2.3. Weitere Untersuchungen	16
2.2.4. Fazit der Literaturrecherche	18
2.3. Phononische Kristalle	19
2.3.1. Reduzierte Wärmeleitung in Multilagen-Systemen	20
2.3.2. Die Dispersionsrelation von kohärenten Phononen in Multilagensystemen	21
3. Die Nanokalorimetrische Methode	23
3.1. Sensoren	23
3.1.1. Funktionsweise der Sensoren	24
3.1.2. Wärmeverluste	25
3.1.2.1. Stefan-Boltzmann-Gesetz der Wärmestrahlung	25
3.1.2.2. Fourier-Gesetz der Wärmeleitung	26
3.1.3. Kalibrierung der Sensoren	26
3.1.4. Stabilisierung der Sensoren	28

3.2.	Messaufbau und Steuerung	28
3.3.	Die nanokalorimetrischen Verfahren	30
3.3.1.	Funktionsweise DC-Kalorimetrie	30
3.3.1.1.	Glätten und Filtern bei der DC-Methode	32
3.3.1.2.	Korrektur der Wärmeverluste	32
3.3.2.	Funktionsweise AC-Kalorimetrie	33
3.3.2.1.	Glätten und Filtern bei der AC-Methode	35
3.3.3.	Die DC- und AC-Methode im Vergleich	36
4.	Methoden und Materialien	39
4.1.	Experimentelle Methoden	39
4.1.1.	Elektronen- und Ionenmikroskopie	39
4.1.1.1.	Rasterelektronenmikroskopie (REM)	39
4.1.1.2.	Transmissionselektronenmikroskop (TEM)	40
4.1.1.3.	Fokussierter Ionenstrahl (FIB)	40
4.1.2.	Ionenstrahlputtern	41
4.1.3.	Sputtermasken	42
4.1.4.	Kryo-Kammer	43
4.2.	Die FEA-Methode	43
4.2.1.	Das Modell	44
4.2.2.	Materialparameter für die Simulation	46
4.2.2.1.	Siliciumnitrid SiN _x	47
4.2.2.2.	Platin Pt	48
5.	Analyse der nanokalorimetrischen Methode	49
5.1.	Experimentelle Untersuchungen	50
5.1.1.	Gold-Film im REM	50
5.1.1.1.	Versuchsdurchführung	51
5.1.1.2.	REM-Aufnahmen	52
5.1.1.3.	Nanokalorimetrische Messungen	53
5.1.2.	Bismut-Partikel in der Sputterkammer	55
5.1.2.1.	Versuchsdurchführung	55
5.1.2.2.	Heizratenabhängigkeit der kalorimetrischen Kurven	56

5.1.2.3.	REM und TEM Untersuchungen	58
5.1.2.4.	Weitere experimentelle Beobachtungen	62
5.1.3.	Gold-Partikel in der Kryo-Kammer	67
5.1.3.1.	Versuchsdurchführung	67
5.1.3.2.	Bestimmung der eff. Wärmekapazität mit der AC- und der DC- Methode	67
5.2.	Ergebnisse der Simulationen	71
5.2.1.	Erste Ergebnisse	71
5.2.2.	Einfluss der Probeneigenschaften auf die nanokalorimetrische Messung . .	74
5.2.2.1.	Variation der Probenparameter (Geometrie 1)	75
5.2.2.2.	Variation der Probengeometrie	77
5.2.2.3.	Einfluss der Probenmasse (Geometrie 2)	79
5.2.2.4.	Vergleich der Simulation mit dem Experiment am Golfilm . . .	81
5.2.3.	Einfluss der Heizrate	83
5.2.3.1.	Einfluss der Heizrate auf die effektive Wärmekapazität	84
5.2.3.2.	Einfluss der Heizrate auf die Temperaturverteilung auf dem Sensor	85
5.3.	Diskussion der nanokalorimetrischen Methode	87
5.3.1.	Qualität des FEA-Modells	87
5.3.2.	Einfluss der Probe und der Heizrate auf die nanokalorimetrische Messung	89
5.3.3.	Diskussion der Messung des Gold-Films im REM	92
5.3.4.	Diskussion der Messung von Bismut-Partikeln in der Sputteranlage	95
5.3.4.1.	Anmerkung zu der Simulation der Bismut-Probe	95
5.3.4.2.	Die effektive Wärmekapazität unterhalb des Schmelzpunktes . .	96
5.3.4.3.	Heizratenabhängigkeit der effektiven latenten Wärme L^*	97
5.3.4.4.	Heizratenabhängigkeit des Breite und der Position des Schmelz- maximums	99
5.3.4.5.	Diskussion der weiteren experimentellen Beobachtungen	104
5.3.5.	Vergleich der DC- und der AC-Nanokalorimetrie	109
5.3.6.	Temperaturkalibrierung	110
5.3.7.	Elektronik	110
5.3.8.	Probendeposition	111
5.3.9.	Quantitative Wärmekapazitätsmessungen mit dem Nanokalorimeter . . .	113

6. Untersuchungen von Gold-Nanopartikeln	117
6.1. TEM-Untersuchung an gesputterten Gold-Nanopartikeln	117
6.1.1. Probendeposition	118
6.1.2. Hochauflösende TEM-Untersuchung an gesputterten Gold-Nanopartikeln .	119
6.1.3. Kontaktwinkel von Gold-Nanopartikeln mit Silicium Nitrid	123
6.2. Gold-Nanopartikel auf dem nanokalorimetrischen Sensor	124
6.2.1. Nanokalorimetrische Messungen	126
6.2.2. Die gemessene Wärmekapazität im Vergleich zu der Bulk-Wärmekapazität	127
6.2.3. REM-Untersuchungen	128
6.2.4. TEM-Untersuchungen	129
6.3. Diskussion der Messungen an Gold-Nanopartikeln	134
6.3.1. Symmetrie der Gold-Nanopartikel auf Siliciumnitrid	134
6.3.2. Vergleich der gemessenen Wärmekapazität mit Bulk-Literaturdaten . . .	135
6.3.2.1. Vergleich mit der simulierten Wärmekapazitäten von Saucedo et al.	138
6.3.2.2. Möglicher Einfluss weiterer Effekte	140
6.4. Fazit der Messungen an Gold-Nanopartikeln	141
7. Kohärente Phononen in Multilagen	143
7.1. Berechnungen und Materialien	143
7.1.1. Die Auswertungsroutine	143
7.1.2. Die verwendeten Materialparameter	144
7.2. Ergebnisse	145
7.2.1. Bandlücken und Zustandsdichte	145
7.2.2. Die Exzess-Wärmekapazität	147
7.2.3. Das Maximum der Exzess-Wärmekapazität	148
7.3. Diskussion der Wärmekapazität von Multilagen mit kohärenten Phononen	150
7.4. Fazit zu den Berechnungen der Wärmekapazität von Multilagen mit kohärenten Phononen	152
8. Zusammenfassung	153

A. Anhang	I
A.1. Bestimmung Parameter für die Simulation	I
A.1.1. Messung der Wärmekapazität des Siliciumnitrides	I
A.1.2. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von dem Platin-Heizer	II
A.1.3. Anpassung der thermischen Leitfähigkeit (κ_{SiN_x}) und der thermischen Emissionsgrade (ϵ_{SiN_x} und ϵ_{Pt}) an die Simulation	III
A.1.4. Dickenbestimmung	V
A.2. Profilometermessungen und Sputterraten	VI
A.3. Wechselwirkung des Sensors mit dem Restgas in der Kryo-Kammer	VII
A.4. Temperaturkalibrierung in der Kryo-Kammer	X
A.5. Schaltpläne	XI
Literaturverzeichnis	XII

1. Einleitung

Auf der Suche nach Materialien mit außergewöhnlichen Eigenschaften trifft man häufig auf nanoskalige Systeme. Diese Materialien weisen ein enormes Oberflächen-Volumen- bzw. Grenzflächen-Volumen-Verhältnis auf (siehe Abbildung 1.1), sodass Oberflächen- und Grenzflächen-Effekte einen starken Einfluss auf die Materialeigenschaften haben. Es ist eine Vielzahl größenabhängiger Charakteristika von Nanostrukturen bekannt, welche sich von denen des Bulk-Materials unterscheiden. Allein die in dieser Arbeit zu berücksichtigenden Effekte gewähren einen Einblick in deren Vielfalt. Beispielsweise führt bei Nanopartikeln die Oberflächenspannung zu einer Kontraktion des Kristallgitters^[2-6] oder gar zu einer Veränderung der Kristallsymmetrie^[7-13]. Auch Wärmeleitfähigkeit^[14-18], Schmelztemperatur^[19, 20] oder die Wärmekapazität^[21-66] unterliegen solchen Abhängigkeiten. Die genaue Kenntnis solcher Größenrelationen ist unerlässlich, um optimierte Materialien wie beispielsweise phononische Kristalle mit bestimmten thermischen Eigenschaften zu entwickeln.

Kalorimetrische Messungen erlauben eine direkte Analyse der thermischen Prozesse eines Materials. Die Nützlichkeit solcher Messungen wird durch die sehr umfangreiche Anzahl^[67] der verschiedenen Kalorimeter-Typen betont, welche speziell für die zu messenden Proben angepasst wurden. Für die Erforschung der Thermodynamik nanoskaliger Proben scheint die Nanokalorimetrie^[68, 69] wegen ihrer extrem hohen Sensitivität eine geeignete Methode zu sein. Jedoch wird diese aufgrund der verwendeten filigranen Sensoren von systematischen Fehlern und

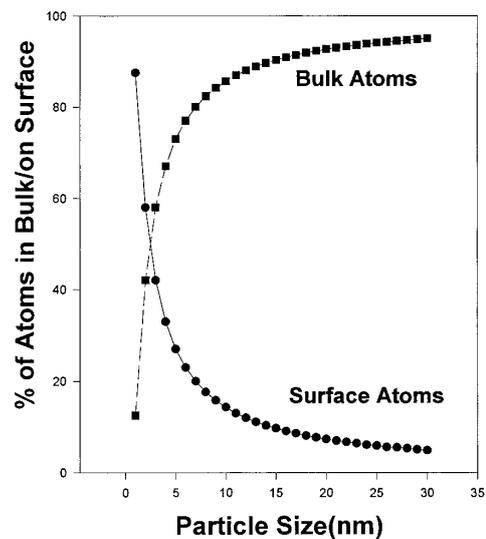


Abbildung 1.1.: Das Verhältnis von Oberflächen- zu Bulkatomen wächst bei Nanopartikeln drastisch an. Aus [1].

experimentellen Schwierigkeiten begleitet. Während in vorangegangenen Arbeiten mit diesem Verfahren hauptsächlich Phasenübergänge und kinetischen Umwandlungen analysiert wurden, soll in dieser Arbeit das Nanokalorimeter im Hinblick auf die Messung der Wärmekapazität untersucht werden. Mit Hilfe der Wärmekapazität soll ein direkter Einblick in die phononischen Eigenschaften der Nanostrukturen ermöglicht werden.

Zunächst werden die relevanten physikalischen Grundlagen erläutert und ausgewählte Literatur zu der Wärmekapazität von Nanostrukturen vorgestellt (Kapitel 2). Anschließend wird die nanokalorimetrische Methode beschrieben (Kapitel 3). Danach folgt eine Darstellung der weiteren genutzten Methoden sowie der verwendeten Materialien (Kapitel 4).

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in drei eigenständige Kapitel aufgeteilt. In dem ersten dieser Kapitel (Kapitel 5) sollen die systematischen Fehler der nanokalorimetrischen Methode anhand von gut kontrollierbaren Experimenten mit bekannten Materialien überprüft und quantifiziert werden. Dazu werden ein Gold-Film entnetzt sowie Bismut- und Gold-Partikel bei verschiedenen Heizraten untersucht. Zusammen mit Finite-Elemente-Analysen (FEA) wird die nanokalorimetrische Methode bewertet und optimale Bedingungen für die Messungen der Wärmekapazität ermittelt. Anschließend werden mit den gewonnen Erkenntnissen Messungen an Gold-Nanopartikeln durchgeführt (Kapitel 6). Vorbereitend für folgende Arbeiten wurde die spezifische Wärmekapazität von phononischen Kristallen bestimmt. Dazu werden Berechnungen an Multilagensystemen mit kohärenten Phononen präsentiert (Kapitel 7). Die Resultate werden am Ende der jeweiligen Ergebniskapitel diskutiert und mögliche Entwicklungen aufgezeigt.

2. Theoretische Grundlagen und Literaturhintergrund

Ein Pionier der Untersuchung von thermischen Eigenschaften von verschiedenen Stoffen war Joseph Black (1728-1799). Aus seinen Studien folgerte er^[70]:

[. . .] We must, therefore, conclude that different bodies, although they be of the same size, or even of the same weight, when they are reduced to the same temperature or degree of heat, whatever that may be, may contain very different quantities of the matter of heat; which different quantities are necessary to bring them to this level, or equilibrium, with one another.

Der Ursprung des hier beschriebenen Unterschieds in der Wärmekapazität verschiedener Stoffe konnte erst später mit Hilfe der Quantenmechanik beschrieben werden. Das Modell von Peter Debye^[71] (1912), welches die innere Energie eines Kristalls mit Hilfe von quantisierten Gitterschwingungen, den *Phononen*, beschreibt, sagt die temperaturabhängige Wärmekapazität richtig voraus und ist heutzutage Standardlehrstoff eines Physikstudiums.

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Wärmekapazität und die Beschreibung für n-dimensionale Systeme gemäß dem Debye-Modell beschrieben. Anschließend werden einige wichtige Arbeiten zu der Wärmekapazität von Nanopartikeln, aber auch zu anderen Nanostrukturen vorgestellt. Zusätzlich werden Untersuchungen präsentiert, die einen direkten Bezug zu den phononischen Eigenschaften der Nanostrukturen stehen, wie z.B. Schmelzpunkt-Depressionen oder größenabhängige thermische Ausdehnung.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit liegt auf der Wärmekapazität von phononischen Kristallen. Dabei wird am Ende dieses Kapitels auf die Besonderheit der phononischen Dispersionsrelation von Multilagenn mit kohärenten Phononen eingegangen. Diese bildet die Grundlage zur Berechnung der Wärmekapazität dieser Strukturen, welche am Ende dieser Arbeit präsentiert wird.

2.1. Grundlagen der Wärmekapazität

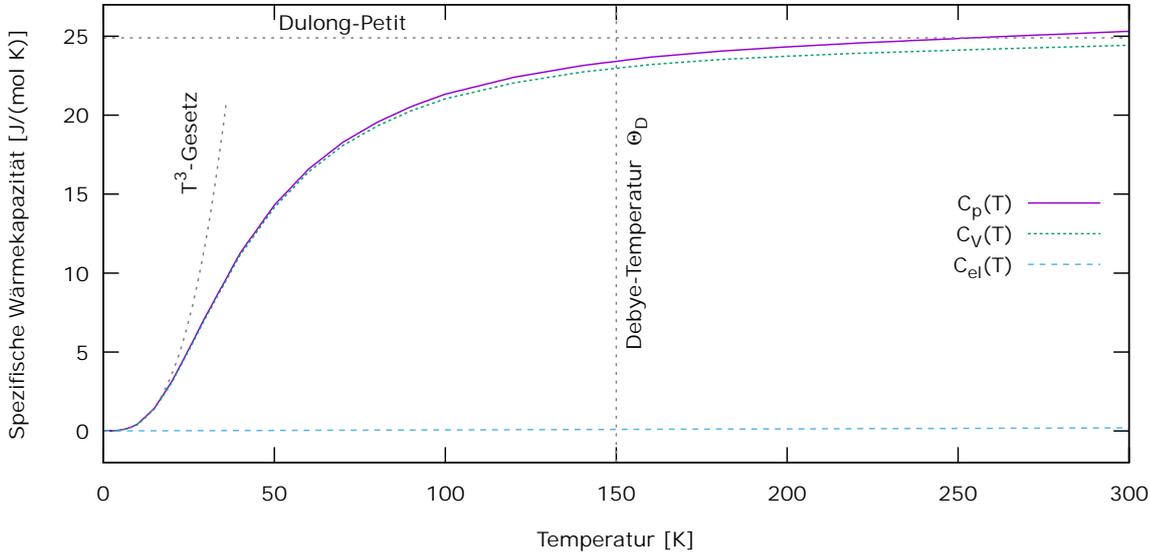


Abbildung 2.1.: Die gemessene, isobare, spezifische Wärmekapazität $C_p(T)$ von Bulk-Gold^[72] zusammen mit der daraus berechneten isochoren Wärmekapazität $C_V(T)$. Zusätzlich sind die berechnete Wärmekapazität der Elektronensystems $C_{el}(T)$, die materialspezifische Debye-Temperatur Θ_D sowie das Dulong-Petit- und das T^3 -Gesetz aufgetragen.

Die temperaturabhängige, materialspezifische Größe *Wärmekapazität* $C(T)$ beschreibt, welche Wärmemenge ΔQ einem Stoff zugeführt werden muss, um eine Temperaturerhöhung von ΔT zu erreichen:

$$C(T) = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (2.1)$$

Häufig wird diese Wärmekapazität als *spezifische Wärmekapazität* $c_{mol}(T)$ angegeben, die sich dann z.B. auf die Stoffmenge (ein Mol) oder die Masse m bezieht:

$$c(T) = \frac{\Delta Q}{\Delta T \cdot m} \quad (2.2)$$

Näherungsweise (Born-Oppenheimer-Näherung) lässt sich für einen Kristall die Wärmekapazität der Atomgitters und der Leitungselektronen getrennt betrachten:

$$C(T) = C^{\text{Gitter}}(T) + C^{\text{Elektronen}}(T) \quad (2.3)$$

Hier wird zunächst nur die Wärmekapazität der Gitters betrachtet, welche den deutlich höheren Beitrag hat, siehe Abschnitt 2.1.3. Wichtig ist es zwischen der Wärmekapazität bei konstantem

Volumen der Probe (isochor) $C_V(T)$ und bei konstantem Druck (isobar) $C_p(T)$ zu unterscheiden. Während $C_p(T)$ in der Praxis eine höhere Relevanz hat, sind die meisten theoretischen Untersuchungen für $C_V(T)$ zu finden. Zwischen diesen beiden Größen besteht folgender Zusammenhang^[73]:

$$C_p(T) = C_V(T) + TV\alpha_V^2 B \quad (2.4)$$

Dabei ist V das Volumen, α_V der Volumenausdehnungskoeffizient und B das Bulk-Modul. Für Bulk-Gold ist die gemessene isobare Wärmekapazität^[72] $C_p(T)$ und die mit Gleichung 2.4 bestimmte isochore Wärmekapazität $C_V(T)$ in Abb. 2.1 aufgetragen.

Bereits mit klassischen Betrachtungen (z.B. [73]) lässt sich zeigen, dass für einen Kristall aus N Atomen eine Wärmekapazität

$$C_V(T) = 3Nk_B \stackrel{N=N_A}{\approx} 24,9 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \quad (2.5)$$

mit der Boltzmann-Konstanten k_B zu erwarten ist. Dieser Zusammenhang ist als *Dulong-Petit-Gesetz* bekannt und besagt, dass ein Mol eines Stoffes (Avogadro-Konstante N_A) eine spezifische Wärme von 24,9 J/K hat. Jedoch zeigten Messungen^[74], dass dieser konstante Zusammenhang lediglich für hohe Temperaturen zutreffend ist. Bei tieferen Temperaturen ist ein deutlicher Abfall in der Wärmekapazität zu sehen, welcher nahe am absoluten Nullpunkt durch eine Funktion der Form $C(T) \propto T^3$ beschrieben werden kann und für $T \rightarrow 0$ gänzlich verschwindet, siehe Abb. 2.1. Die Beschreibung dieses Effektes erfordert eine quantenmechanische Betrachtung der Gitterschwingungen.

2.1.1. Gitterschwingungen, Zustandsdichte und innere Energie

Um die Gitterschwingungen eines kristallinen Materials zu beschreiben, wird oft angenommen, dass es sich bei den Atomrümpfen um Massepunkte handelt, welche mit Federn verbunden sind. Für kleine Auslenkungen aus der Ruhelage, d.h. für genügend tiefe Temperaturen, lässt sich die sogenannte *harmonische Näherung* anwenden, d.h. die Rückstellkraft auf die Atome ist proportional zur Auslenkung. Die Lösungen der resultierenden Bewegungsgleichungen sind für einen endlich großen Kristall quantisiert. Die Beschreibung dieser Schwingungen mit Quasipartikeln (Phononen), vereinfacht deren Betrachtungen erheblich. Die Dispersionsrelation $\omega(k)$ dieser Schwingung ist in Phononenzweigen geordnet. In einem dreidimensionalen Kristall mit N Atomen in der Basis existieren drei akustische (eine longitudinale und zwei transversale) und $(3N - 3)$ optische Zweige.

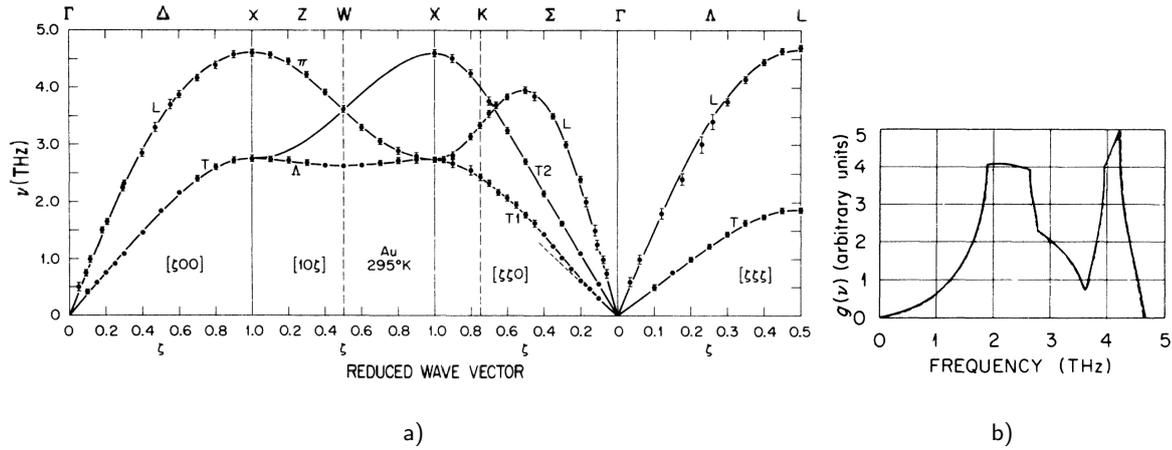


Abbildung 2.2.: a) Die phononischen Dispersionsrelationen der transversalen (T) und der longitudinalen (L) Moden von Gold in den Haupt-Symmetrierichtungen. Aus [75]. b) Die phononische Zustandsdichte für Gold. Nach [75].

In Abbildung 2.2 a) sind für Gold ($N = 1 \rightarrow 3$ akustische Zweige) für die Hauptsymmetrierichtungen aufgetragen.

Die Zustandsdichte $D(\omega)$ (Vibrational Density of States, VDOS) beschreibt, wie viele Vibrationszustände sich in dem Frequenzintervall $\Delta\omega$ bzw. wie viele Zustände sich in einem Energieintervall ΔE befinden. Die Zustandsdichte für Bulk-Gold ist in Abb. 2.2 b) exemplarisch dargestellt.

Die innere Energie eines Systems lässt sich mit dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum \hbar als Summe

$$U = U^{\text{eq}} + \sum_{k,r} f(\omega, T) \hbar \omega_{k,r} \quad (2.6)$$

über alle Zustände k in allen Phononenzweigen r bestimmen, wobei die mittlere Besetzungswahrscheinlichkeit $f(\omega, T)$ eines Zustands mit einer Frequenz ω bei einer Temperatur T mit der Bose-Einstein-Verteilungsfunktion beschrieben werden kann:

$$f(\omega, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.7)$$

Aus Gleichungen 2.1 und 2.6 folgt für die Wärmekapazität:

$$C_V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_V = \sum_{k,r} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar \omega_{k,r}}{\exp\left(\frac{\hbar \omega_{k,r}}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.8)$$

Es gibt zwei bekannte Modelle, welche die Phononenzweige annähern und so analytische Ausdrücke für die Wärmekapazität finden. Das erste Modell ist das Einstein-Modell, welches annimmt, dass

alle Atome mit derselben Frequenz ω_E schwingen. Dieses Modell gibt die Wärmekapazität eines realen Festkörpers allerdings nicht ausreichend genau wieder, da bei sehr tiefen Temperaturen hiernach ein exponentieller Anstieg

$$C_V^E(T) \propto \exp \frac{-\Theta_E}{T} \quad (2.9)$$

zu erwarten ist, was dem beobachteten T^3 -Verhalten widerspricht. Dabei ist Θ_E die materialspezifischen Einstein-Temperatur $\Theta_E = \hbar\omega_E k_B^{-1}$. Obwohl das Modell nicht geeignet ist, die Wärmekapazität eines realen Festkörpers zu beschreiben, wird es häufig genutzt, um beispielsweise die Dispersionsrelation der optischen Moden zu beschreiben, da diese in erster Näherung eine konstante Frequenz aufweisen. Das charakteristische T^3 -Verhalten gibt das Debye-Modell richtig wieder, welches im folgenden Abschnitt näher diskutiert wird. Anzumerken ist, dass für den Hochtemperaturfall sowohl das Einstein- als auch das Debye-Modell das Dulong-Petit-Gesetz richtig annähert.

2.1.2. Das Debye-Modell für i Dimensionen

Bei dem Debye-Modell wird die Zustandsdichte der akustischen Phononen angenähert. Dazu wird eine lineare Dispersionsrelation $\omega(k) = vk$ mit der Gruppengeschwindigkeit v angenommen. Daraus folgt für eine i -dimensionale Probe eine Zustandsdichte der Form^[76]:

$$D_{iD}(\omega) \propto \omega^i \quad (2.10)$$

Unter der Bedingung, dass die Anzahl der Zustände N erhalten bleiben muss, wird die Zustandsdichte oberhalb einer Frequenz ω_D , der *Debye-Frequenz*, abgeschnitten. Diese Frequenz lässt sich beispielsweise für den dreidimensionalen Fall zu

$$\omega_D = v \sqrt[3]{\frac{6\pi^2 N}{V}} = vk_D \quad (2.11)$$

bestimmen, wobei eine Abhängigkeit von der Schallgeschwindigkeit und der Teilchendichte $\rho = N/V$ vorhanden ist. k_D ist die *Debye-Wellenzahl*. Die Frequenz ω_D lässt sich der sogenannten *Debye-Temperatur* Θ_D zuordnen:

$$k_B \Theta_D = \hbar \omega_D \quad (2.12)$$

Diese Definition erlaubt eine vereinfachte Beschreibung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen und erleichtert den Vergleich verschiedener Materialien. Diese Annahmen ermöglichen nun die

analytische Bestimmung der Wärmekapazität $C_{V,iD}$ eines i -dimensionalen Kristalls:^[76]

$$\begin{aligned} C_{V,3D} &= \frac{k_B k_D^3}{6\pi^2} F_3 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \\ C_{V,2D} &= \frac{k_B k_D^2}{4\pi^2} F_2 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \\ C_{V,1D} &= \frac{k_B k_D^1}{\pi} F_1 \left(\frac{\Theta_D}{T} \right) \end{aligned} \quad (2.13)$$

mit

$$F_i(z) = iz^{-i} \int_0^z \frac{x^{i+1} e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (2.14)$$

Für sehr tiefe Temperaturen lässt sich außerdem zeigen, dass $C_{V,iD}$ proportional zu T^i ist.

2.1.2.1. Anmerkung zur Debye-Temperatur

Es hat sich gezeigt, dass eine konstante, materialspezifische Debye-Temperatur die Wärmekapazität nur näherungsweise beschreiben kann. Dies ist unmittelbar der stark vereinfachten Näherung der Zustandsdichte zuzuschreiben^[77, 78]. Für eine genauere Beschreibung der Wärmekapazität wird daher in der Literatur auch häufig eine temperaturabhängige Debye-Temperatur $\Theta_D(T)$ angegeben. Für Bulk-Gold beispielsweise^[64] nimmt sie im Temperaturbereich von 0 K bis 300 K Werte zwischen 145 K und 165 K an.

2.1.3. Wärmekapazität des Elektronensystems

Die Wärmekapazität des Elektronensystems mit N Elektronen lässt sich näherungsweise im Modell des freien Elektronengases schreiben als^[73]:

$$C_{el}(T) = \frac{\pi^2}{2} N k_B \frac{T}{T_F} = \gamma T \quad (2.15)$$

Dabei ist die Fermi-Temperatur T_F eine abstrakte, materialspezifische Temperatur, bei welcher die kinetische Energie $k_B T_F$ der Fermi-Energie entsprechen würde. Häufig ist auch die Schreibweise mit dem Sommerfeldkoeffizienten γ zu finden. Aufgrund einiger Annahmen bei der Herleitung dieses Zusammenhangs (keine Wechselwirkung der Elektronen untereinander und mit den Atomrümpfen), ist eine quantitative Übereinstimmung nicht immer gegeben. Beispielsweise beträgt für Gold der experimentelle Wert $\gamma_{exp.} = 0,729$ und ist damit etwa 14% größer als der theoretisch bestimmte Wert $\gamma_{theo.} = 0,642$ ^[79]. Die anhand des theoretischen Wertes bestimmte spezifische Wärme des Elektronensystems ist ebenfalls in Abbildung 2.1 aufgetragen. Der Beitrag zur gesamten

Wärmekapazität ist sehr gering. Somit scheint eine Vernachlässigung der Wärmekapazität des Elektronensystems für die Betrachtungen in dieser Arbeit in erster Näherung gerechtfertigt zu sein und wird im Folgenden nicht weiter betrachtet.

2.2. Die Wärmekapazität von Nanopartikeln

Es existiert eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Studien zu der Wärmekapazität von Nanopartikeln. Diese Untersuchungen beleuchten unterschiedliche Aspekte, verschiedene Temperaturbereiche und eine Vielzahl von Materialien. An dieser Stelle wird der Stand der Forschung zu den Größeneffekten auf die Wärmekapazität der Nanopartikel zusammengefasst.

2.2.1. Theoretische Untersuchungen

Die aktuellen theoretischen Studien deuten darauf hin, dass im Wesentlichen drei Faktoren für die Veränderung der phononischen Zustandsdichte von metallischen Nanopartikeln gegenüber dem Bulk-Material verantwortlich sind:^[57, 64, 80, 81]

Diskretes Spektrum Wird die Probengröße immer kleiner, so verliert das Phononenspektrum seinen kontinuierlichen Charakter und geht in ein diskretes Spektrum über. Dabei spielt die Minimalfrequenz eine wichtige Rolle. Der Einfluss dieses Effektes auf die Wärmekapazität ist insbesondere bei sehr tiefen Temperaturen ($\ll 10$ K) nicht zu vernachlässigen und führt dort zu einer Verringerung der Wärmekapazität gegenüber dem Bulk.

Schwingungsmoden an der Oberfläche Bei Nanopartikeln leisten die Schwingungsmoden an der Oberfläche aufgrund des hohen Oberflächen-Volumen-Verhältnisses (Siehe Abb. 1.1) einen wesentlichen Beitrag zu der phononischen Zustandsdichte der Partikel. Durch diese Moden kommt es zu einer Erhöhung der Wärmekapazität gegenüber der des Bulkmaterials mit einem Maximum bei einer Temperatur T_{\max} , welche bei etwa 17,5% der Debye-Temperatur (Gold: $T_{\max} \approx 26,3$ K) liegt.

Veränderung der Kristalleigenschaften Die Oberfläche übt eine mechanische Spannung auf die Nanopartikel aus und verändert somit auch die Struktur (z.B. Kontraktion des Gitters und Pseudomorphismen) und damit auch die mechanischen Eigenschaften. Dies kann zu einer Veränderung der Gestalt des Phononenspektrums führen und hat einen Einfluss auf den gesamten Frequenzbereich und die Wärmekapazität unterhalb der Debye-Temperatur.

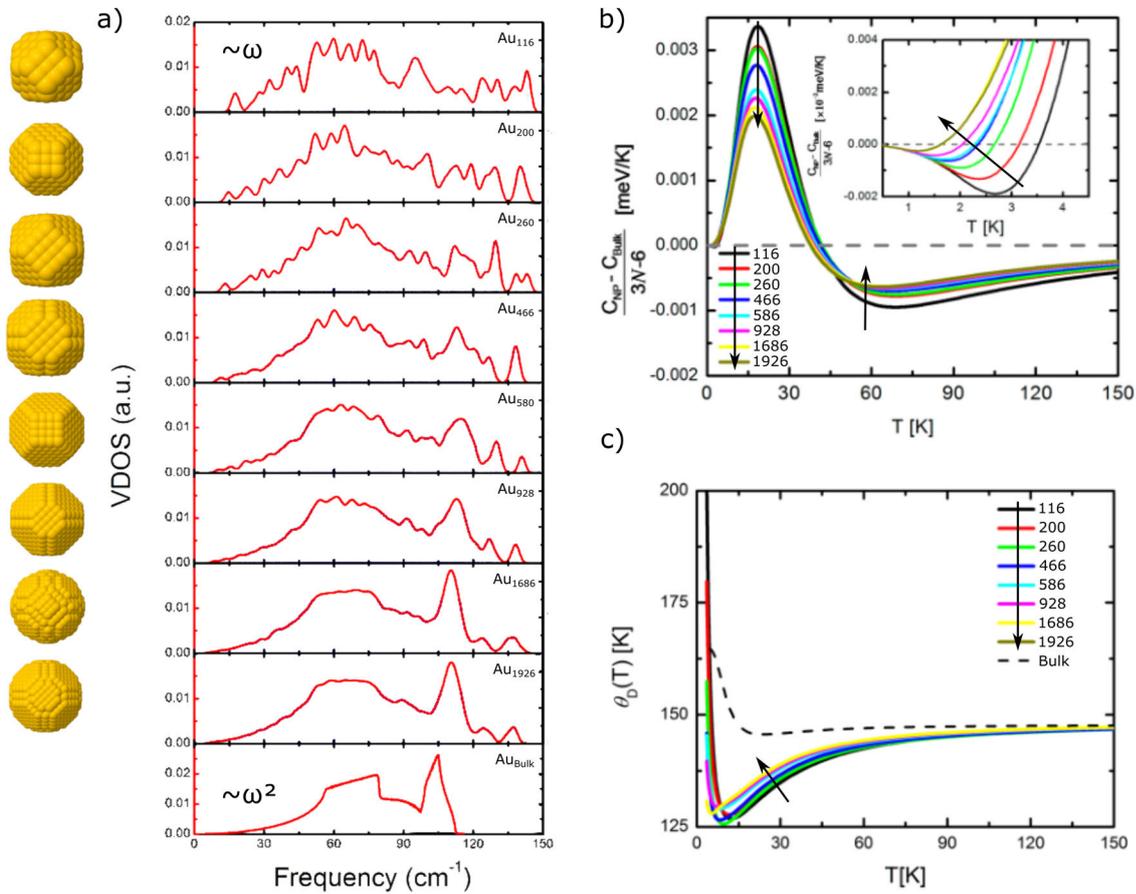


Abbildung 2.3.: a) Die Zustandsdichten und Phononenspektren von Gold-Nanopartikeln mit FCC Symmetrie verschiedener Größe und Form (1,4 nm-3,8 nm). Die Anzahl der Atome N in den Partikeln Au_N nimmt von oben nach unten zu. b) Die berechnete phononische Wärmekapazität der Nanopartikel C_{NP} im Vergleich zum Bulk C_{Bulk} . c) Die temperatur-, größen- und formabhängige Debye-Temperatur Θ_D (nach [64]).

Eine detaillierte Studie zu der form- und größenabhängigen Zustandsdichte von Gold-Nanopartikeln ist 2013 von Saucedo, Salazar, Pérez und Garzón^[64] publiziert worden. In Abbildung 2.3 a) ist die mit einer MD- (*Molekulardynamik*) Simulation ermittelte Zustandsdichte für unterschiedliche Nanopartikel zu sehen. Die Autoren haben anhand dieser Zustandsdichte die Wärmekapazität der Nanopartikel und des Bulk-Materials bestimmt (siehe Gleichung 2.8). Die Differenz dieser Wärmekapazitäten ist in Abbildung 2.3 b) zu sehen, wobei eine Normierung pro Schwingungsgrad ($3N - 6$) vorgenommen wurde.

Anhand dieser Simulationen werden im Folgenden exemplarisch die Details der Wärmekapazität der Nanopartikel erläutert:

Für immer kleiner werdende Partikel verliert die Zustandsdichte (*Vibrational Density of States*, VDOS) ihren kontinuierlichen Charakter und geht in ein diskretes Spektrum über. Dabei öffnet sich bei niedrigen Frequenzen in dem Fenster $[0; \omega_{\min}[$ eine Bandlücke (*akustische Lücke*). Diese nicht verschwindende Minimalfrequenz ω_{\min} hängt nach Schäfer^[48] „im Allgemeinen von der Gestalt des Körpers“ ab. Näherungsweise kann angenommen werden, dass die halbe Wellenlänge nicht größer als der Partikeldurchmesser d sein darf, sodass die Minimalfrequenz sich mit der Schallgeschwindigkeit v schreiben lässt als:

$$\omega_{\min} \approx \frac{v}{2d} \quad (2.16)$$

Für größer werdende Partikel geht $\omega_{\min} \xrightarrow{d \rightarrow \infty} 0$, sodass sich die akustische Lücke schließt. Diese Lücke führt zu einer Verringerung der Wärmekapazität bei sehr tiefen Temperaturen und ist in dem Einschub in Abbildung 2.3 b) zu sehen. Nach Schäfer ist so bei tiefen Temperaturen kein T^3 -Verhalten wie bei Debye zu erwarten, sondern ein exponentielles Verhalten (wie im Einstein-Modell).

Pionierarbeit zu dem Verständnis der Wärmekapazität von Nanopartikeln leisteten Baltes und Hilf^[53], indem sie Tieftemperatur-Messungen an Blei Nanopartikeln von Novotny et al.^[23] (s.u.) erklärten. Dazu summierten sie die Schwingungsmoden der Partikel auf, anstatt diese durch ein Integral anzunähern. Somit wurde der Einfluss der Diskretisierung des Spektrums und der Minimalfrequenz berücksichtigt und ein Ausdruck gefunden, welcher die gemessene Wärmekapazität richtig wiedergibt.

Ein allgemeiner Ausdruck für den Einfluss der Diskretisierung des phononischen Spektrums in räumlich beschränkten Systemen wurde von Prasher und Phelan^[60, 61] hergeleitet. Dabei wurde die Wärmekapazität als Summe c_{sum} über die einzelnen Zustände bestimmt und mit der durch das Debye-Integral bestimmten Wärmekapazität c_{int} verglichen. Dabei fanden sie folgenden Zusammenhang:

$$\frac{c_{\text{sum}}}{c_{\text{int}}} = 1 - \frac{A\Theta_D}{N_{\text{eff}}T} \quad (2.17)$$

$A = \frac{3\pi}{\sqrt[3]{24\pi^2}} \approx 1,52$ ist dabei eine positive Konstante und N_{eff} berücksichtigt die Art und den Grad der räumlichen Beschränkung. Bei sehr dünnen Filmen beispielsweise entspricht N_{eff} gerade der Anzahl der Atomlagen, aus welcher der Film besteht. Für ein würfelförmiges Nanopartikel aus N^3 Atomen ergibt sich $N_{\text{eff}} = N^2/\sqrt{3}$. Der Einfluss der Diskretisierung führt also zu einer Reduktion

der Wärmekapazität gegenüber dem Bulk-Material, wobei insbesondere der Tieftemperaturbereich betroffen ist.

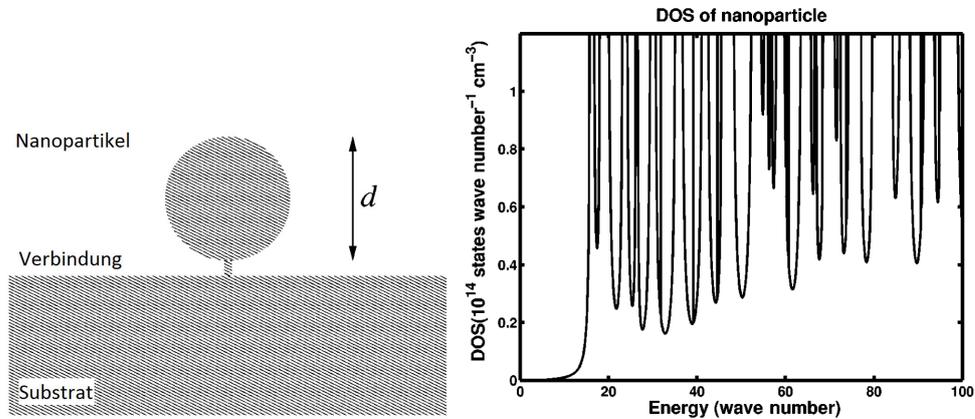


Abbildung 2.4.: Links: An ein Substrat gekoppeltes Nanopartikel (nach [82]); Rechts: Die Zustandsdichte eines 10 nm Si-Nanopartikels für kleine Frequenzen (aus [82]).

Eine Arbeit von Patton und Geller^[82] belegt, dass die Phononen in einem Nanopartikel durch eine (schwache) Kopplung an ein Substrat beeinflusst werden. Die simulierte Situation ist in Abbildung 2.4 zu sehen. Verbunden ist das Nanopartikel mit einem zylinderförmigen Verbindungsstück. In dem simulierten Fall bestehen Substrat, Nanopartikel und Verbindungsstück aus Silicium. Die Autoren konnten zeigen, dass die für ein isoliertes Nanopartikel diskrete Zustandsdichte deutlich aufgeweitet wird und dass Frequenzen auch unterhalb der Minimum-Frequenz mit endlicher Wahrscheinlichkeit auftreten. Weiter betonen die Autoren, dass mehr Kontaktpunkte der Nanopartikel zu einem weiteren Anstieg der Zustandsdichte zwischen den Maxima und unterhalb der „Minimumfrequenz“ führen wird. Der genaue Einfluss dieses Effektes auf die Wärmekapazität ist nicht bekannt. Jedoch kann aus den Ergebnissen von Schäfer und Prasher et al. geschlossen werden, dass durch die mechanische Kopplung eine Veränderung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen zu erwarten ist.

Eine weitere Auffälligkeit in der Zustandsdichte $D(\omega)$ für immer kleiner werdende Partikel ist der Übergang von einem quadratischen Verhalten $D(\omega) \propto \omega^2$ zu einem linearen Zusammenhang $D(\omega) \propto \omega$, siehe Abbildung 2.3 a). Dies wurde bereits bei früheren Simulationen erkannt, z.B. von Kara et al.^[57] oder Hu et al.^[58]. Dabei wurde gezeigt, dass dieser Beitrag durch die äußere Atomlage der Nanopartikel verursacht wird. Verglichen mit den Schwingungsmoden des Bulks haben die Oberflächenmoden (*Surface Phonons*) meist eine niedrigere Energie und sind daher bei niedrigeren

Frequenzen im Spektrum anzutreffen. Die Untersuchungen von Saucedo et al.^[64] zeigten jedoch auch, dass einige hochfrequente Moden an den Kanten existieren können, welche oberhalb der Maximalfrequenz des Bulks liegen (siehe dazu Abb. 2.3 und Animationen in der online Version von [64]). Der Beitrag der niederenergetischen Oberflächenmoden dominiert jedoch, was im Vergleich zu dem Bulkmaterial zu einem Maximum bei $T_{\max} \approx 20$ K in der Darstellung der Wärmekapazität (Abb. 2.3) führt. Die Position des Maximums ist in guter Übereinstimmung zu früheren Untersuchungen mit Hilfe der *Continued Fraction* Methode von Trégila und Desjuguères^[81], welche ein Maximum bei

$$T_{\max} \approx 0.175\Theta_D \quad (2.18)$$

vorhersagt. Außerdem zeigen deren Berechnungen, dass hauptsächlich die Schwingungen der Oberflächenatome senkrecht zur Oberfläche zu den niederenergetischen Schwingungen beitragen. Die Schwingungen parallel zur Oberfläche sind hingegen mit den Schwingungen im Bulk vergleichbar. Eine zu ω proportionale Zustandsdichte ist typisch für ein zweidimensionales System. Bereits lange vor den Simulationen hat Victor^[52] ein Core-Shell-Modell vorgeschlagen, welches damalige Messungen gut beschrieb und durch die Erkenntnisse zu den Oberflächenmoden von Kara et al.^[57] als erste Näherung gerechtfertigt scheint.

Als letztes ist festzustellen, dass sich das gesamte Zustandsspektrum für immer kleiner werdende Partikel zu höheren Frequenzen verschiebt. Besonders deutlich ist dies an dem Maximum zu sehen, welches für das Bulk-Gold bei etwa 105 cm^{-1} liegt (siehe Abb. 2.3 a). Dies hängt unmittelbar mit der Gitterkontraktion zusammen, welche durch die Oberflächenspannung induziert wird. Die mit der Kontraktion einhergehende Verschiebung des Spektrums lässt sich mit dem einheitenlosen materialspezifischen Grüneisenparameter γ beschreiben^[56, 83] :

$$\frac{\Delta\omega}{\omega} = -\gamma \frac{\Delta V}{V} \quad (2.19)$$

Zu beachten ist, dass γ von dem Phononenzweig abhängt. Typischerweise nimmt γ einen Wert zwischen 1 und 2 an^[84]. Verschieben sich die Zustände zu höheren Frequenzen, so werden diese nach der Bose-Einstein-Verteilung (Gl. 2.7) erst bei höheren Temperaturen besetzt. Daraus folgt, dass auch die innere Energie kleiner ist und sich somit auch die Wärmekapazität (Gl. 2.8) reduziert. Saucedo beobachtet bei seinen Simulationen (Abb. 2.3) eine Verringerung der Wärmekapazität der Nanopartikel gegenüber dem Bulk im Bereich von 40 K bis etwa 150 K.

Für höhere Temperaturen ist zu erwarten, dass die Wärmekapazität der Nanopartikel sich wie die des Bulks dem Dulong-Petit-Gesetz annähert.

In Abbildung 2.3 c) ist zusätzlich die temperaturabhängige Debye-Temperatur zu sehen, welche die oben genannten Besonderheiten der Nanopartikel berücksichtigt, vgl. Abschnitt 2.1.2.1.

2.2.2. Experimentelle Untersuchungen

Experimentelle Studien der Wärmekapazität von Nanopartikeln stellen eine Herausforderung aufgrund der geringen Empfindlichkeit konventioneller Kalorimeter dar. Nachfolgend werden die gebräuchlichsten Methoden vorgestellt:

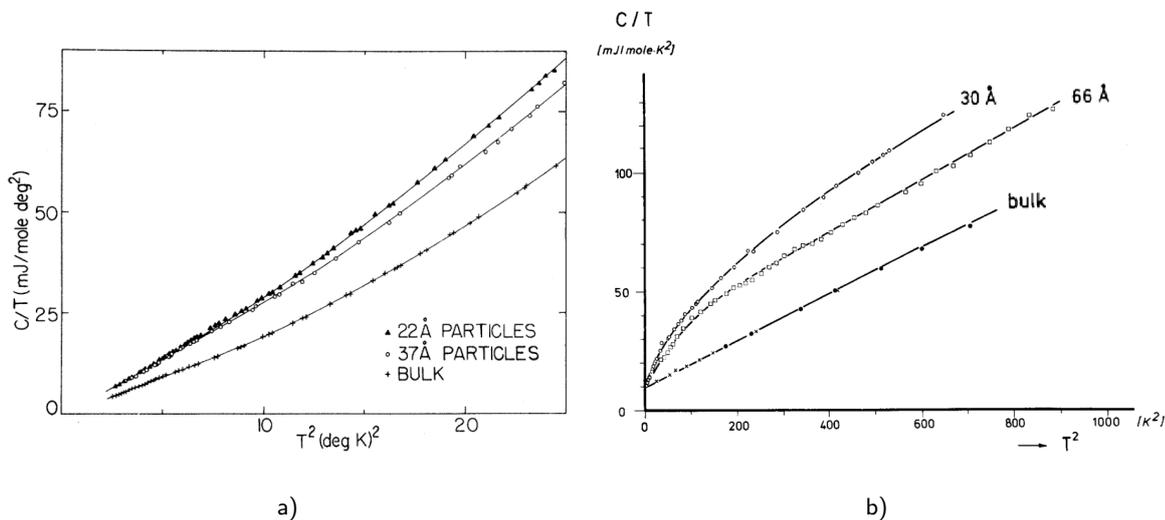


Abbildung 2.5.: Die gemessene Wärmekapazität von a) (supraleitenden) Blei-Nanopartikeln in Glasporen (aus [23]) und b) gepressten Palladium-Nanopartikeln (aus [24]).

Novotny, Meinecke und Watson^[23] präsentierten 1972 ein Verfahren, bei welchem Blei-Nanopartikel in Glasporen eingelagert werden. Dazu wird geschmolzenes Metall in ein poröses Glas gegossen.^[85] Bei dem Abkühlen ziehen sich die Nanopartikel etwa $0,1 \text{ \AA}$ stärker zusammen als das Glas, sodass die entstandenen nahezu sphärischen Nanopartikel nur noch eine minimale Kontaktfläche zu dem Glas haben. Die Probengröße beträgt nur wenige Gramm. Die gemessenen Wärmekapazitäten der $2,2 \text{ nm}$ bzw. $3,7 \text{ nm}$ großen Partikel zeigen eine deutliche Erhöhung gegenüber den Bulk-Daten, siehe Abbildung 2.5 a).

Bei einer häufig anzutreffenden Vorgehensweise werden die Nanopartikel in einige mg schwere Pellets gepresst. Die erste Arbeit wurde 1977 von Comsa, Heitkamp und Råde^[24] veröffentlicht,

wobei etwa 30 mg schwere Tabletten aus Palladium-Partikeln mit einer Größe von 3,0 nm und 6,6 nm analysiert wurden, siehe Abbildung 2.5 b). Da die Tabletten etwa eine Dichte von 44% des Bulk-Materials aufweisen, schlossen die Autoren, dass zumindest ein Teil der Oberfläche als freie Oberfläche vorliegen muss. Auch hier wurde eine Erhöhung der Wärmekapazität der Nanopartikel gegenüber den Bulk-Werten ermittelt.

Bei einem weiteren experimentellen Ansatz werden Nanopartikel dispers in einer Flüssigkeit gelöst^[31, 32]. Mit dieser Methode können jedoch nicht so tiefe Temperaturen wie mit anderen Methoden erreicht werden. In [32] beispielsweise wird von Messungen an dispers gelösten MgO, ZnO und ZrO₂ Partikeln in dem Temperaturbereich von etwa 243 K bis 473 K berichtet. Es ist keine Untersuchung bekannt, welche die Wechselwirkung der Nanopartikel mit der umgebenden Flüssigkeit beschreibt.

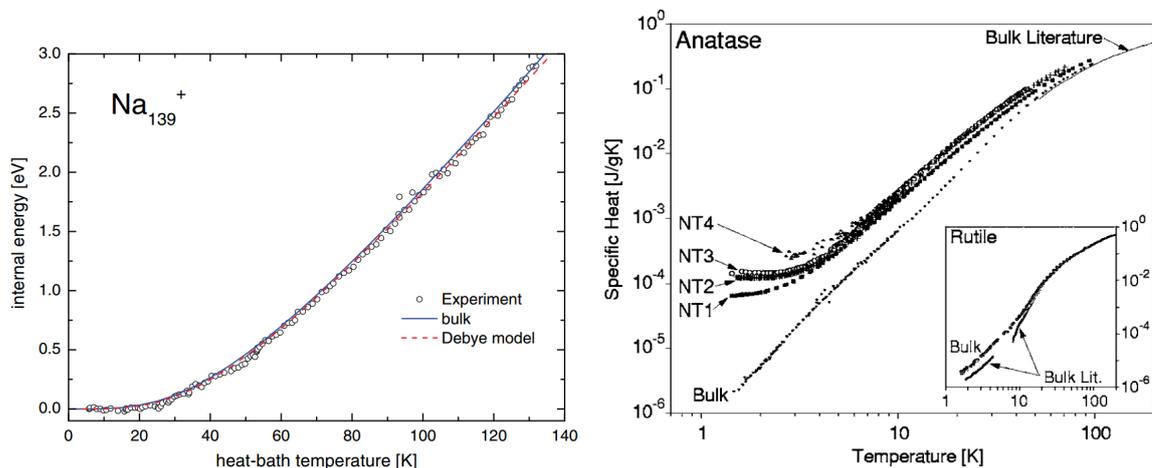


Abbildung 2.6.: a) Die gemessene innere Energie eines Natrium-Teilchens in einer Ionenfalle (aus [80]). b) Die gemessene Wärmekapazität von Anatas-Nanotubes (aus [44]).

Eine Alternative zu der Untersuchung mit klassischen Kalorimetern wurde 2011 von Hock et al.^[80] vorgestellt. Dabei wurde die innere Energie eines Natrium-Partikels aus 139 Atomen in einer Ionenfalle untersucht. Die gemessene Differenz zu der inneren Energie nach dem Debye-Modell ist dabei sehr klein (Abb. 2.6 a)), sodass auch der Unterschied in der Wärmekapazität (siehe Gleichung 2.1) ebenfalls klein ausfällt. Die Autoren warfen dabei die Frage auf, ob die großen Abweichungen früherer Messungen möglicherweise von Vibrationsmoden an Nanopartikel-Nanopartikel- oder Nanopartikel-Matrix-Grenzflächen verursacht worden sind. Dieser Frage stellen Saucedo et al.^[86] 2013 eine Simulation (ähnlich zu den an Gold-Partikeln, s. o.) entgegen, welche für das

Na₁₃₉-Partikel zeigt, dass eine geringe Abweichung von dem Bulk-Verhalten zu erwarten ist. Damit wurde belegt, dass die Messung von Hock et al. nicht zwangsläufig den Erkenntnissen zu der Wärmekapazität von Nanopartikeln widerspricht.

Es existieren zahlreiche experimentelle Untersuchungen der Wärmekapazität von Nanopartikeln. Aus einem Vergleich dieser Ergebnisse mit den theoretischen Untersuchungen kann insbesondere der Beitrag durch die Oberflächenphononen als gut untersucht angesehen werden. In einer sorgfältigen Untersuchung von Boerio-Goates et al.^[30] beispielsweise ist ein Maximum in $C_{NP} - C_{Bulk}$ bei Rutil- und Anatas-Pellets deutlich zu erkennen.

Eine Messung, welche ein Absenken der Wärmekapazität der Nanopartikel gegenüber den Bulk-Werten bei tiefen Temperaturen durch die akustische Lücke, oder bei höheren Temperaturen durch Verschiebung einiger Moden zu hohen Frequenzen (wie beispielsweise in den Simulationen zu den Gold-Partikeln von Saucedo et al.) deutlich zeigt, ist nicht bekannt. Dies kann einerseits an dem begrenzten Temperaturbereich konventioneller Kalorimeter liegen. Andererseits kann die Probenpräparation möglicherweise die thermischen Eigenschaften der Nanopartikel beeinträchtigen. In Pellets beispielsweise könnte der mechanische Kontakt der Partikel untereinander den Stresszustand gegenüber freien Partikeln verändern und auch die Wärmekapazität beeinflussen. Für Nanopartikel ist keine Veröffentlichung einer experimentellen Arbeit bekannt, welche den Effekt des Kontakts der Partikel untereinander oder mit einer Matrix untersucht. Es existiert jedoch eine experimentelle Studie von Dames et al.^[44] an Anatas- (TiO₂) Nanotubes, welche bei Temperaturen unter 10 K einen Effekt auf die Wärmekapazität zeigt. Dabei wurden die Nanotubes mit unterschiedlichem mechanischen Druck zu Pellets gepresst. Die Wärmekapazität dieser Pellets zeigt bei tiefen Temperaturen kein gegen den Ursprung abfallendes Verhalten, sondern einen konstanten Wert, (siehe Abbildung 2.6 b). Die Autoren folgern, dass die abgeflachte Wärmekapazität möglicherweise durch Beiträge niederfrequenter Schwingungen der Nanotubes gegeneinander verursacht wird. Es konnte allerdings kein direkter Zusammenhang von dem Anpressdruck und der Wärmekapazität der Pellets hergestellt werden.

2.2.3. Weitere Untersuchungen

Es existieren weitere wichtige Untersuchungen an Nanopartikeln, welche einen tieferen Einblick in die phononischen Eigenschaften gewähren.

Eine sehr bekannte Eigenschaft von Nanopartikeln ist die Schmelzpunkt-Depression, wobei

sich mit abnehmender Größe der Partikel die Schmelztemperatur drastisch reduzieren kann. Luo et al.^[20] untersuchten diesen Effekt für Gold-Nanopartikel, welche im Kontakt mit einem Substrat sind. Für Nanopartikel mit einem Kontaktwinkel zu dem Substrat kleiner als 90° wird die Schmelztemperatur stärker als bei „freien Partikeln“ reduziert. Bei größeren Kontaktwinkeln finden sie eine leicht geringere Schmelzpunkt-Depression. Diese Abhängigkeit unterstreicht die Wichtigkeit der Berücksichtigung des Substrats bei der thermischen Analyse von Nanopartikeln.

Comaschi et al.^[87] untersuchten die thermische Ausdehnung von Gold-Nanopartikeln (mit FCC-Symmetrie) mit Hilfe von *extended X-ray absorption fine structure*- (EXAFS) Messungen. Abbildung 2.7 zeigt die Daten der Autoren. Dabei ist ein deutlicher Übergang von dem Bulk-Verhalten für die großen Partikel hin zum Verschwinden der thermischen Ausdehnung bei kleinen Partikeln zu sehen. Die Autoren konnten belegen, dass die diskreten elektronischen Energieniveaus der Nanopartikel dieses Verhalten erklären kann. Es ist keine Studie bekannt, welche den Einfluss der diskreten elektronischen Energieniveaus auf die Wärmekapazität der Nanopartikel untersucht.

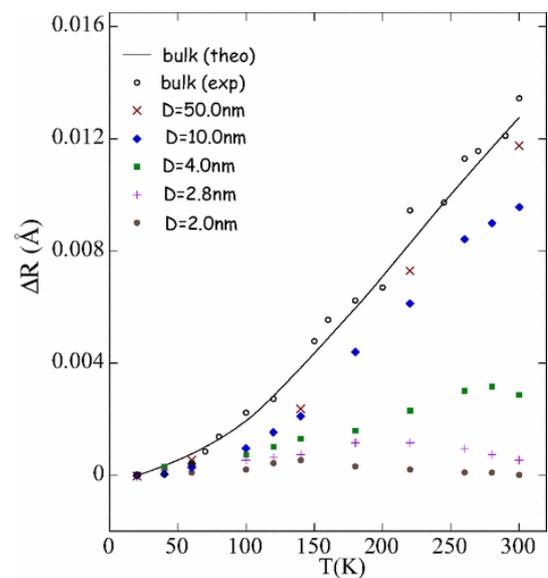


Abbildung 2.7.: Die gemessene größenabhängige thermische Ausdehnung von Gold-Nanopartikeln (aus [87]).

Eine weitere Eigenschaft von Nanopartikeln ist, dass sich deren Kristallsymmetrie mit abnehmender Größe aufgrund des Einflusses der Oberflächenspannung ändern kann. In einer temperaturabhängigen Untersuchung von Gold-Nanopartikeln mittels hochauflösender Elektronentransmissionsmikroskopie (HRTEM) fanden Barnard et al.^[13] neben Partikeln mit der für Bulk-Gold charakteristischen FCC-Struktur auch Partikel mit ikosaedrischer und dekaedrischer Symmetrie.

Die untersuchten Partikel wurden dabei durch Reduktion von AuCl_4H hergestellt. Sie veröffentlichten außerdem eine *Quantitative Phase Map*, siehe Abbildung 2.8, welche mit Hilfe von *realistic first principle*-Berechnungen entstanden ist. Anhand dieses Diagramms lässt sich ablesen, bei welchem Durchmesser und bei welcher Temperatur die Nanopartikel in welcher Struktur vorliegen. Für die im TEM beobachteten Partikel (Durchmesser $D \approx 5 \dots 11$ nm) bei Temperaturen von 300 K

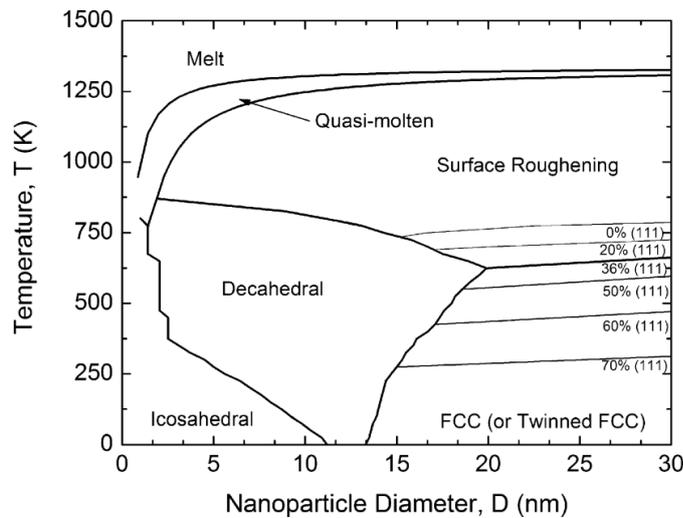


Abbildung 2.8.: *First-Principle Calculations:* Die Größen- und Temperaturabhängigkeit der Struktur von Gold-Nanopartikeln (aus [13])

bis etwa 1250 K konnten die Autoren die Struktur direkt mit der erwarteten Struktur aus dem Diagramm vergleichen.

2.2.4. Fazit der Literaturrecherche

Auch wenn die Wärmekapazität der Nanopartikel in theoretischen und experimentellen Untersuchungen an Nanopartikeln bereits nahezu ein Jahrhundert lang studiert wird, so konnten längst nicht alle Fragen beantwortet werden.

Insbesondere die Wechselwirkung der Partikel untereinander in den Pellets scheint ungeklärt. Zwar weisen diese Proben ein hohes Oberfläche-Volumen-Verhältnis auf, sodass der Einfluss von Oberflächenphononen beobachtet werden kann. Jedoch können vermutlich auch Phononen mit größerer Wellenlänge als der Partikeldurchmesser dort existieren, wie beispielsweise in den Arbeiten von Patton und Geller^[82] oder Dames et al.^[44] beobachtet bzw. angedeutet wurde. Diese Problematik lässt sich mit konventionellen Kalorimetern nicht umgehen, da die Empfindlichkeit von diesen Apparaten keine Untersuchungen von Proben mit einer Masse unter einigen Milligramm zulassen, wodurch das Pressen der Partikel in Pellets oder das Einbringen in eine Matrix unumgänglich scheint. Auch der Ansatz von Novotny et al.^[23] mit den Bleipartikeln in Glasporen kann das Problem des mechanischen Kontaktes der Probe nicht verhindern, sodass in Abb. 2.5 a) die Wärmekapazität der Nanopartikel bei tiefen Temperaturen die des Bulks nicht unterschreitet, was

auf eine nicht existente akustische Lücke hindeutet.

Die Messung von Hock et al.^[80] in der Ionenfalle (Abb. 2.6 a)) scheint eine sehr sinnvolle Ergänzung zu denen mit den konventionellen Kalorimetern darzustellen. Die Beobachtungen an der thermischen Ausdehnung der Nanopartikel von Comaschi et al.^[87] belegen, dass die elektronischen Zustände einen Einfluss auf die Struktur des Partikels haben können. Daher muss zumindest hinterfragt werden, zu welchem Grad die Ionisierung des Partikels einen Einfluss auf die Wärmekapazität hat. Eventuell könnten Untersuchungen mit mehrfach ionisierten Na-Partikeln diese Frage einfach beantworten, welche jedoch bislang nicht veröffentlicht wurden. Die Verwendung der Ionenfalle erlaubt zudem vermutlich nur die Untersuchung von Nanopartikeln, sodass keine Analysen von anderen Nanostrukturen, wie beispielsweise Nanotubes oder dünnen Filmen möglich sind.

Die Messungen mit der nanokalorimetrischen Methode erlaubt keine Messung von Partikeln ohne Kontakt zu dem Substrat (siehe Kapitel 3). Allerdings kann bei geeigneter Probenpräparation der Kontakt der Partikel untereinander vermieden werden. Auch ist eine Untersuchung des Substrateinflusses auf die Wärmekapazität, ähnlich der Studie zum Schmelzverhalten von Luo et al.^[20], denkbar. Ein weiterer Vorteil ist, dass die Partikel im Gegensatz zu den Partikeln in der Ionenfalle elektrisch neutral und auch elektrisch untereinander sowie von der Umgebung isoliert sind, sodass Effekte durch die elektronische Struktur ausgeschlossen werden können.

2.3. Phononische Kristalle

Betrachtet man den geschätzten Energiehaushalt der USA (Abbildung 2.9), so wird deutlich, dass mehr als die Hälfte der Energie in eine unnutzbare Energieform (meistens Wärme) umgewandelt wird. Besonders bei der Erzeugung elektrischer Energie sowie im Transportwesen sind diese Verluste am höchsten. Eine Methode, um Wärme in eine nutzbare Energie umzuwandeln, sind Thermogeneratoren. Dabei wird anhand eines Temperaturunterschiedes mit Hilfe des Seebeck-Effektes eine elektrische Spannung erzeugt. Der Wirkungsgrad eines solchen Generators lässt sich mit einer *figure of merit* ZT beschreiben^[89]:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\lambda} \quad (2.20)$$

Hier bezeichnet S den materialspezifischen Seebeck-Koeffizienten, σ und die λ elektrische bzw. thermische Leitfähigkeit und T die Temperatur. Je größer ZT ist, desto größer ist auch der Wirkungsgrad des Generators. So ist es ersichtlich, dass neben einer möglichst hohen elektrischen

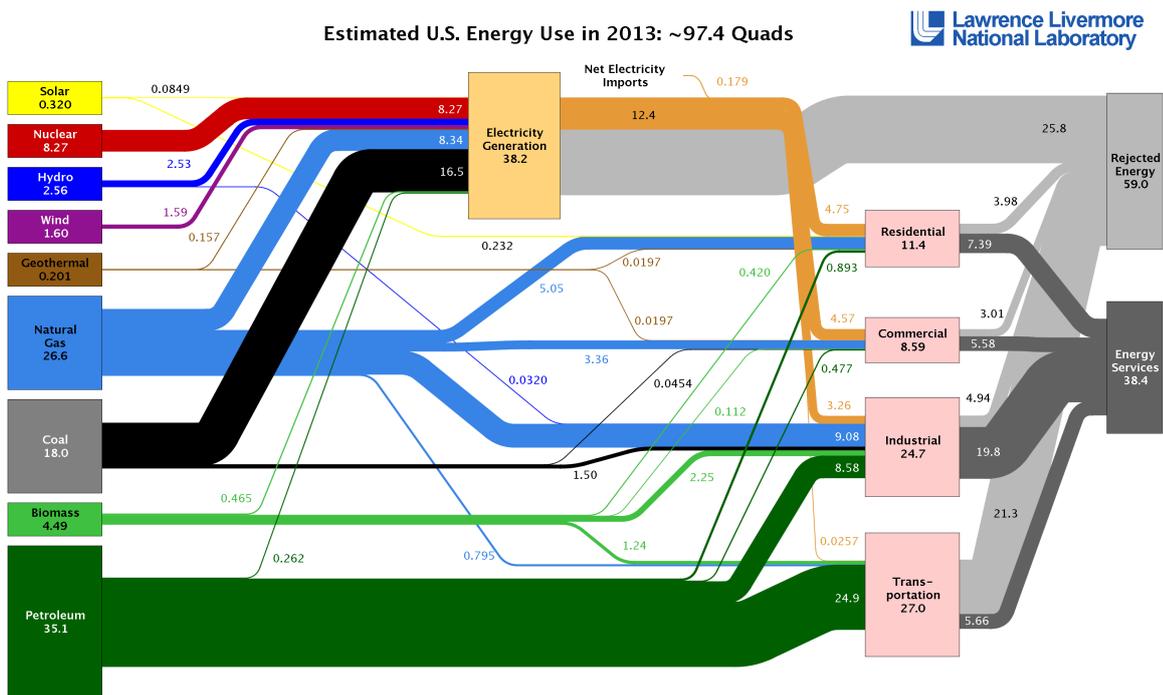


Abbildung 2.9.: Der geschätzte Energieverbrauch (2013) in den USA (aus [88]).

Leitfähigkeit eine niedrige thermische Leitfähigkeit erstrebenswert ist. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit ist üblicherweise in Metallen anzutreffen, welche allerdings auch sehr gute thermische Leiter sind. Verschiedenste Ansätze zur Reduktion der Wärmeleitfähigkeit sind bereits ausführlich in der Literatur diskutiert worden, z.B. von Vineis et al.^[89]. Dabei werden oft Defekte als Störstellen in das Material eingebracht, um den Wärmetransport durch Streuung der Phononen und Elektronen zu behindern. Eine weitere Möglichkeit, die Wärmeleitfähigkeit anzupassen, besteht in Systemen mit *kohärenten Phononen*. Bei dem Konzept werden in das phononische Spektrum Bandlücken eingebracht, sodass die thermische Leitfähigkeit durch die Phononen reduziert ist. Als Beispiel dafür wird in dieser Arbeit ein Multilagensystem untersucht.

2.3.1. Reduzierte Wärmeleitung in Multilagen-Systemen

In der Literatur sind zahlreiche Beispiele für Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Multilagen zu finden. Für Si/Ge-Systeme^[90] mit einer Periodizität von 3 nm wurde eine Wärmeleitfähigkeit gemessen, die nur etwa 60% des arithmetischen Mittel der Wärmeleitungswerte der Einzelkomponenten entspricht. Für AlAs/GaAs-Multilagen^[91] wird sogar von einer Reduktion auf 25% berichtet. Der Grund für solche Veränderungen in der Leitfähigkeit ist jedoch umstritten. Unter Anderem

wird die Ausbildung einer Bandlücke im Phononenspektrum als Ursache diskutiert^[92–95]. Für die Entstehung von Bandlücken sind kohärente Übergänge der Phononen über die Grenzflächen der Multilagengewebe hinweg nötig, jedoch ist noch nicht klar in welchem Rahmen das Phononenverhalten kohärent ist in diesen Systemen^[89]. Andererseits wird ebenfalls die Streuung der Phononen an der Grenzfläche auf Grund von Defekten (z.B. Leerstellen) oder aufgrund des sogenannten *Acoustic Mismatch* in Betracht gezogen^[96].

Die Wärmeleitung κ ist eng mit der Wärmekapazität C , der Schallgeschwindigkeit v und der mittleren freien Weglänge der Phononen l verknüpft^[79]:

$$\kappa = \frac{1}{3}Cvl \quad (2.21)$$

Die Bestimmung der Wärmekapazität kann also wertvolle Hinweise auf die Ursache für die Reduktion der Wärmeleitfähigkeit geben. Allerdings ist keine Arbeit bekannt, in welcher der Einfluss der Bandlücken in Systemen mit kohärenten Phononen auf die Wärmekapazität untersucht wurde. Daher wird in dieser Arbeit zunächst berechnet, wie groß der Effekt ist, und bei welchen Temperaturen er eine Rolle spielt.

Ein Nanokalorimeter scheint die geeignete Technik für die Wärmekapazitätsuntersuchungen zu sein, da die Sensoren mit konventionellen Dünnschichtverfahren beschichtet werden und so hochwertige Multilagensysteme gemessen werden können.

2.3.2. Die Dispersionsrelation von kohärenten Phononen in Multilagensystemen

Die Dispersionsrelation $\omega(k)$ der kohärenten Phononen in Multilagensystemen ist bekannt und bildet die Grundlage für die Wärmekapazitätsberechnungen in dieser Arbeit. Sie lässt sich mit Hilfe der *Transfer Matrix Methode*^[97, 98] bestimmen. Für ein System aus zwei verschiedenen Materialien (siehe Abb. 2.10) mit Einzelschichtdicken von d_1 und d_2 , den Dichten ρ_1 und ρ_2 sowie den Schallgeschwindigkeiten v_1 und v_2 lautet die implizite Gleichung für eine Propagation senkrecht zu dem Lagensystem:

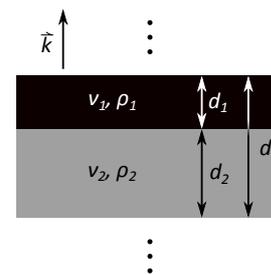


Abbildung 2.10.: Schematische Darstellung der Wiederholeinheit eines Multilagensystems

$$\cos kd = \cos \frac{\omega d_1}{v_1} \cos \frac{\omega d_2}{v_2} - \frac{1}{2} \left(p + \frac{1}{p} \right) \sin \frac{\omega d_1}{v_1} \sin \frac{\omega d_2}{v_2} \quad (2.22)$$

mit dem Impedanz-Faktor

$$p = \frac{\rho_1 v_1}{\rho_2 v_2} \quad (2.23)$$

und $d = d_1 + d_2$ der Dicke einer Doppellage. Der Impedanz-Faktor ist ein wichtiger Parameter, mit welchem der Unterschied in dem phononischen Verhalten zweier Materialien beschrieben werden kann. Ein Wert nahe 1 bedeutet, dass die Materialien sich sehr stark ähneln. Für stark unterschiedliche Materialien, z.B. Wolfram und PMMA erhält man so einen Faktor $p = 34,7$, für Wolfram und SiO_2 nur einen Wert von $p = 4,0$ (siehe Tabelle 7.2).

3. Die Nanokalorimetrische Methode

In diesem Kapitel wird die nanokalorimetrische Methode vorgestellt. Die anderen verwendeten Methoden werden separat in Kapitel 4 behandelt.

Zunächst werden die Sensoren und der Messaufbau beschrieben. Anschließend werden die beiden bekannten Betriebsmodi DC- und AC-Kalorimetrie erläutert und deren Unterschiede anhand von Literaturdaten verglichen.

In den vergangenen Jahrzehnten hat sich die Nanokalorimetrie durch Verbesserung der lithographischen Möglichkeiten entwickelt^[99]. Alle aktuell existierenden Nanokalorimeter bestehen im Wesentlichen aus Mikroelektrischen und -mechanischen Systemen (MEMS), die eine äußerst geringe thermische Masse besitzen und Wärmeverluste durch Wärmeleitung stark beschränken, sodass Wärmemengen von kleinsten Proben gemessen werden können.

Das hier verwendete System basiert auf Entwürfen von Efremov et al.^[68, 69]. Leichte geometrische Veränderungen der Sensoren, die zur Erhöhung der Sensitivität sowie der thermischen Stabilität mit sich bringen, wurden am National Institute of Standards and Technology (NIST) von David LaVan und Mitarbeitern durchgeführt. Von dort werden auch die Sensoren bezogen.

3.1. Sensoren

Eine fotografische Aufnahme eines Sensors mit Beschriftung ist in Abbildung 3.1 zu sehen. Eine schematische Darstellung mit Querschnitt findet sich in Abbildung 3.2. Eine genaue Beschreibung sowie der Herstellungsprozess ist in der Literatur zu finden^[68, 69]. Zusammengefasst bestehen die Sensoren aus einem etwa 14 mm × 5 mm × 0,5 mm großen Silicium Rahmen, in den ein 7 mm × 2 mm großes Loch geätzt wurde. Über dieser Aussparung liegt eine etwa 150 nm dicke freistehende Siliciumnitrid-Membran. Auf dieser Membran ist ein etwa 100 nm hoher, 0,5 mm breiter

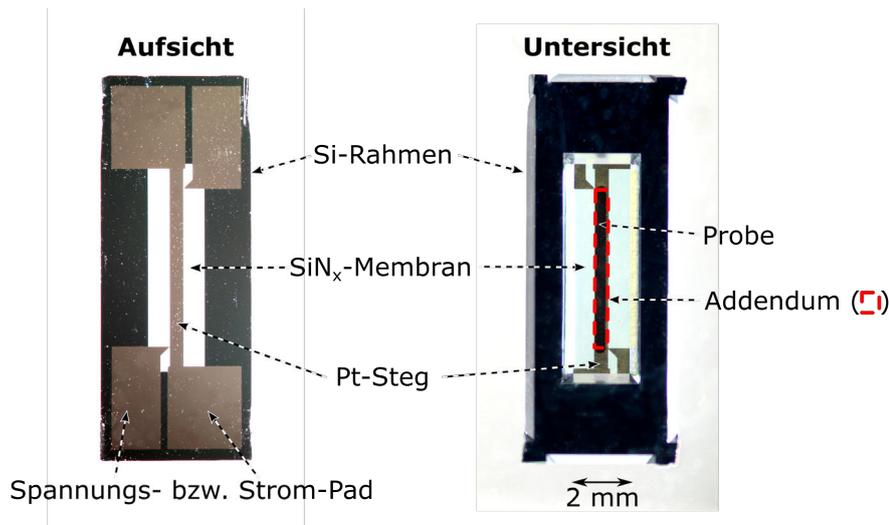


Abbildung 3.1.: Fotografische Aufnahme von der Ober- und Unterseite der Sensoren mit Beschriftung.

Platin Heizsteg deponiert, welcher für Vierpunktmessung mit je zwei Pads für Stromkontakte und Spannungsabgriffe versehen ist. Der aktive Bereich, hier auch *Addendum* genannt, ist hier gegeben durch die Fläche auf der Membran zwischen den beiden Spannungsabgriffen. Bei den hier verwendeten Sensoren hat das Addendum eine Fläche von

$$A = 3,7 \times 0,5 \text{ mm}^2 \tag{3.1}$$

auf welcher die Probe abgeschieden wird. Zusätzlich wurden bei einigen Sensoren *TEM-Fenster* eingebracht, um die Probe auf dem Sensor auch mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) betrachten zu können. Dazu wurde in der Mitte des Addendums drei $90 \times 90 \mu\text{m}^2$ große Löcher in das Platin geätzt, sodass an dieser Stelle der Elektronenstrahl nur auf Probe und das elektronentransparente SiN_x trifft, siehe z.B. Aufnahme mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM) in Abb. 5.2.

3.1.1. Funktionsweise der Sensoren

Bei beiden Betriebsmodi (s.u.) wird ein elektrischer Strom durch den Platinsteg des Sensors geleitet, welcher typischerweise eine Stärke von einigen 10 mA aufweist. Durch Joulesches Heizen wird der Platinsteg erhitzt, wobei sich auch die Probe und ein Teil der SiN_x-Membran erwärmen. Zeitgleich wird der Widerstand des Platinstreifens gemessen. Mit der Temperaturabhängigkeit des Widerstands lässt sich so die Temperatur des Addendums bestimmen. Über die Wahl des Stroms können Heizraten im Bereich von 1000-120000 K/s eingestellt werden. Unter Verwendung einer

Kryo-Pumpe (siehe Abschnitt 4.1.4) können der Temperaturbereich von 10 K bis etwa 1000 K untersucht werden.

Auch bei solch hohen Heizraten kann angenommen werden, dass die Temperatur des Platinstreifens mit der Temperatur auf der Probe übereinstimmt. Die thermische Leitfähigkeit des SiN_x ist zwar relativ gering (z.B. im Vergleich mit einem Metall), jedoch sind die Diffusionswege durch die dünne Membran kurz. Die thermische Diffusivität von SiN_x beträgt etwa^[100] $D = 1,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Mit dem Zusammenhang

$$h_{\text{SiN}_x} = \sqrt{Dt} \quad (3.2)$$

und einer Dicke der Membran von $h_{\text{SiN}_x} = 150 \text{ nm}$ erhält man eine Diffusionszeit für die Wärme von etwa 13 ns. Bei einer typischen Dauer eines Experiments von mehreren Millisekunden kann also der Temperaturgradient senkrecht zur Membran vernachlässigt werden.

Neben der thermischen Isolierung der Probe von der Umgebung, trennt die SiN_x -Membran auch die elektrischen Kontakte von dem Si-Rahmen und von der Probe.

3.1.2. Wärmeverluste

Eine zentrale Rolle bei der quantitativen Nutzung der Sensoren spielen die Wärmeverluste. Prinzipiell sind Verluste durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion zu berücksichtigen. Letztere lassen sich vermeiden, indem Experimente, wie in dieser Arbeit geschehen, im Vakuum durchgeführt werden. Es ist auch bekannt, dass die Probe selbst einen Einfluss auf die Verluste haben kann, jedoch sind quantitative Untersuchungen dazu sehr rar^[101]. Eine genaue Studie der Verlustmechanismen ist Teil dieser Arbeit.

3.1.2.1. Stefan-Boltzmann-Gesetz der Wärmestrahlung

Mit Hilfe des Stefan-Boltzmann-Gesetzes lässt sich die abgestrahlte Wärmeleistung P einer Oberfläche A berechnen:

$$P = \varepsilon \sigma A T^4 \quad (3.3)$$

σ ist die Stefan-Boltzmann-Konstante und mittels des materialspezifischen Parameter $\varepsilon = 0..1$ lässt sich die thermische Emission des jeweiligen Materials anpassen. ε ist auch von der Wellenlänge und von der Temperatur abhängig. In erster Näherung wird dieser Wert hier aber als konstant angenommen.

Befindet sich die Oberfläche in einer Umgebung mit einer von 0 K verschiedenen Temperatur T_{amb} , absorbiert die Oberfläche auch Wärme aus der Umgebung, sodass der Netto-Wärmeverlust sich schreiben lässt als:

$$P = \varepsilon \sigma A (T^4 - T_{\text{amb}}^4) \quad (3.4)$$

Mit dieser Gleichung bildet wird in der Simulation die abgestrahlte Wärmeleistung beschrieben, siehe Abschnitt 4.2.

3.1.2.2. Fourier-Gesetz der Wärmeleitung

Die Wärmeleistung P , mit welcher der Wärmefluss zwischen zwei parallelen Flächen mit Abstand d mit einer Temperaturdifferenz ΔT in einem homogenen Medium beschreiben lässt, kann durch das Fourier-Gesetz ausgedrückt werden:

$$P = \kappa A \frac{\Delta T}{d}. \quad (3.5)$$

Dabei ist A die Querschnittfläche, welche von der Wärme durchströmt wird und κ die materialspezifische thermische Leitfähigkeit.

Für ein inhomogenes Material mit Wärmequelle $P_Q(\vec{x})$ lautet die Wärmeleitungsgleichung im Allgemeinen^[102]:

$$\rho(\vec{x})c_p(\vec{x})\dot{T}(\vec{x}) = \nabla \cdot [\kappa(\vec{x})\nabla T(\vec{x})] + P_Q(\vec{x}) \quad (3.6)$$

$\rho(\vec{x})$ und $c_p(\vec{x})$ sind die Dichte bzw. die spezifische Wärme des Materials an der Stelle \vec{x} . Anhand dieser Differentialgleichung werden die Wärmeströme in der Simulation bestimmt, siehe Abschnitt 4.2.

3.1.3. Kalibrierung der Sensoren

Um den Widerstand R des Heizstreifens später in eine Temperatur T umzurechnen, muss für jeden einzelnen Sensor eine Kalibriertabelle $T(R)$ erstellt werden. Die Widerstandskurven $T(R)$ zweier unterschiedlicher Sensoren können sehr verschieden sein, da die Mikrostruktur und die Dicke des Platinstreifens sich deutlich unterscheiden können. Für die Kalibrierung der Sensoren existieren drei bekannte Möglichkeiten:

Ofen-Methode Bei dieser Variante wird der Sensor in einem „Ofen“ geheizt und gleichzeitig die Temperatur als auch der Widerstand des Platinstreifens gemessen. Dieses ist verglichen mit den beiden anderen Vorgehensweisen zeitaufwändiger. Auch kann es zu erheblichen

Abweichungen zwischen der Temperatur auf dem Sensor und der gemessenen Temperatur kommen, wenn die Messung wie üblich im Vakuum stattfindet. Als letzter Kritikpunkt ist zu nennen, dass auch der Si-Rahmen des Sensor aufgeheizt wird und so ab etwa einer Temperatur von 500 K auch größere Leckströme an dem Platinstreifen vorbei fließen und somit die Messung verfälscht wird^[99].

Reflexions-Methode^[103] Bei dieser Methode wird die Temperaturabhängigkeit der Reflektivität des Platin-Streifens ausgenutzt. Dazu wird über eine Glasfaser ein Lichtstrahl ($\lambda=1550$ nm) auf den Platinheizstreifen in der Mitte des Addendums geleitet. Die Intensität des reflektierten Signals wird an einem Detektor gemessen. Gleichzeitig wird durch den Sensor ein Strom geleitet, welcher mit Jouleschem Heizen zu einer Temperaturerhöhung führt. Mit der temperaturabhängigen Reflektivität des Platins und dem gemessenen Widerstand des Sensors lässt sich so eine Kalibriertabelle $T(R)$ im Bereich von 573 K bis 873 K erstellen, wobei in einem Schmelzexperiment an Aluminium ein Fehler^[103] von 0,6% (5,5 K) gefunden wurde. Diese Methode steht am Institut in Göttingen nicht zur Verfügung, sodass die Kalibrierungen in diesem Temperaturbereich am NIST durchgeführt wurden.

Wärmeverlust-Methode Bei dieser Variante nutzt man aus, dass der Wärmeverlust der Sensoren sehr ähnlich ist. Werden zwei Sensoren mit der gleichen Heizleistung betrieben, so stellt sich dieselbe Gleichgewichtstemperatur ein. Benötigt wird ein Sensor mit bekannter Kalibriertabelle $T(R)$. Dieser wird in einer experimentell gut reproduzierbaren Umgebung (Umgebungstemperatur, Umgebungsdruck, thermischer Emissionsgrad der den Sensor umgebenden Materialien) mit einer konstanten Leistung P geheizt, bis sich eine konstante Temperatur T eingestellt hat (nach ca. 1,5 s). Auf diese Weise werden von dem Referenz-Widerstand einige (z.B. 20) Leistungs-Temperatur-Paare $P(T)$ gemessen. Anschließend wird von einem zu kalibrierenden Sensor mit demselben Vorgehen Leistungs-Widerstands-Paare $P(R)$ ermittelt. Verknüpft man nun diese Daten $P(R)$ mit denen aus der Referenzmessung $P(T)$, so kann der Zusammenhang zwischen dem Widerstand des Sensors und der Temperatur hergestellt werden.

Hier wurden die Sensoren für Experimente bei tiefen Temperaturen (10-320 K) in der Kryokammer geheizt und gleichzeitig der Widerstand gemessen. Für höhere Temperaturen wurde stets die Reflexions-Methode (Kalibrierung am NIST) in Kombination mit einer Kalibrierung im Ofen (290 K-320 K) verwendet, wobei durch die Messpunkte durch ein Polynom der Form

$R(T) = R_0 \cdot (1 + AT + BT^2)$ (Callendar-Van Dösen-Gleichung) mit den Konstanten A und B angepasst wurde, welches auch bei Pt-Widerstandsthermometern eingesetzt wird (Internationaler Temperaturstandard: ITS-90^[104]).

3.1.4. Stabilisierung der Sensoren

Vor der Sensorkalibrierung muss der Platin-Heizstreifen ausgelagert werden, damit sich der elektrische Widerstand bei den anschließenden Experimenten nicht weiter ändert. Das Ziel dabei ist es, Kornwachstum im Platin anzuregen. Wichtig ist, dass diese Auslagerungstemperatur deutlich höher ist, als die Temperaturen, welche bei dem Experiment erreicht werden. Zu diesem Zweck können die Sensoren z.B. für eine Stunde in einem Vakuum-Ofen bei etwa 1000 K gehalten werden. Es hat sich jedoch herausgestellt, dass auch durch das Aufheizen mit einem Heizstrom für einige Sekunden durch den Platinsteg eine genügend hohe Temperatur (1000 K oder mehr) erreicht werden kann, und dass die Zeit für Kornwachstum ausreichend ist.

3.2. Messaufbau und Steuerung

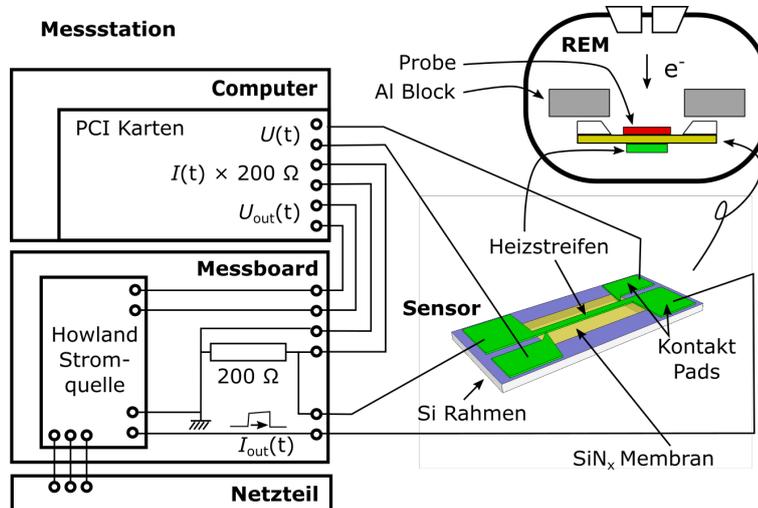


Abbildung 3.2.: Messstation mit Schaltungsskizze, Zeichnung des Sensors sowie schematische Darstellung einer Messung im Rasterelektronenmikroskop (REM).

Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Sensor wird in einer Messkammer (in der Grafik in einem REM) mit vergoldeten Federkontaktstiften kontaktiert und ist über Koaxialkabel mit der hier entwickelten Platine verbunden. Auf dieser Platine ist eine Howland-Konstantstromquelle

realisiert, welche die Strompulse generiert. Dabei ist der Ausgangsstrom proportional zu der Eingangsspannung. Diese Quelle entlastet die Messkarten und hat eine eigene Stromversorgung. Die entsprechenden (Vor-) Widerstände sind dabei so gewählt, dass in etwa gilt:

$$I_{\text{out}} \approx 20 \frac{\text{mA}}{\text{V}} U_{\text{out}} \quad (3.7)$$

Der von dieser Quelle ausgehende Strom wird in Reihe durch den Sensor und durch einen hochpräzisen *Shuntwiderstand* $R_{\text{shunt}} = (200,0 \pm 0,2) \Omega$ geleitet. Die Spannung über dem Sensor U und über dem Shuntwiderstand U_I werden direkt (ohne weitere Verstärkung) von den PCI-Karten eingelesen, welche auch den Ausgangspuls U_{out} ausgeben. Auf diese Weise kann simultan die Spannung $U(t)$ über dem Sensor und der Strom durch den Sensor $I(t) = U_I(t)/R_{\text{shunt}}$ bestimmt und daraus der Widerstand des Platinstreifens $R(t)$ sowie die Heizleistung $P(t)$ berechnet werden:

$$R(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad \text{und} \quad P(t) = U(t)I(t) \quad (3.8)$$

Als Messkarten werden zwei A/D-Wandlerkarten von National Instruments (NI PCI-4461 und NI PCI-4462) verwendet, welche mit einem RTSI-Kabel (*Real-Time System Integration*) im synchronisierten Modus betrieben und mittels selbst entwickelten LabVIEW-Programmen angesteuert werden. Insgesamt stehen so sechs Eingänge und zwei Ausgänge mit je 24 bit Auflösung und einer Abtastrate bis zu 204800 S/s (Samples pro Sekunde) zur Verfügung. Damit wurden zwei gleichwertige Messkanäle nach obigem Schema aufgebaut, die eine simultane Ansteuerung von zwei Sensoren unter gleichen Messbedingungen ermöglicht. Ein detaillierter Schaltplan der Platine mit Bezeichnungen der verwendeten Größen befindet sich in Anhang A.11. Der Schaltplan des Netzteils ist in Abbildung A.12 zu finden. Die Kontaktierung des Sensors nimmt relativ wenig Platz in Anspruch, sodass nanokalorimetrische Messungen in vielen Messkammern durchgeführt werden können. In dieser Arbeit wurden Messungen in einem Rasterelektronenmikroskop, in einer Tieftemperaturanlage und in der Kammer einer Ionenstrahlsputter-Anlage gemessen. Details zu den Experimenten finden sich in den Abschnitten 4.1.1.1, 4.1.2 und 4.1.4.

Anmerkung zu dem Aufbau: Zunächst wurde ein Aufbau mit einer Verstärkung der Spannungen über dem Sensor und über dem Shuntwiderstand aufgebaut. Diese Schaltung hatte jedoch den Nachteil, dass die eingesetzten Operationsverstärker (PGA205) gerade kleine Signale nicht immer linear verstärkt haben. Dies ließ sich in diesem Aufbau auch nicht mit den vorgesehenen Offset-Widerständen genau genug einstellen. Zusätzlich wurde in einer Bachelorarbeit von Michael Hey^[105]

eine Schaltung mit einem *Impedanz-Wandler* aufgebaut. Diese Methode stellt eine Alternative zu der hier eingesetzten Howland-Stromquelle dar, jedoch konnte es bei dieser Schaltung, bei dem Einschalten zu unbeabsichtigten, sehr hohen Strömen kommen, welche die Sensoren zerstörten. Es wurde in dieser Arbeit bewusst eine möglichst einfache Schaltung gewählt, welche mit möglichst wenigen elektrischen Bauteilen auskommt, da diese gewöhnlicherweise zusätzliche Rauschquellen darstellen.

3.3. Die nanokalorimetrischen Verfahren

Die beiden bekannten nanokalorimetrischen Methoden, der DC- oder der AC-Modus, werden in diesem Abschnitt beschrieben. Beide Varianten haben gemein, dass das Signal eines leeren Referenz-Sensors (ref) von dem eines mit einer Probe (*sample*) beladenem Sensors (smp) subtrahiert wird. Aus dieser Differenz lassen sich unter idealen Bedingungen Enthalpieänderungen der Probe bestimmen. Dieses Verfahren wird auch als Differential Scanning Calorimetry (DSC) bezeichnet. Im DC-Modus wird ein Gleichstrompuls durch den Sensor geleitet, welcher das Addendum mit einer typischerweise sehr hohen Rate aufheizt. Im AC-Modus wird ein (kleinerer) Gleichstrompuls mit einem Wechselstrom überlagert. Aus der Antwort des Sensors auf die angelegten Ströme lassen sich Rückschlüsse auf die Probe ziehen.

3.3.1. Funktionsweise DC-Kalorimetrie

Bei der DC-Methode wird ein Gleichstrompuls verwendet, um den Sensor aufzuheizen. Wie in dem vorangegangenen Abschnitt erläutert, wird dabei zeitgleich die dem Addendum zugeführte Leistung $P(t)$ und die Temperatur $T(t)$ des Addendums gemessen. Die hinzugeführte Energie $P(t)dt$ bewirkt eine (reversible oder irreversible) Enthalpieänderung der Probe $\frac{dH}{dT}dT$, wird reversibel in dem Addendum gespeichert $C_A(T)dT$ oder wird durch Strahlungs- oder Wärmeleitungsverluste $P_L^i dt$ an die Umgebung abgegeben:

$$P(t)dt = \frac{dH}{dT}dT + C_A(T)dT + \sum P_L^i dt \quad (3.9)$$

Diese Gleichung, umgeformt nach den bekannten Größen $P(t)$ und $T(t)$ bzw. deren zeitliche Ableitung, liefert einen Ausdruck, welcher im Folgenden als die *effektive Wärmekapazität* vom Sensor $\chi(T,t)$ bezeichnet wird:

$$\chi(T,t) := \frac{P(t)}{dT/dt} = \frac{dH}{dT} + C_A(T) + \sum \frac{P_L^i}{dT/dt} \quad (3.10)$$

Subtrahiert man die effektive Wärmekapazität eines leeren Referenz-Sensors (ref) von der eines Sensors mit Probe (smp), dann erhält man die effektive Wärmekapazität der Probe:

$$\chi^{\text{smp}}(T,t) - \chi^{\text{ref}}(T,t) = \frac{dH}{dT} + \Delta C_A(T) + \Delta \left(\sum \frac{P_L^i}{dT/dt} \right) \approx \frac{dH}{dT} \quad (3.11)$$

Der Ausdruck in Gleichung 3.11 entspricht der exakten absolute Enthalpieänderung der Probe unter drei Bedingungen:

1. Die Wärmekapazität des Addendums von beiden Sensoren ist gleich $\Delta C_A(T) = C_A^{\text{smp}}(T) - C_A^{\text{ref}}(T) = 0$
2. Beide Sensoren werden mit derselben Heizrate betrieben
3. Die Wärmeverluste P_L^i beider Sensoren sind identisch und werden nicht durch die Probe beeinflusst

Selbst wenn die Sensoren mit größter Sorgfalt hergestellt werden, ist die Wärmekapazität zweier Sensoren nicht identisch. In dieser Arbeit wurden Unterschiede von bis zu 50 nJ/K gefunden. Bedingung 1. kann aber erfüllt werden, wenn derselbe Sensor vor der Deposition der Probe als Referenz-Sensor vermessen wird. Dafür muss die experimentelle Umgebung sehr gut reproduzierbar sein, d.h. der Hintergrunddruck sowie die Hintergrundtemperatur müssen sich sehr gut einstellen lassen. Außerdem darf sich der thermische Emissionsgrad der umgebenden Materialien (z.B. durch Beschichtung bei der Deposition) nicht ändern.

Bedingung 2. lässt sich erfüllen, indem die Strompulse so angepasst werden, dass die Heizrate beider Sensoren identisch ist.

Bekannt ist, dass Bedingung 3. sehr schwer zu erfüllen ist. Beispielsweise unterscheidet sich der thermische Emissionsgrad der Probe meist von dem Emissionsgrad des Addendums oder die Probe erhöht die thermische Leitfähigkeit des Sensors. Eine offensichtliche Strategie ist, die Sensoren bei hohen Heizraten zu betreiben, um den letzten Term in Gleichung 3.10 zu reduzieren. So wird in der Literatur von Kalorimetern berichtet, welche mit bis 10^6 K/s betrieben werden^[106]. Eventuell können komplexere Ansätze, wie Deckschichten auf der Probe, welche denselben thermischen Emissionsgrad wie das Addendum haben, das Problem reduzieren. Eine quantitative Studie zu der Größe und Temperaturabhängigkeit der Verluste ist nicht bekannt. Eine genaue Untersuchung der Verlustmechanismen soll in dieser Arbeit vorgenommen werden.

3.3.1.1. Glätten und Filtern bei der DC-Methode

Bei reversiblen Experimenten kann es nützlich sein, die effektive Wärmekapazität des Sensors aus mehreren Messpulsen zu mitteln. Typischerweise wurden hier Mittlungen über 100-1000 Pulsen vorgenommen. Der Widerstand ist der Quotient aus den beiden mit Rauschen behafteten Größen $U(t)$ und $I(t)$. Dessen Rauschen überträgt sich auf die Temperatur $T(R(t))$. Die Heizrate als zeitliche Ableitung dieser Größe ist also sehr stark von dem Rauschen betroffen^[68], weshalb diese hier mit einem (digitalen) Tiefpass-Filter vorsichtig geglättet werden können. Mit diesem Filter wurden bei den Messungen in dieser Arbeit Frequenzen oberhalb von 50 kHz abgeschnitten. Die effektive Wärmekapazität $\chi(T,t)$ des Sensors kann mit Hilfe eines gleitenden Mittelwertes mit der Breite von wenigen K noch weiter geglättet werden.

3.3.1.2. Korrektur der Wärmeverluste

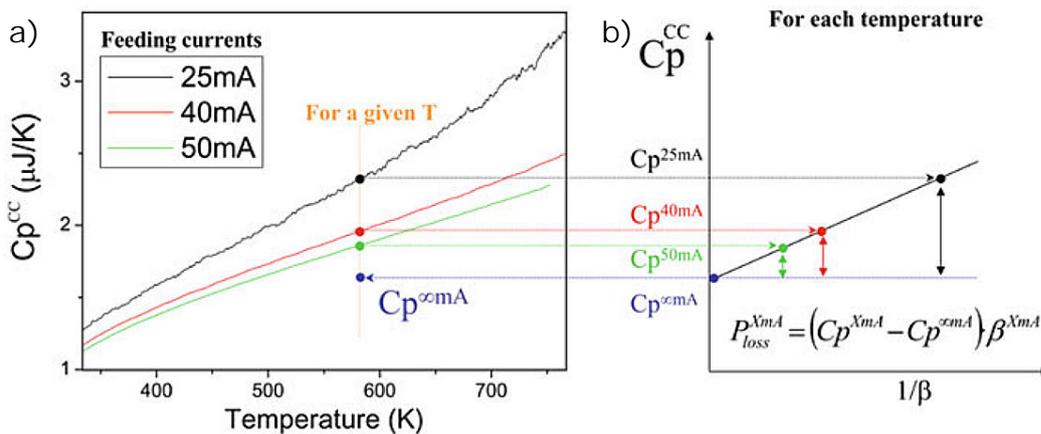


Abbildung 3.3.: Korrektur der effektiven Wärmekapazität: a) eff. Wärmekapazität bei unterschiedlichen Heizströmen bzw. Heizraten. b) Extrapolation der Daten zu unendlich hohen Heizraten β .

Lopeandia^[101, 107] präsentierte eine Methode, mit welcher der Einfluss der Wärmeverluste auf die DC-Messungen herausgerechnet, bzw. korrigiert werden kann. Die Vorgehensweise ist schematisch in Abbildung 3.3 dargestellt. Zunächst wird bei verschiedenen Heizraten β die effektive Wärmekapazität des Sensors ($\chi=Cp^{cc}$) ermittelt. Anschließend wird zu jeder Temperatur für die unterschiedlichen Heizraten die effektive Wärmekapazität für eine unendlich große Heizrate ($1/\beta \rightarrow 0$) linear extrapoliert. Die Voraussetzung für diese Methode ist, dass sich das Temperaturprofil in Abhängigkeit von der Heizrate nicht ändert. Diese Methode hat jedoch den Nachteil, dass sie nicht auf irreversible Messungen anwendbar ist.

3.3.2. Funktionsweise AC-Kalorimetrie

Die Beschreibung dieser Methode ist ausführlich z.B. in einer Veröffentlichung von Xiao et al.^[108] zu finden. Hier werden lediglich die Grundzüge wiedergegeben.

Durch den Heizer des Sensors wird ein Strom geleitet, der einen Gleichstrombeitrag I_0 und einen Wechselstromanteil i mit einer Frequenz ω aufweist:

$$I = I_0 + i \cos \omega t \quad (3.12)$$

Dieser Strom führt zu einer Temperaturoszillation θ um T_0 des Addendums

$$T(t) = T_0(t) + \theta(t) \quad (3.13)$$

und damit auch zu einer Widerstandoszillation um R_0

$$R = R_0(1 + \lambda \theta) \quad (3.14)$$

des Heizers. Dabei ist λ der lineare Temperaturkoeffizient des Widerstandes.

Die dem Sensor zugeführte Leistung P geht wie bei der DC-Methode zu einem Teil reversibel in die Probe (irreversible Probenänderungen werden hier nicht berücksichtigt) sowie in den Sensor mit Wärmekapazität C_p oder geht an die Umgebung verloren, mit der linear genäherten Verlustleistung $P_L = P_0 + \alpha \theta$:

$$\begin{aligned} P &= I^2 R \\ &= [I_0 + i \cos \omega t]^2 R_0(1 + \lambda \theta) \\ &= C_p \left(\frac{dT_0}{dt} + \frac{d\theta}{dt} \right) + P_L \end{aligned} \quad (3.15)$$

Gleichung 3.15 lässt sich nach einigen Umformungen und kleineren Näherungen in einen Gleichstrom- und einen Wechselstrom-Beitrag aufteilen. Der Wechselstrombeitrag lässt sich dann schreiben als:

$$2I_0 i R_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} i^2 R_0 \cos 2\omega t = C_p \frac{d\theta}{dt} + \alpha \theta \quad (3.16)$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung erster Ordnung liefert

$$\theta = \frac{2iI_0R_0}{C\omega} \sin \phi_1 \cos(\omega t - \phi_1) + \frac{i^2R_0}{4C\omega} \sin \phi_2 \cos 2(\omega t - \phi_2) \quad (3.17)$$

mit

$$\tan \phi_1 = \frac{C\omega}{\alpha} \quad \text{und} \quad \tan \phi_2 = \frac{2C\omega}{\alpha} \quad (3.18)$$

Zunächst ist anzumerken, dass die Amplituden der ω und 2ω Temperaturoszillation invers mit der Wärmekapazität und der Frequenz ω skalieren. Unter der Annahme, dass $C\omega$ viel größer als α ist, folgt für die Phasenwinkel:

$$\phi_1 \approx \phi_2 \approx \frac{\pi}{2} \quad (3.19)$$

und Gleichung 3.17 vereinfacht sich (mit $\sin \phi_1 = \sin \phi_2 = 1$) zu

$$\theta = \frac{2iI_0R_0}{C\omega} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) + \frac{i^2R_0}{4C\omega} \cos 2\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (3.20)$$

Die Spannung über dem Heizer lässt sich mit dem Ohmschen Gesetz

$$U = RI = R_0(1 + \lambda\theta)(I_0 + i \cos \omega t) \quad (3.21)$$

bestimmen und hat folgende Form

$$U = U_0 + U_\omega + U_{2\omega} + U_{3\omega} \quad (3.22)$$

Mit Hilfe des Gleichstrom-Term $U_0 = R_0I_0$ lässt sich später der Widerstand und somit auch die Temperatur des Heizers bestimmen. Für die zweite Harmonische lässt sich mit Hilfe eines Koeffizientenvergleichs der folgende Ausdruck finden:

$$\|U_{2\omega}\| = \frac{5I_0i^2R_0^2\lambda}{4C\omega} \Leftrightarrow \chi = C = \frac{5I_0i^2R_0^2\lambda}{4\omega\|U_{2\omega}\|} \quad (3.23)$$

Analog zu der Beschreibung in der DC-Methode wird hier χ als effektive Wärmekapazität des Sensors bezeichnet. Ähnlich findet sich für die dritte Harmonische:

$$\chi = \frac{i^3R_0^2\lambda}{8\omega\|U_{3\omega}\|} \quad (3.24)$$

Die Wärmekapazität der Probe erhält man dann als Differenz der effektiven Wärmekapazität des Sensors mit und ohne Probe

$$C \approx \chi_{\text{smp}} - \chi_{\text{ref}} \quad (3.25)$$

Nach Xiao et al.^[108] gibt es fünf teilweise voneinander abhängige Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit in Gleichung 3.25 die Näherung möglichst exakt wird:

1. $\lambda\theta \leq \frac{iR_0\lambda}{C\omega} (2I_0 + \frac{1}{4}i) \ll 1$
2. $2\pi\lambda \frac{dT_0}{dt} \ll 1$
3. $\frac{\alpha}{C\omega} \ll 1$
4. $\frac{U_{2\omega}}{\xi} \geq 20$
5. $\frac{dT_0}{dt} \frac{2\pi}{\omega} \leq 2 \text{ K}$

Das Erfüllen der Bedingungen 1 und 2 ist nötig, um den Wechselstrombeitrag (Gleichung 3.16) von dem Gleichstrombeitrag zu isolieren. Ist Bedingung 3 erfüllt, so verschwindet die Phasenverschiebung in θ (siehe Gleichung 3.17). Die beiden letzten Bedingungen sind praktischer Natur. ζ beschreibt das kleinste signifikante Bit des Datenerfassungssystems, Bedingung 4 fordert also, dass das Messsystem eine 20-Mal bessere Auflösung hat als das Signal $U_{2\omega}$ groß ist. Die letzte Bedingung grenzt die Temporaufauflösung des Experimentes ein. Es wird hier also gefordert, dass innerhalb von der Dauer einer Temperaturoszillation die mittlere Temperatur T_0 sich um weniger als 2 K ändert.

Bedingungen 2 und 5 lassen sich leicht erfüllen, indem man T_0 konstant hält. Prinzipiell ist es aber auch möglich, während der Messung eine „langsame,, Änderung von T_0 vorzunehmen. Xiao et al berichten, dass es mit ihrem Aufbau möglich ist, genaue Messungen durchzuführen, auch wenn T_0 mit einer Rate von bis zu 2000 K/s erhöht wird. Bedingung 4 lässt sich erfüllen, wenn das geeignete Messsystem verwendet wird. Für die Untersuchung der Bedingungen 1 und 3 sind genaue Parameter der jeweiligen Sensoren nötig und werden vor jeder Messung überprüft. Xiao et al. haben auch die Temperaturinhomogenität auf dem Sensor mittels Finite Elemente Analyse (FEA) untersucht. Hierbei wurden sowohl leere als auch beladene Sensoren mit einem Heizer in Serpentin- oder Streifendesign (ähnlich den Sensoren, welche in dieser Arbeit verwendet werden) mit und ohne Probe im Vakuum oder unter Heliumatmosphäre untersucht. Das Resultat ist, dass das Serpentinendesign für langsame Heizraten die Temperaturverteilung auf dem Addendum am besten ist. Mit der Heliumatmosphäre kann aber auch die Temperaturverteilung auf dem Sensor mit dem Heizstreifen verbessert werden. Bei beiden Sensortypen wurde auch der Einfluss einer 100 nm dicken Sn-Probe untersucht und ein Effekt auf die Temperaturverteilung gefunden. Dieser Einfluss auf die Messung selbst wurde nicht weiter systematisch untersucht.

3.3.2.1. Glätten und Filtern bei der AC-Methode

Um ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten wurde in dieser Arbeit das Signal von 100 Temperaturoszillation verwendet, um $\|U_{2\omega}\|$ zu ermitteln. Weiterhin wurde ein digitaler Bandpassfilter verwendet, um die Spannungsozillationen mit der Frequenzen 2ω zu isolieren. Außerdem wurde darauf geachtet, dass ω sowie die höheren harmonischen Schwingungen nicht mit ganzzahligen Vielfachen der Netzfrequenz von 50 Hz zusammenfallen.

Zudem kann auch die effektive Wärmekapazität des Sensors $\chi(T)$ geglättet werden, wenn zusätzlich z.B. ein gleitender Mittelwert mit einer Breite von wenigen K von diese Daten bestimmt wird.

3.3.3. Die DC- und AC-Methode im Vergleich

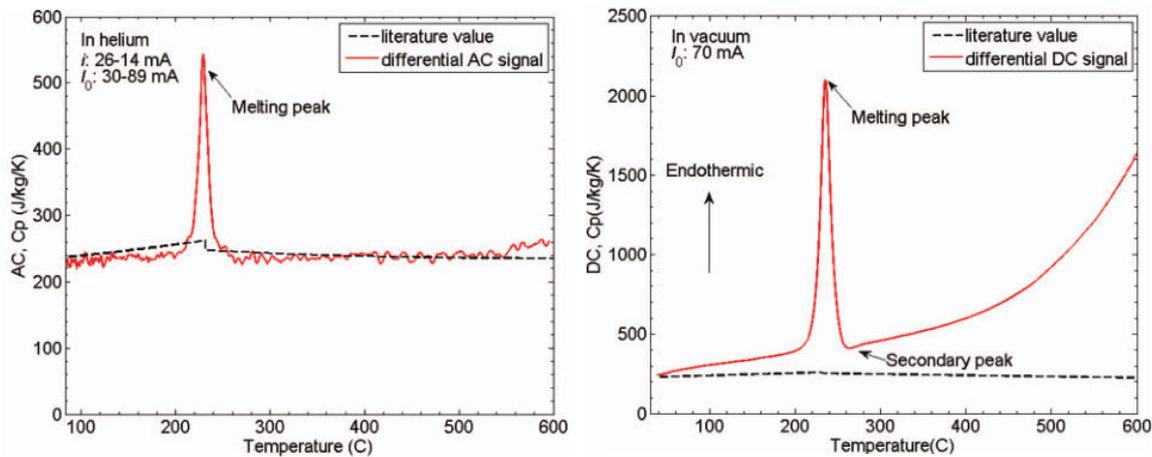


Abbildung 3.4.: Die AC- und die DC-Methode im Vergleich. Gemessen wurde hier ein 100 nm dicker Sn-Film. Links: AC-Messung. Rechts: DC-Messung (10^4 K/s). Gemäß der Notation in dieser Arbeit wurde hier $\chi_{\text{sm}} - \chi_{\text{ref}}$ (normiert auf 1 kg) gegen die Temperatur aufgetragen. Nach [108].

Beide Methoden wurden an einigen Stellen von Xiao et al.^[108] verglichen. Dabei wurde ein 100 nm dicker Sn Film mit beiden Methoden untersucht. Die dort diskutierten Vor- und Nachteile wurden hier ergänzt und in Tabelle 3.1 beschrieben.

Hervorzuheben ist, dass mit dem Aufbau in dieser Arbeit sowohl DC- als auch AC-Messungen möglich sind. Bei Xiao et al. wird das Signal zusätzlich noch weiter verstärkt und auch ein digitaler Lock-In Verstärker verwendet. Daher ist bei Xiao et al. ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis zu erwarten.

Die Messungen von Xiao an dem Sn-Film, siehe Abbildung 3.4, zeigen für die AC-Messungen ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis als deren Messungen mit der DC-Methode an diesem Film. Die Autoren machen keine genauen Angaben zu der Glättung der Daten, außer dass ein gleitender Mittelwert verwendet wurde. Der Eindruck etwas größerem Rauschens bei AC-Messungen wird durch Messungen in anderen Publikationen verstärkt, siehe z.B. [109]. Allerdings ist dieser Vergleich schwierig, denn die gemessenen Kurven wurden möglicherweise unterschiedlich stark geglättet.

Der große Vorteil der AC-Methode gegenüber der DC-Methode ist die Messung der absoluten Wärmekapazität. Die AC-Messung ist „immun“^[108] gegen Wärmeverluste, während die DC-Methode deutliche Abweichungen von der nach Bulk-Werten erwartete Wärmekapazität liefert, was im

Tabelle 3.1.: Vor- und Nachteile der beiden Betriebsmodi. ✓ markiert ein Vorteil, × einen Nachteil.

*Bewertung anhand der Messung von Xiao et al.^[108]

Modus	DC	AC
Aufbau	✓ einfacher Messaufbau	× Lock-In Verstärker vorteilhaft
Signal-Rausch-Verhältnis	✓ gutes Signal-Rausch-Verhältnis*	× etwas schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis*
Heizraten	✓/× hohe bis sehr hohe Heizraten	✓/× niedrige Heizraten
Messung der absoluten Wärmekapazität	× Die Messung kann durch Wärmeverluste sehr stark beeinflusst werden	✓ Wärmeverluste spielen keine Rolle ^[108]
Messung der latenten Wärme	<p>✓ Übergangstemperatur messbar</p> <p>✓ latente Wärme messbar</p> <p>× bei langsamen Heizraten kann nach endo- oder exothermen Peaks in der effektiven Wärmekapazität ein Artefakt (secondary peak) auftreten^[108]</p>	<p>✓ Übergangstemperatur messbar</p> <p>× keine Möglichkeit bekannt, die latente Wärme zu messen</p>

Vergleich der beiden Methoden in Abbildung 3.4 deutlich wird. Die mit der AC-Methode ermittelten Werte sind unterhalb des Schmelzpunktes etwas niedriger als die erwarteten Literaturwerte. Oberhalb des Schmelzpunktes sind die Werte zunächst auch etwas zu klein, steigen dann aber linear an und ab 450 °C liegen die gemessenen Werte sogar leicht oberhalb der Literaturwerte. Die Ursache für diesen Anstieg ist nicht klar. Neben experimentellen Fehlern, wie z.B. Ungenauigkeiten

bei der Temperaturkalibrierung der Sensoren oder der Bestimmung der Probenmasse sowie eine mögliche Verunreinigung der Probe, können eventuell auch systematische Fehler wie ein veränderter Wärmeverlust und die damit einhergehende geänderte Temperaturverteilung auf dem Sensor eine Rolle spielen und zu den genannten Abweichungen führen.

Alle diese Differenzen sind aber klein im Gegensatz zu den hier gezeigten Abweichungen für die DC-Messung. Bei etwa Raumtemperatur zeigt die Messung noch den Literaturwert. Doch oberhalb dieser Temperatur steigt die Kurve sofort an und weicht für höhere Temperaturen immer weiter von den Literaturwerten ab.

Ein Nachteil der AC-Methode liegt bei der Messung der latenten Wärme. Zwar ist die Übergangstemperatur messbar, jedoch entspricht die Fläche unter dem Schmelzmaximum nicht der latenten Wärme^[108], wie es bei der DC-Methode der Fall ist. Der Umstand, dass während einer Temperaturoszillation Energie von einer Phasenumwandlung konsumiert bzw. freigegeben wird, ist bei der Herleitung von Gleichung 3.23 nicht berücksichtigt.

Ein Artefakt, welches bei der DC-Methode auftreten kann, ist der sogenannte *secondary peak*. In Abbildung 3.4 ist dieser als kleines „exothermes“ Maximum nach dem Schmelzpunkt zu sehen. Xiao et al. haben demonstriert, dass dieser Effekt deutlich größer werden kann, wenn der Sensor bei einer niedrigeren Heizrate betrieben wird. Die Ursache dafür ist nach Xiao et al., dass während des Schmelzvorgangs die Temperatur auf dem mit der Probe bedeckten Teil für eine kurze Zeitdauer konstant bleibt, während sich der unbedeckte Teil des Sensors weiter aufheizt. So sind „die Wärmeverluste [Anm: durch Wärmeleitung] aus der Probenregion in den Rest des Sensors am Ende des Schmelzvorgangs etwas geringer als zu Beginn“^[108] des Schmelzvorgangs, was zu einem kurzzeitigen Anstieg in der Heizrate und somit zu einem Minimum in der effektiven Wärmekapazität führt. Bei einem exothermen Prozess ist so anstelle eines Minimums ein kleines „endothermes“ Maximum als *secondary peak* zu erwarten.

Bei Messungen an Indium^[110] konnte die effektive Wärmekapazität mit 30 pJ/K aufgelöst werden. Dabei wurde allerdings ein Mittel von einem Temperaturbereich über 80 K untersucht. Für die AC-Methode ist kein solcher Wert bekannt. Aufgrund des etwas höheren Rauschens ist die beste Auflösung der AC-Methode aber vermutlich etwas geringer.

Die beiden Methoden werden auch in dieser Arbeit noch einmal miteinander verglichen, siehe Abschnitt 3.3.3. Dabei soll anhand eigener Messungen überprüft werden, welche Methode für die Tieftemperaturmessungen der Nanopartikel geeigneter ist, an welchen Stellen die beiden Methoden sich ergänzen oder deren Einsatzbereiche sich überlappen.

4. Methoden und Materialien

Die in dieser Arbeit angewendeten experimentellen Methoden mit Ausnahme der Nanokalorimetrie werden zu Beginn dieses Kapitels beschrieben. Anschließend folgt eine kurze Darstellung der Finite-Element-Analysis (FEA). Am Ende dieses Kapitels ist eine Beschreibung der verwendeten Materialien zu finden, wobei die Materialeigenschaften des Sensors und der untersuchten Proben vorgestellt werden.

4.1. Experimentelle Methoden

4.1.1. Elektronen- und Ionenmikroskopie

Im Allgemeinen hängt die maximale Auflösung eines Mikroskops von der verwendeten Wellenlänge ab. Daher haben Elektronenmikroskope im Vergleich zu herkömmlichen Lichtmikroskopen eine deutlich höhere Auflösung. Bei Elektronenmikroskopen gilt es im Wesentlichen zwei Typen zu unterscheiden: Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM). Diese beiden Methoden unterscheiden sich sowohl in dem Aufwand der Probenpräparation sowie auch in der Information, welche sich aus den Messungen gewinnen lassen.

4.1.1.1. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Hier verwendet wird ein FEI Nova 600 NanoLab, welches sowohl über mit einem fokussierten Elektronenstrahl als auch mit einem fokussierten Ionenstrahl (siehe unten) die Probe abrastern kann. An dieser Stelle sollen jedoch nur die Abbildungsmechanismen mit dem Elektronenstrahl erläutert werden. Mit einer Beschleunigungsspannung von typischerweise 0,5 kV bis 30 kV werden Elektronen auf die Probe beschleunigt und mit Elektronenlinsen auf der Probe fokussiert über die Probenoberfläche gerastert. Trifft der Strahl auf die Probe, so wechselwirken die Elektronen mit dem Probenmaterial. Aus dem Wechselwirkungssignal (z.B. Rückstreu- oder Sekundärelektronen bzw. Röntgenstrahlung) welches sich an den entsprechenden Detektoren abgreifen lässt, kann so

ein Wert für jede Position des Elektronenstrahls auf der Probe zugeordnet werden. Anschließend wird daraus ein Bild der Probe zusammengesetzt. So können aus den REM-Aufnahmen z.B. Rückschlüsse auf die Topographie, Kristallorientierung sowie die chemische Zusammensetzung der Probe gezogen werden.

In Abbildung 3.2 ist bereits der nanokalorimetrische Aufbau in einem Rasterelektronenmikroskop schematisch dargestellt, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde. Dabei wurde der Sensor so positioniert, dass mit dem Elektronenstrahl die Probe abgebildet werden kann. Ein großer Aluminium-Block wirkt als Wärmesenke und sorgt für eine stabile Temperatur während der nanokalorimetrischen Messungen.

4.1.1.2. Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

Im Gegensatz zur Rasterelektronenmikroskopie bestrahlt der Elektronenstrahl einen größeren Bereich der Probe. Dazu wird ähnlich wie bei dem REM ein Elektronenstrahl mit elektromagnetischen Linsen abgelenkt. Hier werden jedoch deutlich höhere Beschleunigungsspannungen verwendet (z.B. 300 kV). Ist die Probe dünn genug, können die Elektronen sie durchstrahlen. Diese lassen sich mit einem CCD-Detektor aufnehmen oder an einem Phosphorschirm beobachten. Es können sowohl Beugungsbilder als auch Realraumbilder der Probe mit dieser Methode gewonnen werden. Auch hier sind Elementanalysen anhand der charakteristischen Röntgenstrahlung möglich. Zusätzlich lässt sich die Energie der Elektronen bestimmen, welche die Probe durchdrungen haben. An dem Probenmaterial inelastisch gestreute Elektronen haben eine geringere Energie als die ungestreuten Elektronen. Dieser Energieverlust ist materialspezifisch und erlaubt so in der Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS) eine Materialcharakterisierung.

Eine große Herausforderung bei TEM-Untersuchungen ist, dass die Probe für die Elektronen durchlässig sein muss, weshalb die Probendicke an dem zu untersuchenden Bereich maximal etwa 100 nm betragen darf. Daher muss die Probe entsprechend präpariert werden, eine Methode dafür ist das FIB.

4.1.1.3. Fokussierter Ionenstrahl (FIB)

Der Aufbau für ein Mikroskop mit einem fokussierten Ionenstrahl (*Focused Ion Beam*, FIB) ist ähnlich dem eines REM. In dem hier verwendeten Gerät werden Gallium-Ionen auf mit einer Beschleunigungsspannung (meistens 30 kV) auf die Probe beschleunigt. Dabei passieren die Ionen elektromagnetische Linsen, welche den Strahl auf der Probe fokussieren und in einem Raster über

die Probenoberfläche führen. Neben den Abbildungsmöglichkeiten ist mit dieser Methode auch eine Abtragung von Probenmaterial möglich. So lassen sich mit den Ionen Strukturen in die Probe schneiden.

Weiterhin lässt sich ein *Precursor* durch den Ionenstrahl zersetzen, sodass sich z.B. Kohlenstoff-Platin auf der Probe lokal deponieren lässt, um die Probe beispielsweise zu schützen oder um elektrische Kontakte herzustellen. Dieser Precursor kann auch mit dem Elektronenstrahl abgeschieden werden, jedoch ist dies weniger effektiv.

In dieser Arbeit wurden mit dem FIB elektronentransparente Lamellen aus Proben geschnitten, welche anschließend mit dem TEM untersucht wurden.

4.1.2. Ionenstrahlputtern

Der Sputterprozess ist ein physikalisches Abscheideverfahren, mit welchem eine Vielzahl unterschiedlicher Materialien gleichmäßig auf großflächige Substrate abgeschieden werden können. Dabei ablatieren (meistens) ionisierte Edelgasatome durch Impulsübertrag Material von einem *Target*. Dieses Target stellt die Materialquelle dar. Das abgetragene Material schlägt sich auf einem Substrat nieder, das sich in der Nähe des Targets befindet. In dieser Arbeit wurde Ionenstrahlputtern eingesetzt. Dabei wird ein gerichteter Strahl aus Argon-Ionen zur Abtragung des Targetmaterials verwendet. Dieser Strahl wird hier in einer Kaufmanquelle erzeugt. Dazu wird ein Argonplasma durch Gasentladung gezündet und die Ionen mit einem elektrischen Feld in Richtung des Targets beschleunigt. Die Ionen werden an einem Wolframglühdraht elektrisch neutralisiert. Dadurch wird verhindert, dass sich die elektrisch geladenen Teilchen gegenseitig ablenken und den Strahl aufweiten. Mit Hilfe der Beschleunigungsspannung, dem Enladungsstrom für die Erzeugung des Plasmas und dem Sputterdruck lassen sich die kinetische Energie der Edelgasatome bzw. deren Anzahl einstellen, sodass die Probenherstellung beschleunigt oder verlangsamt werden kann. Der Restgasdruck (Druck in der Kammer bevor das Sputtergas eingelassen wird) entscheidet letztendlich auch über die Reinheit der hergestellten Probe. Zusätzlich kann die Probe während der Deposition noch gekühlt oder geheizt werden sodass die gewünschten Probeneigenschaften eingestellt werden können.

Um Material nur an einer gewissen Stelle auf dem Sensor aufzubringen, werden Schattenmasken verwendet. Die Masken werden unten in Abschnitt 4.1.3 genauer beschrieben. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 4.1 a) zu sehen. Dazu wird ein Halter gegen die Maske geschraubt, wodurch ein Sensor dazwischen eingeklemmt wird. Der Halter wird mit weiteren Schrauben später

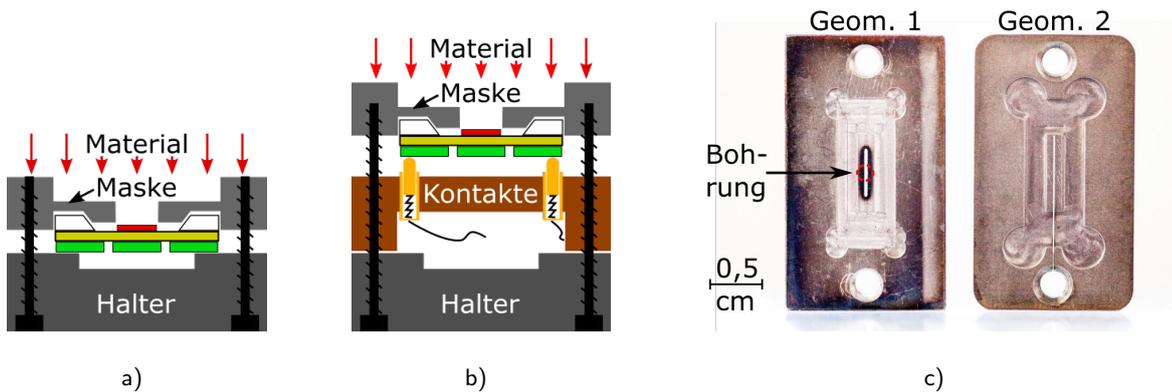


Abbildung 4.1.: a) Schematische Darstellung des Sensors in der Sputtermaske. b) Die Kontaktierung des Sensors in der Sputtermaske für in-situ Experimente. c) Fotografische Aufnahme der Sputtermasken für die Probendeposition in Geometrie 1 und 2.

in der Depositionskammer fixiert.

Um in-situ Experimente in der Sputterkammer durchzuführen, muss der Sensor in der Sputtermaske kontaktiert werden. Daher wird zwischen dem Sensor und dem Halter eine Kontakteinheit aus Vespel (ein technischer Kunststoff welcher im Vakuum verwendet werden kann und bis etwa 700 K temperaturbeständig ist) angebracht, siehe Abbildung 4.1 b). In dieser Kontakteinheit befinden sich Gold-Federkontaktstifte, welche auf die Kontaktpads des Sensors gepresst werden.

4.1.3. Sputtermasken

Fotografische Aufnahmen der verwendeten Sputtermasken aus Edelstahl sind in Abbildung 4.1 c) und ein schematischer Querschnitt ist in Abbildung 4.1 a) zu sehen. Das Design folgt grob dem Design von Kumamuru et al.^[111]. Einerseits wird damit ein Verrutschen des Sensors verhindert. Andererseits wird der Schlitz in der Maske auf diese Weise nahe an die Membranoberfläche gebracht, dass die deponierte Probe möglichst scharfe Kanten aufweist. Der Schlitz in der Maske wurde mit Hilfe von Funkenerosion (Drahterosieren) geschnitten. Dabei wird eine Spannung zwischen einem metallischen Draht und dem zu bearbeiten Werkstoff angelegt. Nähert sich der Draht dem Werkstoff, so springt ein elektrischer Funke über und verdampft punktförmig Material. Bei der Maske mit Geometrie 1 wurde in der Mitte mit einem sehr feinen Bohrer ein Loch gebohrt und der Erodierdraht durchgeführt. Der Schlitz ist dabei $306 \mu\text{m} \pm 16 \mu\text{m}$ breit. Für die Maske mit Geometrie 2 wurde mit einem etwas dünneren Draht von dem Gewinde an der Seite aus der Schlitz (Breite $136 \mu\text{m} \pm 6 \mu\text{m}$) in die Maske geschnitten. Messungen mit einem Profilometer (Dektak) an

Proben, welche mit den Sputtermasken durch Sputtermasken Ionenstrahl-gesputterten hergestellt wurden, finden sich in Anhang A.2.

4.1.4. Kryo-Kammer

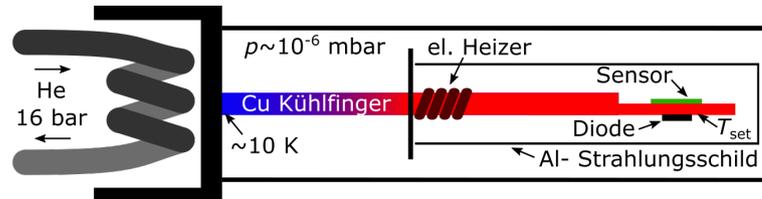


Abbildung 4.2.: Schematische Darstellung des Messaufbaus für tiefe Temperaturen.

Die nanokalorimetrischen Messungen bei tiefen Temperaturen wurden in einer Kryo-Kammer durchgeführt welche in Abbildung 4.2 schematisch dargestellt ist. Mittels eines Kompressors wird 16 bar Helium durch einen Kühlkreislauf gepumpt. Dieser Kreislauf kühlt das Ende eines Kühlfingers aus Kupfer auf etwa 10 K ab. Am anderen Ende des Kühlfingers wird der nanokalorimetrische Sensor befestigt und elektrisch kontaktiert. In der Mitte des Kühlfingers befindet sich eine Heizwendel, womit sich der Kühlfinger elektrisch beheizen lässt. Die Heizleistung wird mit Hilfe eines PID-Reglers (Leybold LTC60) angepasst, sodass sich die angegebene Endtemperatur T_{set} (max. 330 K) an einer Diode einstellt, die direkt unterhalb des Sensors angebracht ist. Zusätzlich ist das „warme“ Ende des Kühlfingers mit einem Strahlungsschild aus Aluminium umgeben, das in etwa die selbe Temperatur wie der Sensor hat.

Eine Turbomolekularpumpe evakuiert das Innere der ungekühlten Kammer auf etwa 5×10^{-5} mbar. Nachdem die Kryo-Pumpe hinzugeschaltet wird und sich die Endtemperatur eingestellt hat, liegt der typische Kammerdruck bei etwa 1×10^{-6} mbar, da ein großer Teil der Restgasmoleküle an der Kammerwand aber auch an dem Sensor festfrieren, siehe Anhang A.3.

4.2. Die FEA-Methode

Analytischen Lösungen z.B. für Wärmeprobleme existieren meist nur für einfache Geometrien und Problemstellungen, sodass reale, komplexe Probleme oft nicht einfach zu lösen sind. Ein numerisches Verfahren zur Lösung solcher Probleme, welches in technischen und naturwissenschaftlichen Untersuchungen weit verbreitet ist, stellt die Finite Elemente Analyse (kurz FEA) dar. Die zugrunde liegende Idee dieser Technik ist die Unterteilung eines komplexen Problems in endlich viele, diskrete

kleine Elemente. Je feiner diese Zerlegung ist, desto genauer kann die Situation beschrieben werden. Allerdings steigt mit einer höheren Elementanzahl auch der nötige Rechenaufwand. Eine Schwierigkeit dieser Methode ist das Abwägen zwischen zu hoher Rechenzeit und zu geringer Auflösung. Für jedes der Elemente werden partielle Differentialgleichungen festgelegt, welche die physikalischen Prozesse beschreiben. Diese Differentialgleichungen bilden ein Gleichungssystem, welches mit Hilfe von numerischen Methoden gelöst wird.

Ein typischer Programmablauf für die Finite-Elemente-Analyse lässt sich in drei Schritte unterteilen^[112]: *Pre-Processor*, *Processor* und *Post-Processor*.

Der Pre-Processor erstellt das Finite-Elemente Modell. Dabei werden alle wichtigen Parameter wie Randbedingungen, initiale Zustände und Materialparameter vom User an das Programm übergeben. Außerdem wird an dieser Stelle auch die Diskretisierung der Geometrie (*Meshen*) vorgenommen, sowie der Satz der Differentialgleichungen festgelegt.

Das Herzstück des Programms ist der Processor (manchmal auch Solver), in welchem die Differentialgleichungen gelöst werden. Hierbei wird anhand von Konvergenzkriterien entschieden, welche Genauigkeit erreicht werden soll.

Der Post-Processor erhält die Lösungen vom Processor und erstellt z.B. Tabellen oder Grafiken, um dem Nutzer eine Interpretation der Daten zu ermöglichen.

Sämtliche Programmschritte werden in dieser Arbeit mit dem Programm *Comsol 4.2a* und dem darin enthaltenen Paket *Heat Transfer in Solids* durchgeführt. Es wurde der iterative Solver GMRES (*Generalized Minimal Residual Method*) verwendet. Der Berechnung liegen die Gleichungen für die Wärmestrahlung und die Wärmeleitung zugrunde (siehe Abschnitt 3.1.2.1 und 3.1.2.2).

4.2.1. Das Modell

Mit Hilfe des Modells sollen sowohl Wärmeflüsse parallel zu der Membran als auch thermische Strahlung von der Ober- und der Unterseite des Sensors bestimmt werden. Daher wurde ein dreidimensionales Modell erstellt. Jedoch ist das *Meshen* einer solch filigranen Struktur wie dem Sensor nicht trivial. Eine präzise Wiedergabe der gesamten Geometrie, also dem Si-Rahmen, der Membran und den elektrischen Leitern und Kontakten, kann aufgrund des großen Aspektverhältnisses nur mit einer sehr hohen Anzahl an Elementen erreicht werden. Dies resultiert in einer langen Rechenzeit, bis der Simulationsalgorithmus konvergiert. Deshalb wurden Annahmen gemacht, um das Modell zu vereinfachen. Das hier verwendete Finite-Elemente Modell ähnelt dem von Grapes et al.^[113]. Als erstes wird davon ausgegangen, dass der Silicium-Rahmen stets auf der

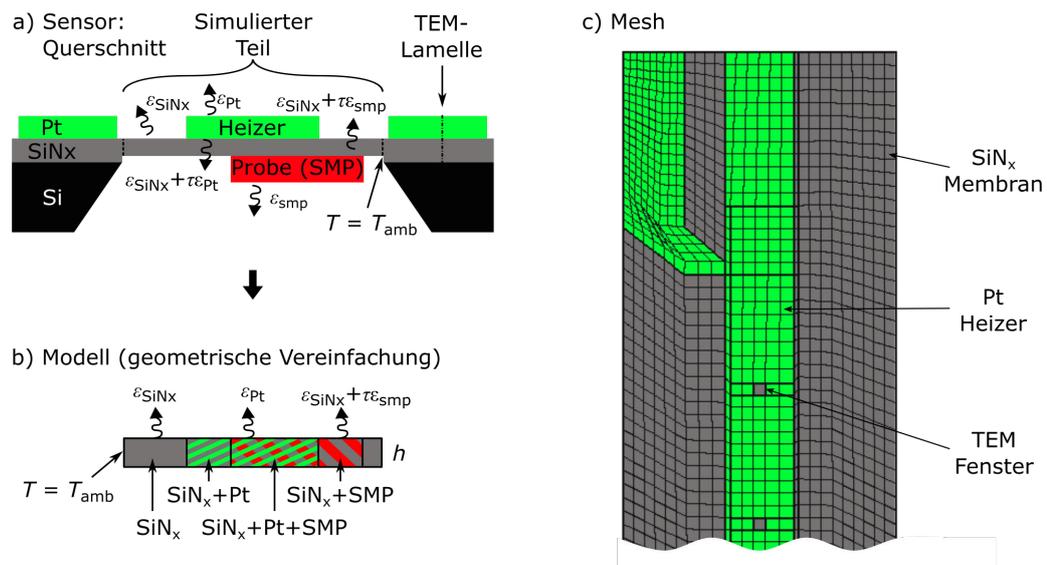


Abbildung 4.3.: Die Modellierung des Sensors für FEA: a) Der Sensor im Querschnitt mit den thermischen Emissionsgraden der unterschiedlichen Oberflächen; b) Im Modell wird nur der freistehende Bereich der Membran realisiert. Dabei wird dieser Bereich zu einem Quader vereinfacht und es entstehen Bereiche mit unterschiedlicher Zusammensetzung; c) Das mit Comsol generierte Mesh.

Umgebungstemperatur bleibt, da er eine vergleichsweise hohe thermische Masse hat und auch im Experiment stets auf thermisch gut leitenden Haltern platziert ist. Die Zulässigkeit dieser Annahme wird von FEA-Simulationen von Swaminathan et al.^[103] bestärkt. Die zweite Annahme ist, dass die Membranober- und Unterseite stets dieselbe Temperatur aufweisen, welche in Abschnitt 3.1 mit der kurzen thermischen Diffusionszeit begründet wird.

Aus der ersten Annahmen folgt, dass es ausreichend ist, lediglich die Membran zu simulieren und deren Seitenflächen auf die Umgebungstemperatur T_{amb} zu fixieren. Mit Hilfe der zweiten Annahme lässt sich das Modell weiter vereinfachen. Es ist nicht notwendig, die elektrischen Leiter, die Membran und die Probe einzeln zu simulieren, sondern es reicht aus, eine vereinfachte Geometrie zu verwenden, welche die Struktur senkrecht zur Membran vernachlässigt. Hier wurde daher ein quaderförmiges Modell mit den Abmessungen 2 mm x 7 mm und einer Dicke h angenommen, welche für die Simulation mit h_{SiN_x} gleichgesetzt wurde.

In Abbildung 4.3 a) ist der Sensor im Querschnitt schematisch dargestellt. b) zeigt den Querschnitt Modells. Durch die geometrische Vereinfachung entstehen Bereiche, die aus SiN_x, SiN_x+Pt, SiN_x+Pt+SMP und SiN_x+SMP bestehen. Um das reale Modell beschreiben zu können, müssen die Materialeigenschaften dieser Bereiche angepasst werden. Hierzu wird eine modifizierte Dichte,

eine modifiziert Wärmeleitfähigkeit und eine modifiziert spezifische Wärmekapazität bestimmt. Diese lassen sich aus den ursprünglichen Materialeigenschaften nach Tabelle 4.1 errechnen, welche mit geometrischen Überlegungen nachzuvollziehen ist. Zum Beispiel die modifiziert Dichte für den Bereich mit SiN_x und Pt bestimmt sich demnach als

$$\rho_{\text{mod}}^{\text{SiN}_x+\text{Pt}} = \frac{h_{\text{SiN}_x}\rho_{\text{SiN}_x} + h_{\text{Pt}}\rho_{\text{Pt}}}{h}, \quad (4.1)$$

wobei die Dicke der Platinschicht h_{Pt} und der SiN_x -Membran h_{SiN_x} an einer Lamelle aus einem Sensor gemessen wurden, siehe Anhang A.1.4. Die in der Arbeit verwendeten Material werden in Abschnitt 4.2.2 mit ihren relevanten Eigenschaften aufgeführt.

Tabelle 4.1.: Berechnung der modifiziert Materialparameter in der vereinfachten Geometrie.

Parameter	Berechnung
modifiziert Dichte	$\rho_{\text{mod}}^{\text{Mat.}} = \frac{\sum_i h_i \rho_i}{h}$
modifiziert Wärmeleitfähigkeit	$k_{\text{mod}}^{\text{Mat.}}(T) = \frac{\sum_i h_i k_i(T)}{h}$
modifiziert spezifische Wärmekapazität	$c_{\text{mod}}^{\text{Mat.}}(T) = \frac{\sum_i h_i \rho_i c_i(T)}{\sum_i h_i \rho_i}$

Das Mesh wurde wie folgt generiert: Zunächst wurde die Oberfläche (2D) mit Elementgrößen von $5 \mu\text{m}$ bis $100 \mu\text{m}$ mittels *Mapped Mesh* berechnet. Anschließend wurde dieses Mesh um h ausgeweitet (*Swept*). Die Aufsicht dieses Meshs ist in Abbildung 4.3 d) dargestellt und besteht aus 1933 Elementen.

4.2.2. Materialparameter für die Simulation

Die genaue Kenntnis der Materialparameter der Sensor- und Probenmaterialien ist letztendlich entscheidend für die Qualität der Simulationen. Die Sensoren wurden in Abschnitt 3.1 beschrieben. Der für die Simulationen relevante Teil besteht aus Platin Pt und amorphem Siliciumnitrid SiN_x . Dabei werden die Materialeigenschaften Dichte ρ , spezifische Wärmekapazität $c(T)$, die thermische Leitfähigkeit $\kappa(T)$ und die thermische Emissionsgrad $\varepsilon(T)$ für die Simulation benötigt.

Während die Eigenschaften von Platin in der Literatur gut bekannt sind, gibt es bezüglich der Werte für SiN_x große Streuungen oder die Werte sind nicht verfügbar. Um eine gute Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment zu erhalten, wurden die Werte wenn möglich gemessen. War kein einfaches Experiment möglich, so wurden die Daten aus der Literatur verwendet. Wenn keine

Tabelle 4.2.: Überblick über die verwendeten Materialparameter für die Simulation bei Temperaturen zwischen 300 K und 800 K: gemessen (■), mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz auf Widerstandswerten berechnet (◇), an das Modell angepasst (□) oder Literaturwerte (* aus Literaturwerten extrapoliert).

Mat.	Therm. Emissions- grad ε [-]	Thermische Leitfähigkeit $\kappa(T)$ [W/(m K)]	Spezifische Wärmekapazität $c(T)$ [J/(kg K)]	Dichte ρ [kg/m ³]
SiN _x	0,035 □	2,1 □	■	2900 [114]
Pt	0,15 □	◇	$126,97+0,0249 \text{ K}^{-1} T$ [115]	21500 [116]
Au	0,02 [115]	[116]	$119,17+0,0306 \text{ K}^{-1} T$ [115]	19300 [116]
Bi	0,08 (544,45 K)* [117]	[115]	$107,71+0,0521 \text{ K}^{-1} T$ [115]	9790 [116]

Literaturdaten zur Verfügung standen, dann wurde die Simulation hier so angepasst, dass die simulierten Daten mit denen aus Test-Experimenten übereinstimmen.

Eine Übersicht ist in Tabelle 4.2 zu sehen. Die einzelnen Materialien werden im Folgenden kurz vorgestellt.

4.2.2.1. Siliciumnitrid SiN_x

Wie bereits das „x“ in SiN_x verrät, ist die exakte Stöchiometrie des hier verwendeten Siliciumnitrides nicht bekannt. Diese hängt sehr stark von dem Herstellungsprozess ab. Für die SiN_x-Membranen in dieser Arbeit wird ein LPCVD- (low pressure chemical vapor deposition) Verfahren verwendet, bei welchem sehr geringe Drücke eingesetzt werden und so eine nur sehr geringfügig verspannte Membran produziert wird^[69].

Hier sind insbesondere die physikalischen Eigenschaften (ε , κ und c) für SiN_x im Temperaturbereich von 300 K bis 800 K von Interesse, da für diesen Bereich Simulationen durchgeführt werden sollen. Für amorphes Siliciumnitrid stehen in diesem Bereich praktisch keine Literaturwerte zur Verfügung oder die Werte weisen eine sehr große Streuung auf.

Die Werte mit Ausnahme der Dichte wurden in dieser Arbeit bestimmt. Die Wärmekapazität konnte mit der AC-Methode gemessen werden, und anhand der Dichte aus der Literatur in einen spezifischen Wert umgerechnet werden, siehe Anhang A.1.1. Der exakte Wert der Dichte ist hier von untergeordneter Wichtigkeit, denn die experimentell bestimmte spezifische Wärmekapazität wird während der Simulation anhand der Dichte und der spezifischen Wärmekapazität wieder die

Wärmekapazität der Membran umgerechnet. Die genaue Wahl der Dichte ist hier lediglich für den Vergleich mit den Literaturwerten wichtig.

Die Werte für den thermischen Emissionsgrad und für die Wärmeleitfähigkeit für SiN_x stellen die größte Problematik dar. Die Literaturwerte für $\varepsilon_{\text{SiN}_x}$ weisen eine starke Streuung auf (von $\varepsilon_{\text{SiN}_x} = 0$ ^[113] bis $\varepsilon_{\text{SiN}_x} = 0,20$ ^[118]). Nach Kohl et al.^[119] existiert ein Zusammenhang zwischen Schichtdicke der Membran und deren Emissionsgrad, sodass Streuungen nicht unerwartet sind. Besonders zu beachten ist, dass der thermische Emissionsgrad sowohl Temperaturabhängig als auch Wellenlängenabhängig ist. Die Annahme eines konstanten Wertes ist also eine Näherung. Darüberhinaus ist SiN_x für infrarote Strahlung teilweise transparent. Aus [120] wurde eine mittlere Transparenz von $\tau = 45,6\%$ bestimmt. Dies hat zur Folge, dass z.B. das Platin auch Wärme durch die Membran emittieren kann, siehe Skizze in Abb. 4.3 a). Für die Oberflächen des FEA Modells wurde daher der thermische Emissionsgrad als Summe aus $\varepsilon_{\text{SiN}_x}$ und dem mit der Transparenz τ gewichteten thermischen Emissionsgrad des darunter liegenden Materials gewichtet, z.B. mit ε_{Pt} . Die Literaturwerte für die Wärmeleitfähigkeit für SiN_x sind nur für Temperaturen unterhalb von 300 K bekannt und streuen auch dort sehr stark.

Die Werte für den Emissionsgrad und die Wärmeleitfähigkeit konnten nicht direkt gemessen werden. Stattdessen wurden die Werte so variiert, bis die Simulation möglichst exakt die Werte aus einem Experiment widerspiegelt. Dieses Vorgehen mitsamt den Ergebnissen wird in Anhang A.1.3 weiter beschrieben.

4.2.2.2. Platin Pt

Die Eigenschaften von Platin sind gut bekannt. Da die Strukturen hier deutlich größer sind als 10 nm, kann davon ausgegangen werden, dass die Bulk-Werte der Wärmekapazität des Platins auch für das Platin auf dem Sensor zutreffend sind^[41]. Auch für die Dichte und den thermische Emissionsgrad werden Werte aus der Literatur verwendet. Allerdings ist für die thermische Leitfähigkeit bei den hier verwendeten Schichtdicken eine Abweichung von den Literaturwerten zu erwarten. Der größte Beitrag zu der thermischen Leitfähigkeit in Metallen ist durch den Wärmetransport der Elektronen gegeben. Die dünne Pt-Schicht weist aufgrund der im Vergleich mit dem Bulk hohen Korngrenzdicke und aufgrund der Oberfläche zahlreiche Störstellen auf, welche die Elektronen beeinflussen. Daher wurde hier mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz aus dem elektrischen Widerstand die thermische Leitfähigkeit bestimmt, siehe Abschnitt A.1.2.

5. Analyse der nanokalorimetrischen Methode

Aus der Literatur^[108] ist bekannt, dass insbesondere nanokalorimetrische Messungen im DC-Modus (siehe Abschnitt 3.3.1) von den Wärmeverlusten beeinflusst werden. Aufgrund der Komplexität der Sensoren existiert kein einfaches Modell, welches eine Korrektur der Messdaten erlaubt. Auch ist keine Studie bekannt, welche die genaue Form sowie die Größe der Abweichung systematisch beschreibt. Um aus den gemessenen Daten zuverlässige Werte für die Wärmekapazität der untersuchten Probe zu gewinnen oder die kalorimetrischen Kurven allgemein zu interpretieren, ist ein tiefes Verständnis der Wärmeverlustmechanismen nötig. Weiterhin wurde in der Literatur^[108] berichtet, dass die Temperaturverteilung auf dem Addendum sich in Anwesenheit einer Probe verändert. Die experimentell bestimmte Temperatur des Addendums entspricht einer mittleren Temperatur, siehe Abschnitt 3.3. Erst das Wissen über die Temperaturverteilung erlaubt eine genaue Interpretation z.B. von endo- oder exothermen Prozessen. Auch die übliche Bewertung der Qualität der Temperaturkalibrierung (z.B. Swaminathan et al.^[103]) (Abschnitt 3.1.3) anhand von gemessenen Schmelzpunkten wird erst mit einer Kenntnis der Temperaturverteilung solides Fundament gestellt. Es existieren einige FEA-Studien ^[103, 108, 113, 121] zu der Temperaturverteilung auf dem Sensor, jedoch wurde deren Einfluss auf die Messungen noch nicht genau untersucht. In diesem Kapitel (Abschnitt 5.1) werden zunächst Experimente an Systemen (Gold und Bismut) mit gut bekannten Eigenschaften vorgestellt, wodurch die Funktionsweise des Nanokalorimeters überprüfen lässt:

1. Wärmekapazitätsmessungen an einem sich entnetzenden ca. 50 nm dicken Gold-Film im Rasterelektronenmikroskop (DC-Methode)
2. Heizratenabhängiges Aufschmelzen von ca. 160 nm großen Bismut-Partikeln in der Sputteranlage (DC-Methode)
3. Wärmekapazitätsmessungen an etwa 11 nm großen Gold-Nanopartikeln in der Kryokammer (AC- und DC-Methode)

Während der Entnetzung des etwa 50 nm dicken Gold-Films bleibt die Probenmasse konstant, jedoch die Verluste des Sensors durch Wärmestrahlung und Wärmeleitung ändern sich systematisch. Anhand dieses Experiments soll der Einfluss der Wärmeverluste auf die Messung untersucht werden. Zusätzlich werden Bismut-Partikel mit einem Radius von etwa 160 nm in einem anderen Experiment bei verschiedenen Heizraten aufgeschmolzen. Daraus sollen einerseits Informationen über die Genauigkeit der Messung latenter Wärmen und deren Temperaturkalibrierung gewonnen werden, andererseits ist es das Ziel, aus der Form des Schmelzmaximums die Temperaturverteilung zu ermitteln. In dem letzten Experiment aus diesem Kapitel wird die Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen von Gold-Nanopartikeln mit Hilfe der DC- und der AC-Methode bestimmt und verglichen.

Im Anschluss (Abschnitt 5.2) an die experimentellen Beobachtungen werden mit Hilfe des FEA-Modells (s. Abschnitt 4.2.1) die nanokalorimetrischen Messungen an dem sich entnetzenden Gold-Film und den Bismut-Partikeln simuliert. Zusätzlich werden einzelne Parameter wie beispielsweise die Probengeometrie variiert, um deren Einfluss auf die Messung zu bestimmen.

5.1. Experimentelle Untersuchungen

5.1.1. Gold-Film im REM

Während dieses Versuchs soll unter kontrollierten Bedingungen einen Gold-Film auf dem Sensor durch Temperaturbehandlung entnetzt werden. Durch die erhöhte Temperatur können die Gold-Atome diffundieren, sodass die Grenzflächenenergie zwischen dem Gold und dem SiN_x minimiert werden kann. Dabei reißt der Gold-Film auf und ändert dabei sich systematisch die Bedeckung des Addendums und damit auch dessen thermischer Emissionsgrad. Außerdem ist zu erwarten, dass sich die thermische Leitfähigkeit des beschichteten Sensors ändert. Während des Entnetzungsprozesses wird erwartet, dass die Probenmasse konstant bleibt. Zusätzlich sollte ein Messtand im Rasterelektronenmikroskop aufgebaut werden, welcher nanokalorimetrische in-situ Studien erlaubt. Als Probenmaterial wurde hier Gold gewählt, da es mit seinen inerten Eigenschaften eine Vielzahl von möglichen Nebeneffekten, z.B. durch Oxidation ausschließt. Außerdem hat sich in voran gegangenen Experimenten gezeigt, dass sich Gold auf der amorphen SiN_x -Membran durch Temperaturbehandlung gut entnetzt.

5.1.1.1. Versuchsdurchführung

Tabelle 5.1.: Sputterparameter der Gold-Probe für Untersuchungen im REM.

Proben- Bez.	Geom.	Hintergrunddruck [10 ⁻⁸ mbar]	Sputterdruck (Ar) [10 ⁻⁴ mbar]	Leistung [W]	Zeit [s]
Au (REM)	1	1,8	1,3	12	600
Au (Profilometer)	1	2,4	1,3	12	600

Nach den Referenzmessungen in der Probenkammer des REMs, wurde mittels Ionenstrahlsputtern eine Gold-Probe auf dem Sensor unter Verwendung der Maske mit Geometrie 1 (Abschnitt 4.1.3) abgeschieden. Die Herstellungsparameter für diese Probe „Au (REM)“ sind in Tabelle 5.1 zu finden. Mit vergleichbaren Parametern wurde eine weitere Probe „Au (Profilometer)“ auf einem SiN_x-Substrat abgeschieden, wobei darauf geachtet wurde, dass der Abstand zwischen Substrat und Maske dem Abstand zwischen Sensor und Maske entspricht. An dieser Probe wurde mit einem Profilometer eine mittlere Probendicke bestimmt (Anhang A.2).

Tabelle 5.2.: Temperaturbehandlung der Gold-Probe im REM.

Probenzustand	A	B	C	D
Dauer [s]	0,24	60	690	400
Temperatur [K]	950	1150	1150	1150
Benetzung θ [-]	1,00±0,02	0,93±0,02	0,75±0,02	0,56±0,02

Der beschichtete Sensor wurde danach wieder in der Probenkammer des REM kontaktiert. Dort folgten Messungen bei insgesamt vier Benetzungszuständen A, B, C und D. Vor jeder Messung wurde der Sensor durch einen Heizstrompuls unterschiedlicher Länge und Endtemperatur erhitzt. Die Übersicht dieser Temperaturbehandlungen ist in Tabelle 5.2 zu sehen. Nach diesem Tempern wurden REM-Aufnahmen der Probe in der Sensormitte (Abb. 5.2 a)) erstellt. Anschließend wurden die kalorimetrischen Messungen durchgeführt, bei denen eine maximale Temperatur von etwa 769,3 K erreicht wurde. Da REM-Abbildungen vor und nach jeder Messung keinen Unterschied zeigen, werden hier lediglich die Aufnahmen nach den nanokalorimetrischen Experimenten gezeigt. Anzumerken ist, dass der Sensor aus diesem Experiment auch für die Anpassung des Finite-Elemente Modells verwendet wurde (Anhang A.1).

5.1.1.2. REM-Aufnahmen

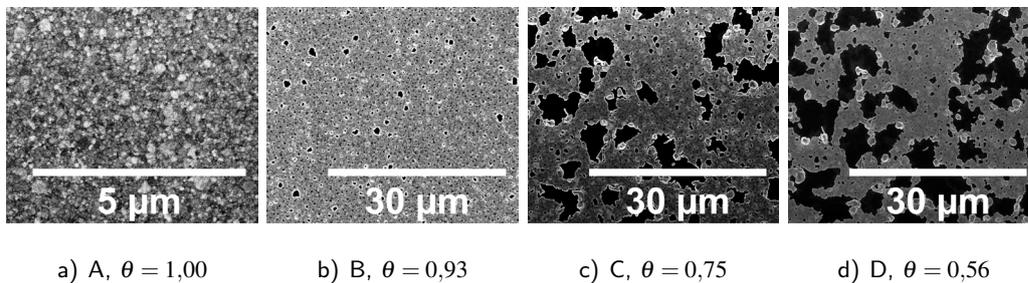


Abbildung 5.1.: REM-Aufnahmen der Gold-Probe bei unterschiedlichen Benetzungszuständen θ . Die Bilder wurden in der Mitte der Probe aufgenommen. Die Gold-Probe erscheint in den Aufnahmen grau, wohingegen die Sensoroberfläche dunkel ist.

Die REM-Aufnahmen der Probe in den untersuchten Benetzungszuständen sind in Abbildung 5.1 zu sehen. Nach dem ersten Tempern bei 950 K für 0,24 s (A, siehe Tabelle 5.2) ist die Goldschicht noch geschlossen, d.h. die Bedeckung der Probe beträgt $\theta = 1$. Die mittlere Korngröße beträgt (114 ± 62) nm. Für die zweite Temperaturbehandlung wurde die Temperatur auf 1150 K erhöht und für eine längere Zeit gehalten. Dies führt zu dem Beginn der Entnetzung der Probe, wie in den REM-Aufnahmen zu erkennen ist. Dabei formen sich Löcher in dem Gold-Film, welche zu einem mittleren Durchmesser von (452 ± 254) nm vermessen wurden. Die benetzte Fläche wurde mit dem Programm *ImageJ* zu etwa $\theta = 0,93$ bestimmt. Für den nächsten Entnetzungsschritt wurde der Temper-Puls noch einmal deutlich verlängert. Die Bedeckung der Probe (C) beträgt nun noch $\theta = 0,75$ und die Probe ist bereits an großen zusammenhängenden Bereichen nicht mehr bedeckt. Nach dem letzten Schritt ist die Bedeckung der Probe (D) auf $\theta = 0,56$ reduziert worden. Nur sporadisch überspannen vereinzelt „Gold-Brücken“ die großen unbedeckten Bereiche. Die gemessene Korngröße beträgt nun (860 ± 275) nm.

In Abbildung 5.2 a) ist eine REM-Aufnahme zu sehen, welche die Probenpositionierung und Entnetzung auf dem Sensor nach dem letzten Tempersschritt überblicksartig zeigt. Aufgrund des schwachen Kontrastes, welcher auch mit Aufladungseffekten des Sensors unter Einwirkung des Elektronenstrahls zusammenhängt, wurde die Begrenzung des Heizstreifens mit den blauen, durchgezogenen Linien angedeutet. Die Lage der Probe ist durch die roten gestrichelten Linien gekennzeichnet. Die Probe ist nicht exakt mittig über dem Heizstreifen deponiert, sondern überlappt den Pt-Heizer am unteren Rand im Mittel um (40 ± 2) μm . In der Mitte der Aufnahme ist die

Probe deutlich breiter als am Rand, was durch die Bohrung in der Sputtermaske entstanden ist, vgl. Abb. 4.1 b). In der Abbildung ist zu sehen, dass die Entnetzung der Probe relativ inhomogen ist. Von dem Randbereich der Probe, siehe Markierung („x“), wurde eine vergrößerte Aufnahme der Probe erstellt b). Dort ist die Probe weit stärker entnetzt, als die Aufnahmen oben in Abbildung 5.1 zeigen.

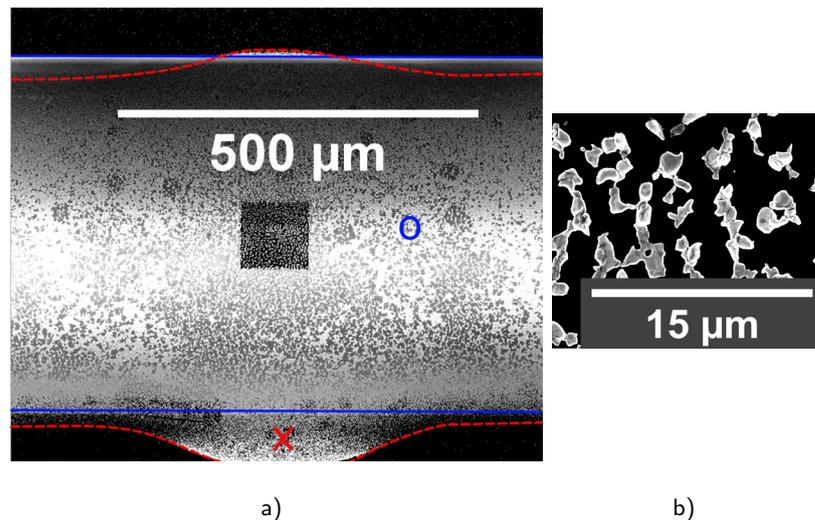


Abbildung 5.2.: REM Aufnahme der Probe im Anschluss an die kalorimetrischen Messungen. a) Position der Probe (rote, gestrichelte Linien) auf dem Pt-Heizer (blaue, durchgezogene Linien). An der Stelle „o“ wurden die Bilder aus Abb. 5.1 erstellt. Eine Vergrößerung der überlappenden Probe (Stelle ist mit „x“ markiert) findet sich in b) und zeigt eine weit fortgeschrittene Entnetzung.

5.1.1.3. Nanokalorimetrische Messungen

Die gemessenen Wärmekapazitäten des Sensors sind in Abbildung 5.3 a) zu sehen. Der Strom durch die Sensoren wurde dabei so gewählt, dass die mittlere Heizrate für alle Messungen stets 11757 K/s beträgt. Dabei ist jede Kurve eine Mittlung über 100 einzelne Messpulse. Die Heizrate wurde bei der Auswertung mit einem gleitenden Mittelwert in einem Intervall der Breite von $0,2 \text{ ms}$ geglättet. Aus den Profilometer-Messungen (vgl. Anhang A.2) wurde eine mittlere Dicke des Gold-Films von $(47,2 \pm 3,2) \text{ nm}$ bestimmt. Mit dieser Dicke, der Grundfläche der Probe und der Dichte lässt sich die Probemasse m zu $(1,69 \pm 0,12) \mu\text{g}$ berechnen. Die anhand dieser Masse und der spezifischen Wärmekapazität von Gold aus der Literatur^[115] bestimmten Wärmekapazität C_{Au} ist zum Vergleich auf die effektive Wärmekapazität des leeren Sensors (REF) addiert worden. Die Differenz von der effektiven Wärmekapazität des Sensors mit und ohne Probe ist in Abbildung

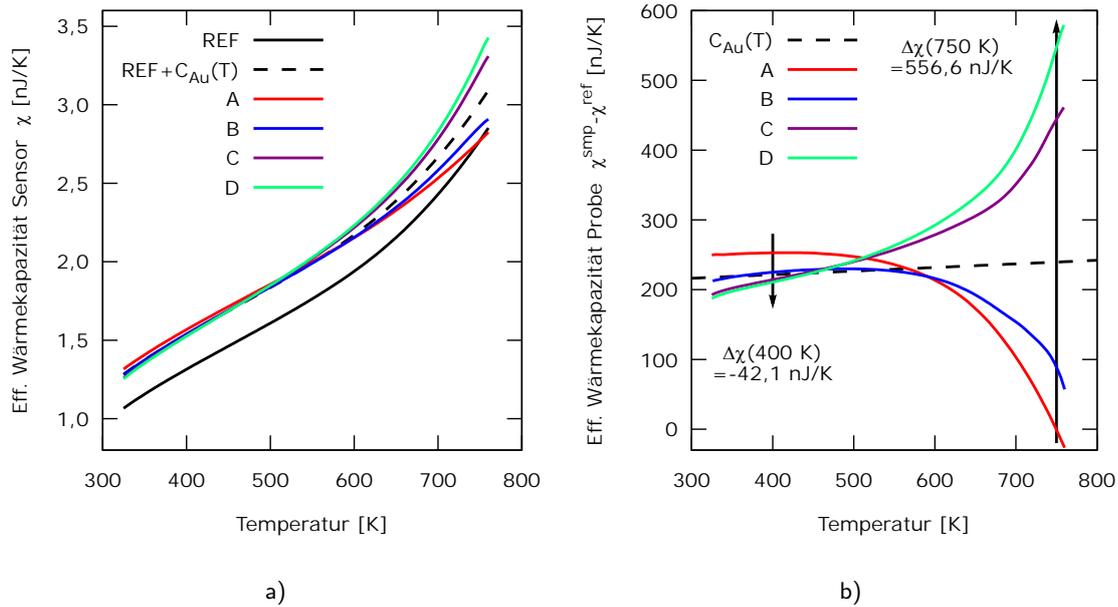


Abbildung 5.3.: Nanokalorimetrische Messungen an Gold in dem REM: a) Die gemessenen eff. Wärmekapazitäten vom Sensor ohne Probe (REF) und mit Probe bei den Entnetzungszuständen A-D. Zusätzlich ist die Wärmekapazität der Gold-Probe mit den Literaturwerten^[115] für das Bulk-Material $C_{Au}(T) = m \cdot c_{Au}^{Lit.}(T)$ auf die Referenzkurve addiert worden. b) Die gemessene effektive Wärmekapazität der Probe $\chi^{smp} - \chi^{ref}$ im Vergleich mit C_{Au} .

5.3 b) dargestellt. Es ist ersichtlich, dass keine der Kurven der mit den Literaturwerten bestimmte Wärmekapazität $C_{Au}(T)$ entspricht.

Es gibt in den Messdaten zwei gegenläufige Trends. Bei Temperaturen oberhalb von etwa 550 K wird die effektive Wärmekapazität immer größer, je mehr die Probe sich entnetzt. Die Kurven der Messungen A und B liegen oberhalb von 700 K sogar im negativen Bereich. Die Messungen C und D liegen bei diesen Temperaturen deutlich oberhalb von $C_{Au}(T)$. Die Abweichung zwischen der effektiven Wärmekapazität aus A und D bei der 750 K ist $\Delta\chi_{exp}(750\text{ K}) = (556,6 \pm 0,3)\text{ nJ/K}$. Unterhalb von 550 K liegen die gemessenen Werte der effektiven Wärmekapazität zunächst oberhalb von $C_{Au}(T)$ und sinken mit zunehmender Entnetzung unter die Literaturdaten. Dieser Effekt ist in etwa eine Größenordnung kleiner als der der beobachtete Trend bei hohen Temperaturen. Bei 400 K beträgt die Differenz zwischen den Daten der Messungen A und D $\Delta\chi_{exp}(400\text{ K}) = (-42,1 \pm 0,3)\text{ nJ/K}$.

5.1.2. Bismut-Partikel in der Sputterkammer

Bei diesem Versuch wird in der Sputteranlage ein Sensor platziert und mit Bismut-Partikeln beschichtet. Diese Partikel sind groß genug (Radius ≈ 160 nm, s.u.), sodass für die Schmelztemperatur^[116] (544,45 K) und die Wärmekapazität Werte des Bulk-Materials angenommen werden können und Größeneffekte keine Rolle spielen. Der Schmelzpunkt von Bismut liegt für ein Metall bei vergleichbar niedrigen Werten und ist mit dem Kalorimeter gut zu untersuchen. Außerdem bilden sich bei der Probendeposition auf dem amorphen SiN_x Inseln (eigene Beobachtung), sodass keine zusätzlichen Effekte durch die Entnetzung der Probe auf die effektive Wärmekapazität vom Sensor zu erwarten sind.

5.1.2.1. Versuchsdurchführung

Nach der Kontaktierung des Sensors in der Sputteranlage und der Evakuierung der Kammer auf 28×10^{-8} mbar wurden Referenzmessungen bei vier verschiedenen Heizraten von 5600-46100 K/s durchgeführt. Die gemessenen mittleren Heizraten sind in Tabelle 5.4 aufgeführt. Die Temperatur des Probenhalters wurde mittels eines Thermoelements (Typ K) zu 295,15 K bestimmt.

Tabelle 5.3.: Sputterparameter der Bismut-Probe

Proben- Bez.	Geom.	Hintergrunddruck [10^{-8} mbar]	Sputterdruck (Ar) [10^{-4} mbar]	Leistung [W]	Zeit [s]
Bi	1	28	2,0	12	300

Anschließend wurde 300 s lang bei einer Sputterleistung von 12 W das Bismut auf dem Sensor abgeschieden. Die Parameter zu der Materialherstellung finden sich in Tabelle 5.3.

Während der Deposition wurde die maximale Temperatur des Probenhalters zu 324 K gemessen. Nachdem der Probenhalter innerhalb von ca. 5 h wieder auf 295,15 K abgekühlt war, wurden nanokalorimetrische Messungen mit der Probe durchgeführt. Dabei wurden das erste Aufschmelzen, die Heizratenabhängigkeit des Schmelzübergangs und das Erstarrungsverhalten bei dem Abkühlen der Probe beobachtet. Anschließend wurden elektronenmikroskopische Aufnahmen der Probe erstellt, wozu die Probe aus der Kammer entnommen wurde. Zuletzt wurde die Probe noch einmal in der Depositionskammer kontaktiert und kalorimetrisch vermessen. Dabei wurde der Unterschied in dem Aufschmelz- und Erstarrungsverhalten vor und nach der Entnahme des Sensors verglichen.

Der Schwerpunkt der experimentellen Beobachtungen liegt auf der heizratenabhängigen effektiven Wärmekapazität und dem heizratenabhängigen Aufschmelzen der Bismut Probe, sodass diese zunächst ausführlich beschrieben werden. Eine kurze Beschreibung der übrigen Ergebnisse befindet sich in Abschnitt 5.1.2.4.

5.1.2.2. Heizratenabhängigkeit der kalorimetrischen Kurven

In Abbildung 5.4 sind die Kurven dargestellt, die bei vier verschiedenen Heizraten aufgenommen wurden, vgl. Tabelle 5.4. Jeder Kurve liegt eine Mittlung von 100 Messpulsen zugrunde. Dabei wurden bereits die Werte der Referenzmessung subtrahiert, welche vor der Deposition der Probe aufgezeichnet wurde. In Abbildung 5.4 a) ist der gesamte gemessenen Temperaturbereich zu sehen. Zwischen etwa 300 K-550 K und oberhalb von 600 K verlaufen alle Kurven relativ flach. Zwischen etwa 550 K und 600 K ist ein deutliches endothermes Maximum zu erkennen.

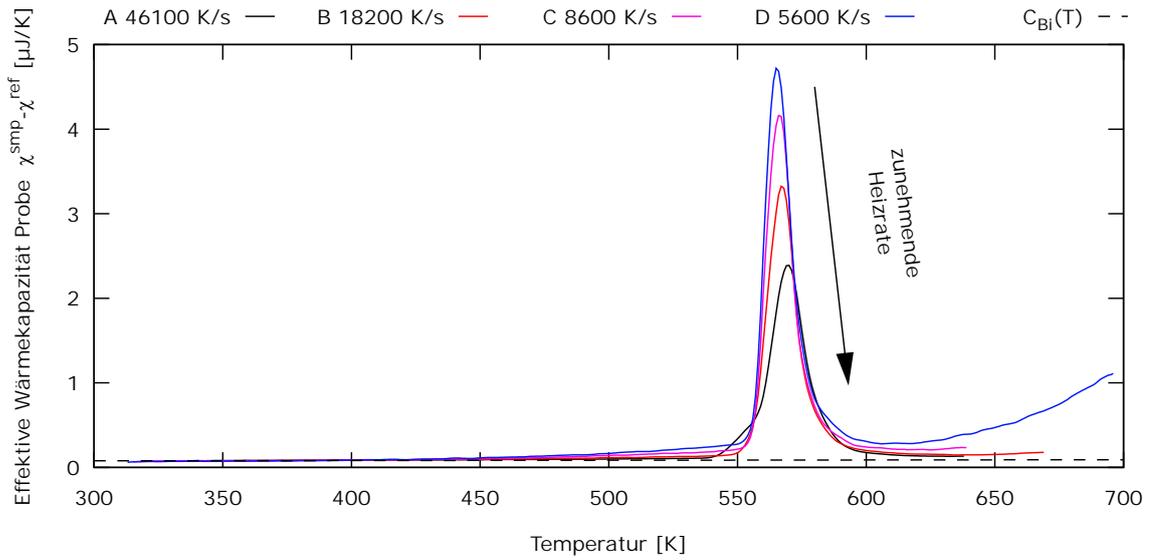
In Abbildung 5.4 b) ist die effektive Wärmekapazität der Probe bei Temperaturen unterhalb des Maximums dargestellt. Auffallend ist, dass die Kurven bei tiefen Temperaturen in etwa übereinander liegen, dann aber für langsamere Heizraten immer stärker ansteigen. Während die Kurve der schnellsten Messung (A) sich in etwa linear verhält und sehr langsam wächst, zeigt die Kurve der langsamsten Messung (D) ein sehr schnell ansteigendes Verhalten. In dieser Darstellung lässt sich gut erkennen, dass das Rauschen des gemessenen Kurven immer stärker wird, je kleiner die Heizrate ist.

Im Temperaturintervall 340 K bis 350 K wurde für Kurve A ein mittlerer Wert von $(79,8 \pm 0,3)$ nJ/K gemessen, welcher sich mit Hilfe der spezifischen Wärmekapazität für Bismut aus der Literatur^[115] $c_{\text{Bi}}^{\text{Lit.}}(T)$ einer Probenmasse von

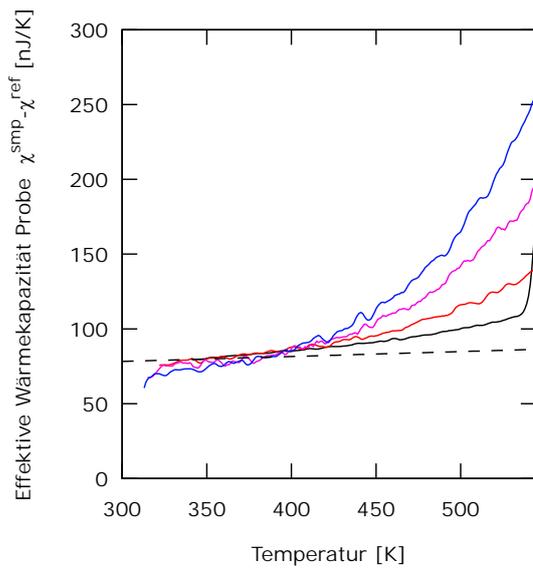
$$m = (633,6 \pm 2,1) \text{ ng} \quad (5.1)$$

zuordnen lässt. Die mit dieser Masse erwartete Wärmekapazität für Bismut mit $C_{\text{Bi}}(T) = m \cdot c_{\text{Bi}}^{\text{Lit.}}(T)$ ist in Abbildung 5.4 ebenfalls aufgetragen. Zu erkennen ist, dass keine der gemessenen Kurven den exakten Verlauf dieser Daten wiedergibt, die Werte aus der Messung mit der höchsten Heizrate (A) diesen Daten jedoch am ehesten folgen.

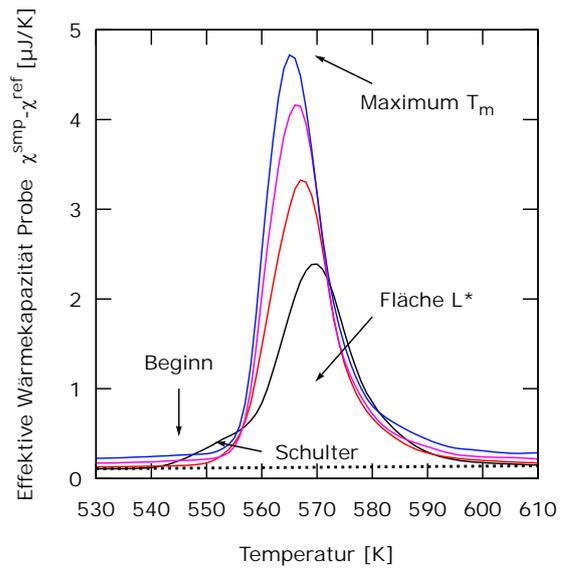
Abbildung 5.4 c) zeigt die Vermessung der Maxima. In Tabelle 5.4 sind die aus der Messung bestimmten Werte aufgelistet. Das Maximum beginnt bei der Temperatur T_B , sobald ein merklicher Anstieg (10 nJ/K) der Kurven über den in etwa linearen Untergrund gemessen werden konnte. Die Temperatur T_m liegt dort, wo der Ausschlag des Schmelzsignals am größten ist. Für weitere Unter-



a)



b)



c)

Abbildung 5.4.: Messungen an Bi bei verschiedenen Heizraten: a) Übersicht über den gesamten Temperaturbereich; b) Vergrößerte Darstellung der effektiven Wärmekapazitäten unterhalb des Schmelzpunktes und c) Abbildung der gemessenen Maxima. Die gepunktete Linie stellt den linearen Untergrund unter dem Maximum (Messung A) dar. Die Legende der Kurven ist oberhalb von Abbildung a) zu finden.

Tabelle 5.4.: Überblick über die verwendeten Heizraten, sowie die gemessenen Charakteristika der gemessenen Schmelzmaxima im Experiment mit Bismut

Bez.	Heizrate	Beginn d. Max	Max. Temperatur	Breite des Max.	Fläche unter Max.
Messung	\dot{T} [K/s]	T_B [K]	T_m [K]	W [K]	L^* [μ J]
A	46100	$540,2 \pm 0,5$	$569,5 \pm 0,1$	6,70	$39,0 \pm 0,1$
B	18200	$547,4 \pm 0,5$	$567,1 \pm 0,1$	5,44	$43,8 \pm 0,1$
C	8600	$547,9 \pm 0,5$	$566,2 \pm 0,1$	5,15	$50,7 \pm 0,2$
D	5600	$547,1 \pm 0,5$	$565,5 \pm 0,1$	5,29	$56,8 \pm 0,2$

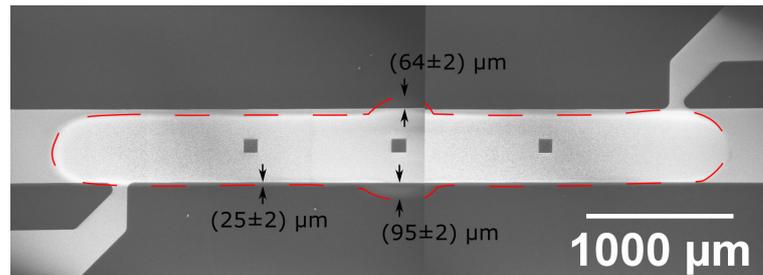
suchungen ist es nützlich, ein Maß für die Breite des Schmelzmaximums zu ermitteln. Dazu wurde der Untergrund des Maximums mittels einer linearen Funktion subtrahiert (vgl. Abbildung 5.4 c)) und die Intensität des Schmelzsignals als „Verteilung“ interpretiert (s.u.). Die Breite W des Maximums wurde hier als mittlere absolute Abweichung von der mittleren Temperatur bestimmt:

$$W = \frac{n_i |\sum T_i - \bar{T}|}{\sum n_i} \quad (5.2)$$

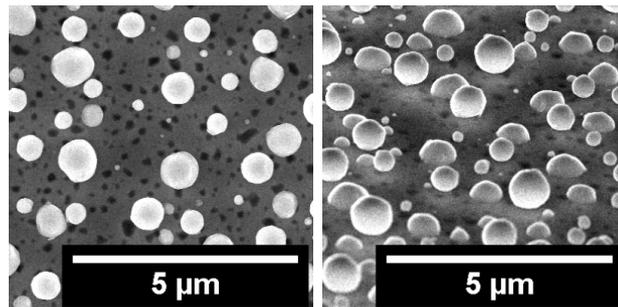
n_i entspricht der Höhe des Ausschlags $\chi^{\text{sm}} - \chi^{\text{ref}}$ (abzüglich des linearen Untergrunds) bei der Temperatur T_i . Außerdem wurde die Fläche unter dem Schmelzsignal L^* („effektive latente Wärme“) anhand der Kurven ohne linearen Untergrund bestimmt und ebenfalls in der Tabelle aufgetragen. Mit Ausnahme für Messung A liegt T_B bei allen Kurven im Rahmen des Fehlers bei dem selben Wert. Betrachtet man Messung A in 5.4 c), so fällt ein etwa linearer Anstieg zwischen 540 K und 560 K vor dem eigentlichen Maximum auf und bildet eine „Schulter“. T_m weist einen systematischen Trend auf und nimmt für höhere Heizraten immer mehr zu. Die Breite des Maximums W ist für Messungen C minimal und steigt für kleinere und größere Heizraten leicht an. Die effektive latente Wärme L^* nimmt systematisch für höhere Heizraten ab.

5.1.2.3. REM und TEM Untersuchungen

Die Probe wurde mit elektronenmikroskopischen Methoden untersucht. Ein erster Überblick über die Größenverteilung und der Position der Probe auf dem Sensor konnte bei Untersuchungen am REM erlangt werden. Für die Interpretation der weiteren kalorimetrischen Messungen ist eine Analyse der Struktur der Bismut-Partikel nötig, sodass hier auch TEM-Untersuchungen durchgeführt wurden.



a)



b)

c)

Abbildung 5.5.: REM-Aufnahmen der Bi Probe: a) Die Position der Probe auf dem Sensor. b) Übersicht über die Partikel auf dem Sensor. Im Hintergrund ist das Platin durch das Elektronen-transparente SiN_x und im Vordergrund sind die Bi-Partikel zu sehen. c) Aufnahme derselben Stelle wie in b) mit Verkipfung der Probe um 60° .

Untersuchungen mit dem REM

In Abbildung 5.5 a) ist eine Aufnahme des Sensors mit der Bismut-Probe zu sehen. Die Probe ist nicht mittig auf dem Heizstreifen deponiert worden, sondern ist leicht versetzt. In der Mitte ist eine Verbreiterung zu erkennen, welche durch die Bohrung in der Maske verursacht wurde, vgl. Abb. 4.1 b). Die Probe überlappt den Platinheizer von $(25 \pm 2) \mu\text{m}$ bis $(95 \pm 2) \mu\text{m}$ (an der Bohrung), woraus ein mittlerer Wert von $(35 \pm 2) \mu\text{m}$ bestimmt wurde. Abbildung 5.5 b) zeigt die Verteilung der Partikel. Im Hintergrund ist das Platin des Heizers zu sehen. Dort sind auch dunklere Bereiche zu erkennen, die durch Körner im Platin verursacht werden, welche durch den orientierungsabhängigen *Channelling-Contrast* weniger Elektronen emittieren. Im Vordergrund sind die Bismut Partikel zu sehen, welche hier nahezu rund erscheinen und nur wenige Kanten aufweisen. Die Größe der Bismut Partikel ist stark inhomogen, sodass sich Partikel mit einem Radius von etwa 50 nm bis 500 nm hier finden lassen. In Teil c) der Abbildung wurde der Sensor um 60° gegenüber dem Elektronenstrahl verkippt. Dabei lässt sich beobachten, dass die Bismut-Partikel

nicht als flache „Scheiben“ auf dem Sensor liegen, sondern dass die Form einiger Partikel nahezu Kugelförmig erscheint. Andere Partikel bilden eher eine Halbkugel auf dem SiN_x .

Untersuchungen mit dem TEM

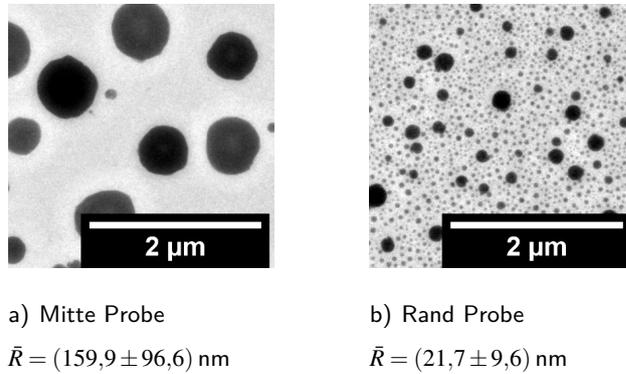


Abbildung 5.6.: Überblick über die Größenverteilung der Bismut-Partikel in der Mitte und am Rand der Probe. Die Radien R wurden anhand der in den Abbildungen sichtbaren Partikel ermittelt.

Einen Überblick über die Größenverteilung der Partikel ist in Abbildung 5.6 zu sehen. Dabei wurde einmal eine TEM-Aufnahme in der Mitte der Probe (in einem TEM-Fenster) und einmal in dem überlappenden Bereich bei gleicher Vergrößerung erstellt. In der Mitte der Probe befinden sich wesentlich weniger Partikel, jedoch weisen diese einen größeren mittleren Radius \bar{R} auf.

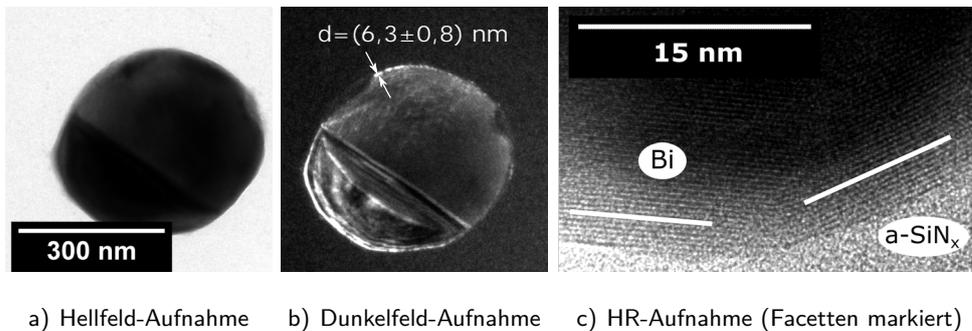


Abbildung 5.7.: Detailaufnahmen mit dem TEM der Bi-Probe.

Detailaufnahmen eines etwa 400 nm großen Partikels sind in Abbildung 5.7 zu sehen. In a) befindet sich eine Hellfeldaufnahme. Abbildung b) zeigt eine Dunkelfeldaufnahme, die sowohl einen Teil des verzwilligten Partikels hell erscheinen lässt, als auch Teile des äußeren Bereichs am oberen Rand. Der Partikel scheint von einer Schale mit einer Dicke von $(6,3 \pm 0,8) \text{ nm}$ umgeben zu sein. Die HR- (High Resolution) Aufnahme dieser äußeren Schicht ist in c) abgebildet und zeigt *Lattice*

Fringes, welche in verschiedene Richtungen orientiert sind. Diese Fringes sind mit Hilfe von den weißen Linien markiert worden.

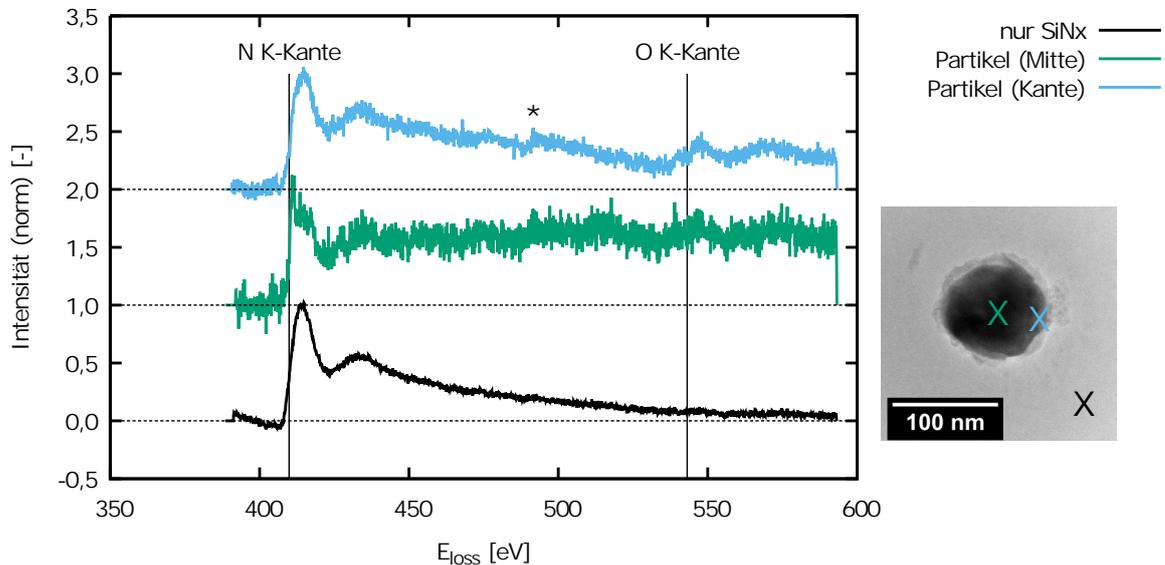


Abbildung 5.8.: Die normierten EELS-Spektren. Zur Übersicht wurden die Spektren entlang der y-Achse verschoben. Eingezeichnet ist ebenfalls die erwartete Position der Sauerstoff K-Kante^[122] und der Stickstoff K-Kante^[122]. * Detektor-Artefakt.

Zuletzt wurde die Probe mittels EELS untersucht. Die aufgenommenen Spektren sind in Abbildung 5.8 zu sehen. Dabei wurde bereits der Hintergrund subtrahiert. Der Partikel in Abbildung 5.7 war zu dick für die Untersuchung, sodass ein kleinerer Partikel mit einem Radius von (46 ± 3) nm untersucht wurde. Als Referenz wurde zunächst das Signal der SiN_x-Membran ohne Bismut-Partikel aufgenommen. Dabei ist eine Erhöhung der Intensität zu sehen, welche zur Kalibrierung so verschoben wurde, dass sie mit der erwarteten Position der K-Kante von Stickstoff übereinstimmt ($E = 409,9$ eV).

Die Messung in der Partikelmitte zeigt bereits durch starkes Rauschen, dass diese Probe etwas zu dick ist. Das Spektrum am Partikelrand weist eine weitere Intensitätserhöhung auf, dessen Maximum bei (541 ± 2) eV liegt. In dessen unmittelbarer Nähe liegt auch die erwartete Position der K-Kante für reinen Sauerstoff^[122] (543,1 eV). Exakt in der Mitte des Graphen bei etwa 490 eV ist in der Messung „Partikel (Kante)“ ein Artefakt (*) zu sehen, welches auf die Detektornormalisierung zurückzuführen sein kann^[123]. Für Bismut werden in dem untersuchten Energiebereich keine leicht zugänglichen Kanten (*Major Edges*) erwartet. Da an dieser Stelle lediglich die Oxidschicht betrachtet werden sollte, sind die Bi-Kanten auch nicht Bestandteil der Untersuchungen.

5.1.2.4. Weitere experimentelle Beobachtungen

Die Probe zeigt weitere deutliche Effekte, welche mit dem Nanokalorimeter gemessen werden konnten. Diese Messungen demonstrieren die Funktionalität des Aufbaus und bieten interessante Einblicke, sodass diese an dieser Stelle kurz beschrieben werden.

Erste Messung nach der Deposition

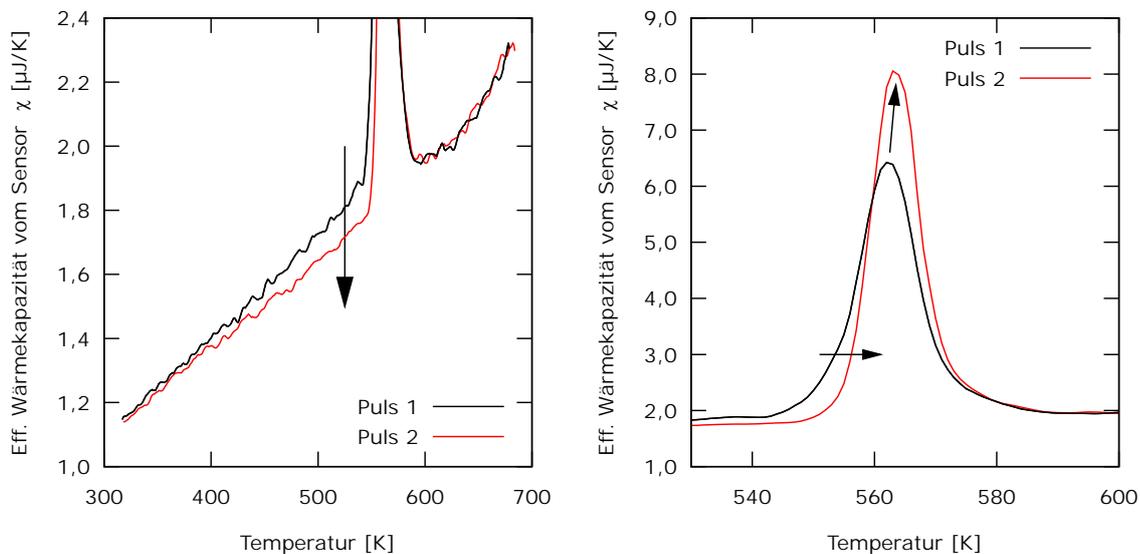


Abbildung 5.9.: Übersicht über die effektiven Wärmekapazitäten aus den ersten Messungen an Bismut. Links: Vergrößerung des effektiven Wärmekapazitäten ohne Maxima. Rechts: Vergrößerte Darstellung der gemessenen Maxima.

Unmittelbar nach der Deposition wurde der Sensor mit der unbehandelten Bismut Probe zehn mal innerhalb von 30 ms auf etwa 685 K erhitzt, was einer mittleren Heizrate von 12833 K/s entspricht. Die gemessene effektive Wärmekapazität des Sensors von dem ersten Heizpuls („Puls 1“) ist in Abbildung 5.9 aufgetragen. Die Kurven der Messungen 2-10 lagen im Rahmen der Auflösung übereinander, sodass hier nur „Puls 2“ gezeigt wird. Bei beiden Kurven ist ein endothermes Maximum zwischen etwa 540 K und 580 K deutlich zu erkennen. Vor dem Maximum zeigt die erste Messung im Vergleich zu der zweiten Messung eine erhöhte Signalintensität. In dem Intervall von 520 K bis 530 K wurde eine Differenz von (89 ± 1) nJ/K bestimmt. Rechts neben dem Maximum liegen die beiden Messkurven übereinander.

Auch das Maximum aus der ersten Messung hebt sich deutlich von dem der folgenden Messungen

ab. Die Temperatur, bei welcher das Maximum in der ersten Kurve beginnt, ist mit $(542,3 \pm 0,5)$ K niedriger als die Anfangstemperatur des Maximums $(547,0 \pm 0,8)$ K aus der zweiten Messung. Die Fläche unter dem ersten Peak $(56,3 \pm 0,2) \mu\text{J}$ ist etwa 9,5% kleiner als bei der zweiten Kurve $(62,2 \pm 0,5) \mu\text{J}$.

Erstarrungsverhalten

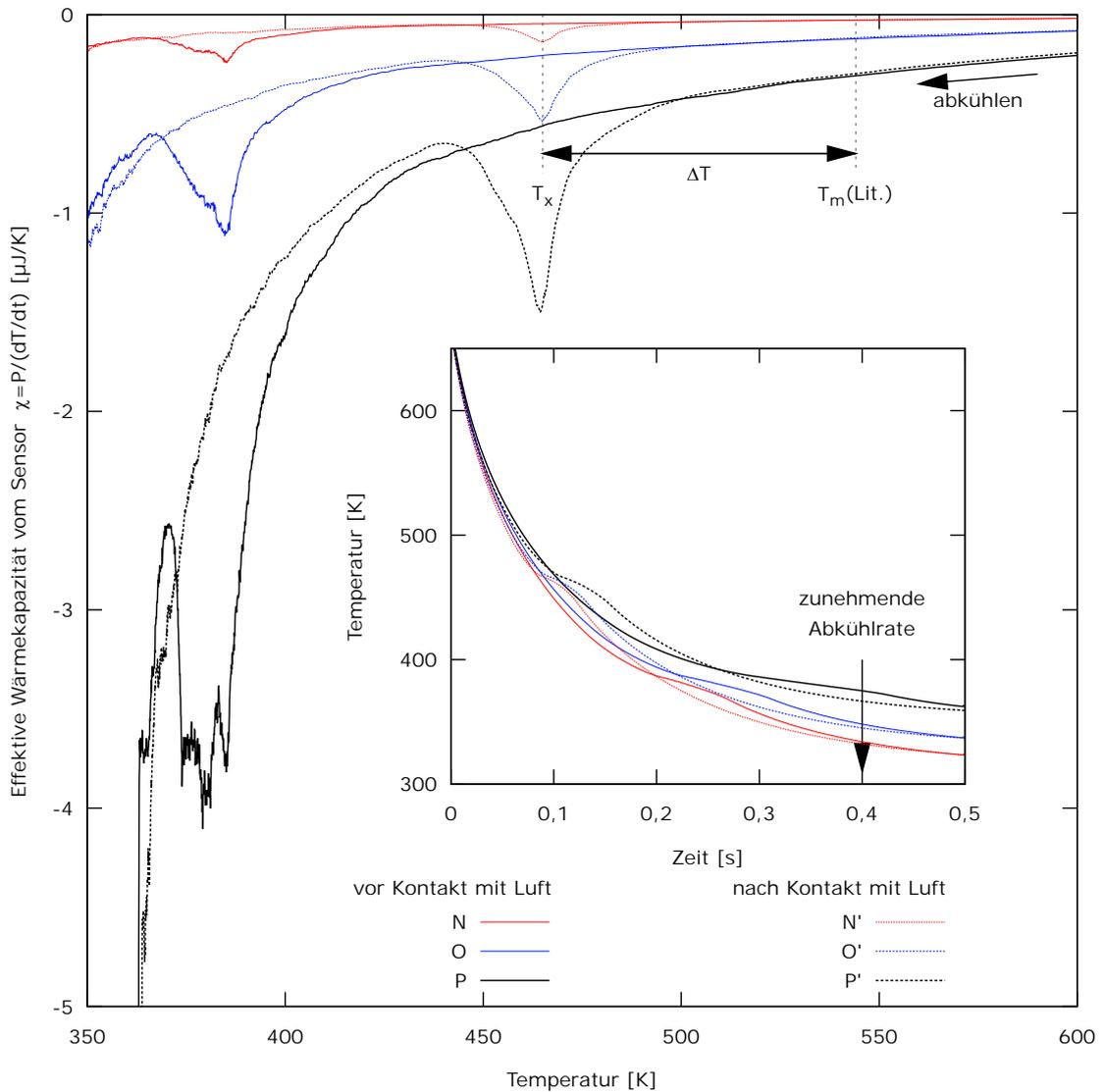


Abbildung 5.10.: Die effektive Wärmekapazität des Sensors bei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten N,O und P. „‘“ markiert eine Messung nach den Belüften der Kammer. $T_m(\text{Lit.})$ ist der Schmelzpunkt von Bi nach der Literatur^[116]. Der Einschub zeigt den zeitabhängigen Temperaturverlauf.

Tabelle 5.5.: Messungen an den Abkühlkurven des Bi. Die Daten nach den elektronenmikroskopischen Untersuchungen sind mit „'“ markiert. Die Dauer der Unterkühlung ist hier die verstrichene Zeit zwischen Unterschreiten der Schmelztemperatur (Lit.^[116]) von Bi und Erreichen des Zentrums in dem gemessenen Minimum, vgl. Abb. 5.10.

Bez. Messung	T_x [K]	ΔT Unterkühlung [K]	Dauer der Unterkühlung Δt [ms]
N	386 ± 2	159 ± 2	173 ± 5
O	385 ± 2	160 ± 2	199 ± 5
P	379 ± 5	165 ± 5	320 ± 20
N'	465 ± 2	80 ± 2	61 ± 5
O'	465 ± 2	80 ± 2	64 ± 5
P'	464 ± 2	81 ± 2	77 ± 5

Weiterhin wurde die effektive Wärmekapazität des Sensors mit der Bismut-Probe bei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten untersucht. Dazu wurde der Sensor zunächst mit einem immer gleich bleibenden Heizpuls auf etwa 636 K geheizt. Diesem Heizpuls folgten Messpulse, mit einem geringen konstanten Strom, welcher so gewählt wurde, dass er die Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst, siehe Einschub in Abbildung 5.10. Die Abkühlgeschwindigkeit nimmt von Messung N nach P ab.

Die effektive Wärmekapazität des Sensors ist ebenfalls in dieser Abbildung dargestellt. Aufgrund des Temperaturabfalls sind die Werte negativ. Es ist zu erkennen, dass sich die effektiven Wärmekapazitäten für langsamere Abkühlgeschwindigkeiten zu niedrigeren y -Werten verschieben. Außerdem ist ein deutliches exothermes Minimum zu sehen, dessen Zentrum bei einer Temperatur von T_x liegt, siehe Tabelle 5.5. Dort ist auch die Differenz dieses Wertes von dem Schmelzpunkt $T_m(\text{Lit.})$ von Bismut nach der Literatur^[116] $\Delta T = T_m(\text{Lit.}) - T_x$ sowie die Zeitspanne Δt eingetragen, in welcher der Sensor von $T_m(\text{Lit.})$ nach T_x abgekühlt ist. Die Umwandlungstemperaturen T_x sind für niedrigere Abkühlgeschwindigkeiten leicht zu niedrigeren Temperaturen verschoben, wobei sich die Fehlerintervalle aber überlappen. Es fällt auf, dass die Flächen unter den Minima nicht konstant sind, sondern mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit immer kleiner werden.

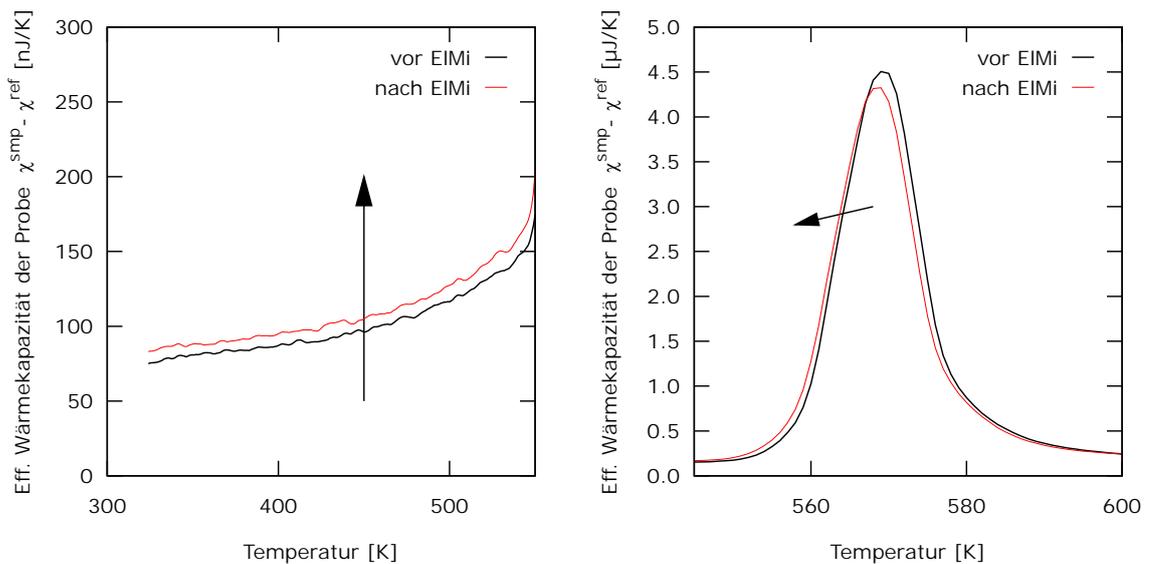


Abbildung 5.11.: Übersicht zu den Messungen an Bi vor und nach den elektronenmikroskopischen (EIMi) Untersuchungen der Probe. Die Messungen wurden dabei mit derselben Heizrate aufgenommen, wie Messung B im vorherigen Abschnitt. Links: Vergrößerung der eff. Wärmekapazitäten für Temperaturen unterhalb der Maxima. Rechts: Vergrößerte Darstellung der gemessenen Maxima.

Aufschmelzverhalten nach Kontakt mit Luft

Der Sensor wurde für eine Zeit von 6 Tagen aus der Kammer genommen, an Luft gelagert und zwischendurch in die Probenkammern des REM bzw. TEM eingeschleust. Anschließend wurde dieser Sensor wieder in der Sputterkammer kontaktiert, welche auf 3×10^{-8} mbar evakuiert wurde. Danach wurde eine Messung mit Heizrate B (18200 K/s) durchgeführt. In Abbildung 5.11 sind die effektive Wärmekapazitäten der Probe vor und nach den elektronenmikroskopischen Untersuchungen dargestellt. Deutlich ist eine Verschiebung der Kurven entlang der y-Achse vor dem Maximum zu sehen. In dem Intervall von 340 K bis 360 K wachsen die Werte dabei von um 10% von $(79,8 \pm 0,3)$ nJ/K auf $(87,7 \pm 0,2)$ nJ/K. Die Fläche unterhalb des Maximums hat sich von $(59,2 \pm 0,2)$ μJ auf $(57,3 \pm 0,2)$ μJ verringert und der Ansatz verschiebt sich um 0,9 K zu niedrigeren Temperaturen, liegt aber im Rahmen des hier angenommenen Ablesefehlers.

Erstarrungsverhalten nach Kontakt mit Luft

Anschließend wurde das Abkühlungsverhalten der Probe noch einmal untersucht. Genau wie vor der Belüftung der Kammer wurde die Probe bei drei verschiedenen Abkühlgeschwindigkeiten

N'-P' gemessen. Die gemessenen eff. Wärmekapazitäten vom Sensor sind ebenfalls in Abbildung 5.10 aufgetragen. Verglichen mit den Kurven vor der Belüftung der Kammer fällt auf, dass das Zentrum des Minimums im Mittel um (81 ± 7) K zu deutlich höheren Temperaturen verschoben, aber ebenfalls nur eine geringe Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit aufweist, siehe Tabelle 5.5. Damit ist ΔT im Vergleich zu dem Experiment vor der Belüftung etwa halbiert. Auch die Dauer der Unterkühlung ist somit geringer. Genau wie bei dem Experiment vor der Belüftung ist die Fläche unter dem Minimum nicht konstant für die drei Kühlraten.

5.1.3. Gold-Partikel in der Kryo-Kammer

In der Literatur (z.B. Xiao et al. [108]) werden häufig die Vorzüge der AC-Methode betont, welche im Gegensatz zu der DC-Methode unempfindsam gegenüber den Einflüssen der Wärmekapazität ist, siehe Abschnitt 3.3. Zum Vergleich wurden hier mit beiden Methoden Messungen an Gold-Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Dazu wurde der Sensor in eine Kryo-Kammer eingebracht, welche eine Umgebungstemperatur von etwa 10 K erlaubt, vgl. Abschnitt 4.1.4.

5.1.3.1. Versuchsdurchführung

Vor der Probendeposition wurde der leere Sensor für Referenzmessungen in der Kryo-Kammer kontaktiert. Dabei wurde eine Hintergrundtemperatur von 10 K eingestellt. Es wurden drei DC-Kurven der effektiven Wärmekapazität bei verschiedenen Heizraten (25000 K/s, 14000 K/s und 5000 K/s) sowie die effektive Wärmekapazität mit der AC-Methode bei einer Frequenz $\omega = 220$ Hz und einem Wechselstrom $i = 1$ mA bestimmt.

Tabelle 5.6.: Sputterparameter der Gold-Probe für der Vergleich der AC- und der DC-Methode

Proben- Bez.	Geom.	Hintergrunddruck [10^{-8} mbar]	Sputterdruck (Ar) [10^{-4} mbar]	Leistung [W]	Zeit [s]
Au (AC-DC-Vgl.)	1	30	2,2	12	30

Anschließend wurde der Sensor der Kryo-Kammer entnommen und mittels Ionenstrahlsputtern mit einer Gold-Probe in Geometrie 1 (vgl. Abb. 5.16) beschichtet. Die Sputterparameter finden sich in Tabelle 5.6. Danach wurde der Sensor wieder in der Kryo-Kammer kontaktiert und erneut kalorimetrisch mit den beiden Methoden vermessen.

5.1.3.2. Bestimmung der eff. Wärmekapazität mit der AC- und der DC-Methode

Ein typisches Powerspektrum der Spannung aus der Referenzmessung (AC-Modus) ist in Abbildung 5.12 a) dargestellt. Dabei können Maxima bei den Ganzzahligen Vielfachen der Frequenz $\omega = 220$ Hz des Wechselstroms beobachtet werden. Das Spannungssignal mit der Frequenz ω und 2ω heben sich klar vom Hintergrund ab. Das 3ω -Signal hingegen ist relativ schwach, sodass bei der Berechnung der Wärmekapazität mit dieser Amplitude ohne weitere Filterungen ist ein sehr verrauschtes Signal zu erwarten ist. Daher wird im Folgenden nur $\|U_{2\omega}\|$ verwendet, um die effektiven Wärmekapazitäten

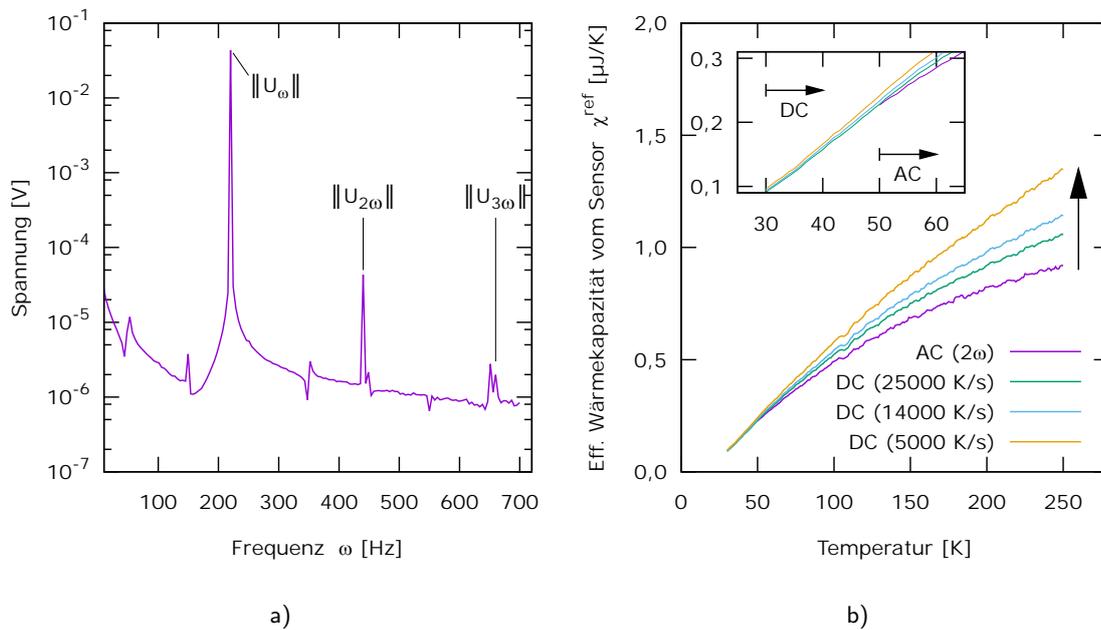


Abbildung 5.12.: Zum Vergleich der AC und der DC Methode. a) Das typische Powerspektrum der Spannung bei einer AC-Messung mit $\omega = 220$ Hz und $i = 1$ mA. b) Vergleich der effektiven Wärmekapazität χ^{ref} vom leeren Sensor mit der AC-Methode und der DC-Methode bei drei verschiedenen Heizraten (Hintergrundtemperatur 10 K). Der Einschub stellt eine Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs dar, in dem die unteren Temperaturgrenzen für die beiden Messvarianten markiert sind.

zu bestimmen, vgl. Gleichung 3.23. Die anderen Maxima in dem Graphen sind Störsignale, welche ausnahmslos bei Frequenzen auftreten, die ganzzahlige Vielfache der Netzfrequenz (50 Hz) sind. Die effektiven Wärmekapazitäten des leeren Sensors aus den AC- und DC-Messungen ist in Abbildung 5.12 b) zu sehen. Bei tiefen Temperaturen liegen die Messungen gut übereinander. Für höhere Temperaturen laufen die Kurven immer weiter auseinander. Die Werte aus der AC-Messung liegen dabei stets unter denen der DC-Messungen. Für die niedrigste Heizrate wurde die größte effektive Wärmekapazität bestimmt. Auffallend ist, dass das Signal-Rausch Verhältnis bei der Kurve aus der AC-Messung am schlechtesten ist. Bei der DC-Methode nimmt das Rauschen mit zunehmender Heizrate ab.

Die Daten aus der DC-Messung wurden bei tiefen Temperaturen abgeschnitten, da zu Beginn des Messpulses stark verrauscht sind (dieser Effekt ist als *Gibbssches Phänomen* in der Signaltechnik gut bekannt und tritt bei „eckigen“ Signalen auf, siehe Diskussion in Abschnitt 5.3.7). Nach dem Zuschnitt liegen nutzbare Daten ab etwa 30 K vor, obwohl die Umgebungstemperatur bei diesem Experiment 10 K betrug. Für die AC-Messung ist eine Mittlung über viele Temperaturoszillationen

(hier wurden 100 Oszillationen gewählt) nötig, um ein annehmbares Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen. Auch der bei dieser Messung sehr klein gewählte Wechselstromanteil von 1 mA heizt den Sensor dabei bereits auf etwa 50 K auf, sodass dieser Wert die untere Temperatur-Grenze für die AC-Messungen darstellt. Diese Temperaturgrenzen sind in dem Einschub in Abbildung 5.12 b) eingezeichnet.

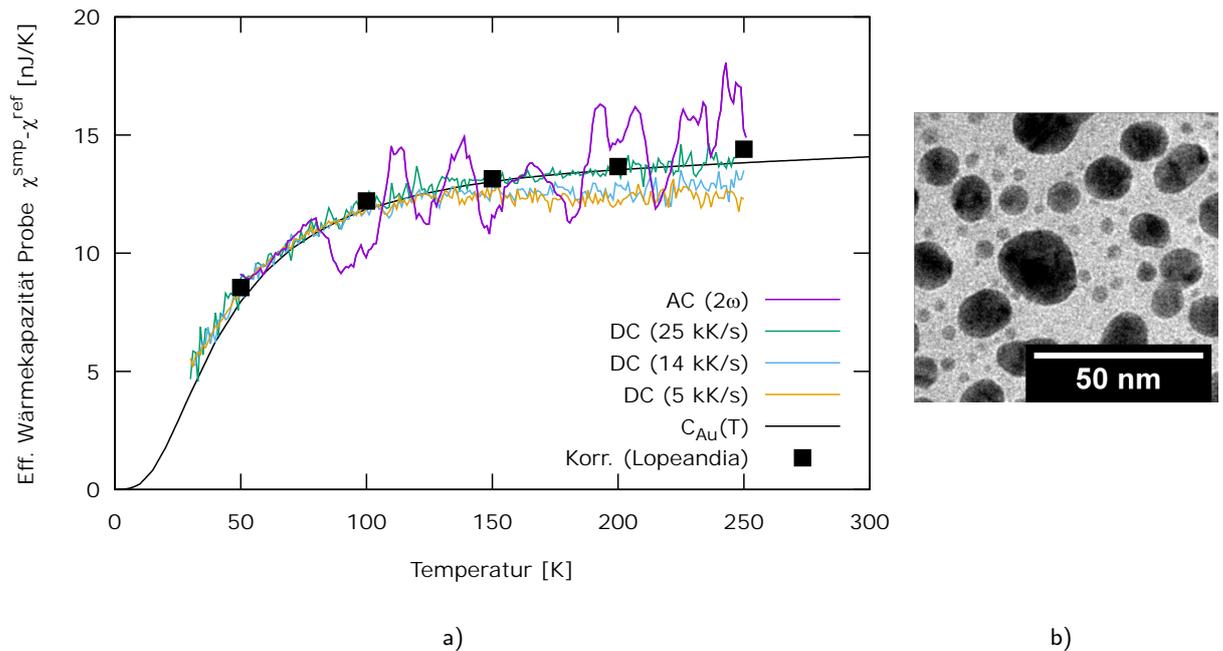


Abbildung 5.13.: a) Die AC-Methode im Vergleich mit der DC-Methode anhand einer Gold-Probe (Geometrie 1) sowie Korrektur der DC-Daten nach Lopeandia). b) TEM-Aufnahme der Gold-Partikel mit einem mittleren Radius von $(5,4 \pm 5,0)$ nm.

Abbildung 5.13 a) zeigt die effektive Wärmekapazität der Gold-Probe. Bei tiefen Temperaturen ($T < 120$ K) liegen die Daten aus der DC-Messung gut übereinander. Bei höheren Temperaturen ist ein Unterschied in den Signalverläufen zu erkennen. Für eine zunehmende Heizrate werden die effektiven Wärmekapazitäten der Probe immer größer.

Für die vorliegenden Daten wurde eine Korrektur der Messdaten nach Lopeandia vorgenommen, vgl. Abschnitt 3.3.1.2. Dabei werden die Messdaten für unendlich hohe Heizraten extrapoliert. Diese korrigierten Werte sind in Abbildung 5.13 a) ebenfalls aufgetragen. Die Abweichung der so korrigierten Werte und den Werten aus der DC-Messung mit der höchsten Heizrate (25000 K/s) beträgt unterhalb von 200 K maximal $\pm 0,6\%$ und oberhalb von 200 K 1,4%.

Aus der effektiven Wärmekapazität der Messung mit 25000 K/s wurde durch den Vergleich mit

den Literaturwerten für die Wärmekapazität von Bulk-Gold^[124, 125] bei der Debye-Temperatur (160 K) eine Masse $m = (13,6 \pm 0,1)$ ng bestimmt. Die mit dieser Masse ermittelte Wärmekapazität $C_{\text{Au}}(T) = m \cdot c_{\text{Au}}^{\text{Lit.}}(T)$ der Probe ist ebenfalls in Abbildung 5.13 aufgetragen. Die Daten aus der Messung mit der höchsten Heizrate geben für Temperaturen oberhalb von 120 K gut die Daten der Literatur wieder. Bei tiefen Temperaturen ist eine deutliche Erhöhung aller drei DC-Kurven gegenüber den Literaturwerten zu beobachten.

Der Verlauf des Signals aus der AC-Messung ist auf Grund des starken Rauschens schwer nachzuvollziehen. Im Temperaturbereich von 100 K bis 220 K folgt die AC-Kurve im Rahmen des Rauschens am ehesten den Daten aus der DC-Messung mit der höchsten Heizrate.

In Abbildung 5.13 b) ist eine TEM-Aufnahme der Gold-Probe zu sehen. Der mittlere Radius der Partikel beträgt $(5,4 \pm 5,0)$ nm und erweckt den Eindruck einer bimodalen Verteilung. Die Verteilung von gesputterten Gold-Partikeln wird in Kapitel 6 genauer untersucht.

5.2. Ergebnisse der Simulationen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse aus den FEA-Simulationen der Sensoren vorgestellt. Das Modell wurde bereits in Absatz 4.2.1 beschrieben.

Einleitend (Abschnitt 5.2.1) werden erste Ergebnisse an einem Gold-Film gezeigt, welche die Wärmeflüsse und Wärmestrahlung, die Temperaturverteilung auf dem Sensor und den Anteil der Wärmeverluste zu dem nanokalorimetrischen Signal prinzipiell beschreiben sollen.

Anschließend (Abschnitt 5.2.2) wird der Einfluss der Gold-Probe auf das nanokalorimetrische Signal untersucht, wobei die Eigenschaften der Probe (Wärmeleitfähigkeit und thermischer Emissionsgrad) sowie die Probengeometrie und Probenmasse systematisch variiert wurden. Zudem soll die Simulation mit dem Experiment aus Abschnitt 5.1.1 verglichen werden.

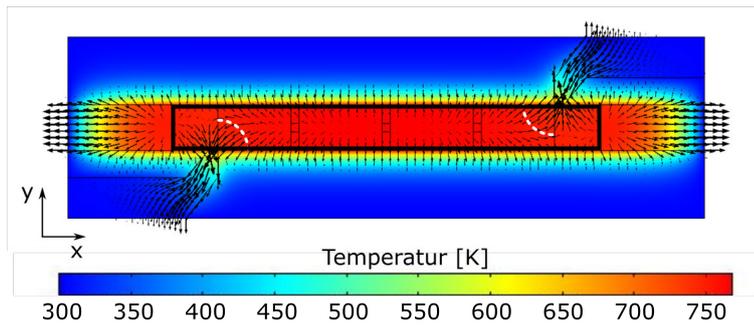
Zuletzt (Abschnitt 5.2.3) wird der Einfluss der Probe und der Heizrate auf die Temperaturverteilung auf dem Addendum untersucht. Dazu wird die Bismut-Probe aus dem Experiment (vgl. Abschnitt 5.1.2) simuliert.

5.2.1. Erste Ergebnisse

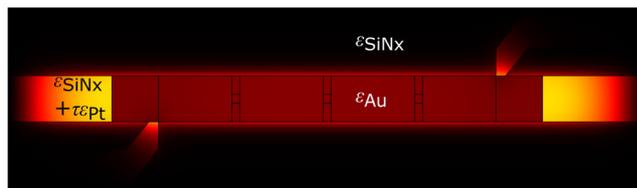
Exemplarisch wird ein geschlossener Gold-Film auf dem Sensor simuliert, welcher dem Entnetzungsexperiment ähnelt, siehe Abschnitt 5.1.1. Hier wurde zur Vereinfachung angenommen, dass die Probe überall auf dem Sensor die gleiche Dicke (47,2 nm) hat. Es wurde dieselbe Heizleistung wie im Experiment verwendet. Dabei wurde hier eine mittlere Heizrate von 11757 K/s sowie die finale Temperatur von 768,6 K auf dem Sensor bestimmt.

Die simulierten Temperaturen auf der Membran am Ende des 40 ms-Heizpulses sind in Abbildung 5.14 a) dargestellt. Die Temperaturverteilung auf dem Addendum ist in dem Histogramm in Abbildung 5.15 a) abgebildet. Die maximale Temperatur mit 776,3 K auf dem Addendum kann links und rechts neben dem mittleren TEM-Fenster festgestellt werden. In der Nähe der Kontaktfinger bricht die Temperatur stark ein, wobei ein minimaler Wert von 717,5 K bestimmt wurde. So sind alle Temperaturen unterhalb von 755 K in einem Bereich mit einem Radius von ca. 300 μm um die Ecken des Addendums zu finden, bei denen sich der Kontaktfinger befindet. Dieser Bereich ist durch die weiß gestrichelten Viertel-Kreise in Abbildung 5.14 a) angedeutet. Anhand des Histogramms lässt sich erkennen, dass die mittlere Temperatur auf dem Sensor nicht der häufigsten Temperatur entspricht.

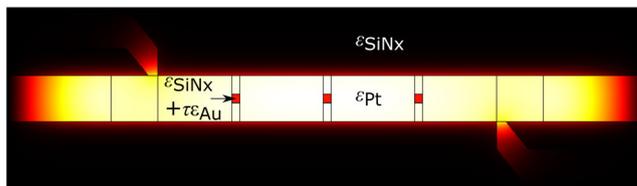
Die Pfeile in Abbildung 5.14 a) verdeutlichen den Wärmefluss durch Wärmeleitung auf dem Sensor,



a) Die Temperaturverteilung auf dem Sensor mit einer Gold-Probe. Die Lage der Probe ist durch das schwarze Rechteck angedeutet (Geometrie 1). Die Pfeile deuten den Wärmefluss auf dem Sensor an.



b) Die Wärmeverluste auf der Probenseite des Sensors durch Wärmestrahlung. Dabei deutet die helle Farbe einen hohen Verlust, und ein dunkler Farbton einen niedrigen Wärmeverlust an. Die thermischen Emissionsgrade der einzelnen Flächen sind dabei benannt.



c) Die Verluste durch Wärmestrahlung auf der Heizer-Seite des Sensors.

Abbildung 5.14.: Simulierte Temperaturverteilung und Wärmeverluste für einen Sensor mit einer 47,2 nm dicken Gold-Probe (Geometrie 1) nach einem 40 ms Heizpuls mit einer mittleren Heizrate von 11757 K/s. Die durchschnittliche Temperatur des Addendums beträgt 768,6 K.

wobei deren Größe für die (logarithmisch skalierte) Stärke des Flusses steht. Die Wärme fließt sowohl entlang des Platinstegs als auch senkrecht dazu in die Membran ab. Am Rand des Addendums wird ein großer Teil der Wärme durch die Kontaktfinger abgeleitet. In der Membran selbst findet auch Wärmeleitung statt, welche jedoch deutlich geringer ist. Abbildungen 5.14 b) und c) zeigen

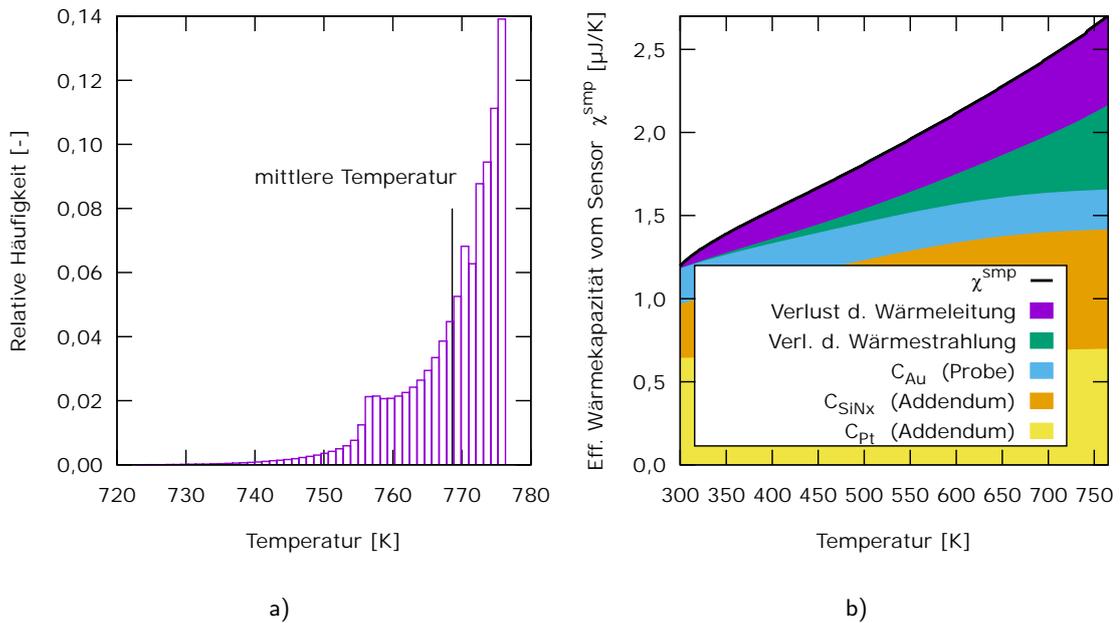


Abbildung 5.15.: a) die Temperaturverteilung auf des Addendums mit Gold-Probe am Ende des 40 ms Pulses, b) die Zusammensetzung der simulierten effektiven Wärmekapazität vom Sensor mit Gold-Probe unterteilt in die Beiträge durch Wärmekapazität, Wärmeleitung und Wärmestrahlung.

die Wärmeverluste durch Strahlung von der Proben- bzw. der Heizerseite der Membran. Die Probe „blockiert“ aufgrund ihres geringen thermischen Emissionsgrades die thermische Strahlung von dem Addendum. Rechts und links von der Probe ist die Emission deutlich höher. Auch neben der Probe auf der Membran ist ein schmaler Bereich mit einer Breite von etwa $50\ \mu\text{m}$ erkennbar, welcher eine erhöhte thermische Emission aufweist. Auf der Heizerseite wird deutlich, dass der Platinstreifen mehr Wärme als die Gold-Probe abstrahlt. Außerdem ist zu erkennen, dass in den TEM-Fenstern die thermische Emission geringer ausfällt.

Mit der Simulation lässt sich auch die effektive Wärmekapazität des Sensors χ^{smp} bestimmen, welche in Abbildung 5.15 b) dargestellt ist. Zusätzlich sind in der Abbildung die Beiträge durch die Wärmekapazitäten der einzelnen Materialien des Sensors und der Probe, sowie die Anteile der Wärmeverluste durch Wärmeleitung und Wärmestrahlung dargestellt. Bei den gezeigten Werten für Strahlungsverluste handelt es sich nur um die direkt von dem Addendum abgestrahlten Verluste. So ist es möglich, dass Wärme aus dem Addendum abgeleitet wird (Kurve „Verlust durch Wärmeleitung“) und dann erst abgestrahlt wird. In der Darstellung ist nicht die Verlustleistung sondern die Verlustleistung dividiert durch die Heizrate gezeigt, vgl. Gleichung 3.10.

Die Verluste durch die Wärmeleitung steigen zunächst stark an. Ab etwa 400 K wächst der Anteil durch die Wärmeleitung etwas langsamer. Bei höheren Temperaturen nimmt die Wärmestrahlung deutlich zu. Ersichtlich ist, dass die Wärmekapazität der Probe bereits bei etwa 400 K etwa genauso groß wie die Beiträge durch die Wärmeverluste sind.

5.2.2. Einfluss der Probeneigenschaften auf die nanokalorimetrische Messung

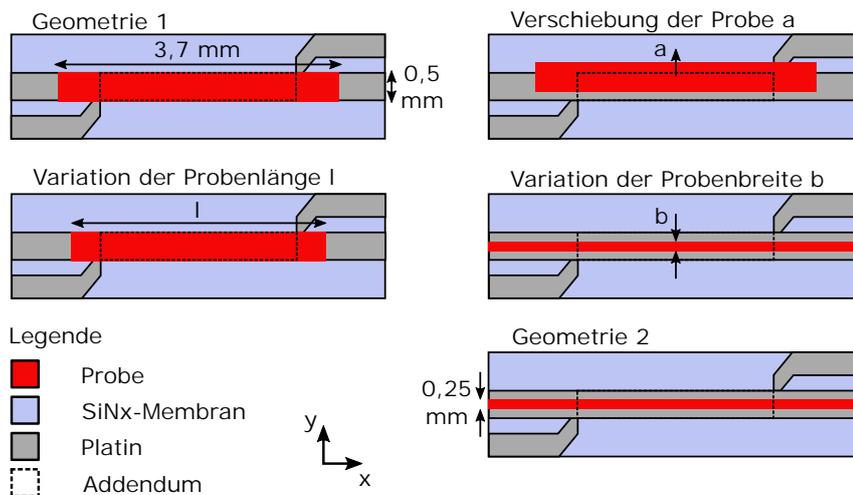


Abbildung 5.16.: Die simulierten Geometrien der Gold-Probe auf dem Sensor. Die Geometrien 1 und 2 entsprechen den mit den Sputtermasken (Abschnitt 4.1.3) abgeschiedenen Probengeometrien (ohne Verschiebung).

Die Messungen in diesem Kapitel haben gezeigt, dass die effektive Wärmekapazität der Probe $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ im Allgemeinen nicht der der Wärmekapazität der Probe $C(T)$ entspricht, wie sie nach Literaturwerten erwartet wird. Es konnten erhebliche Abweichungen festgestellt werden. In diesem Abschnitt werden diese Abweichungen systematisch untersucht. Dabei werden verschiedene Probeneigenschaften variiert sowie unterschiedliche Probengeometrien simuliert, welche in Abbildung 5.16 dargestellt sind.

Zunächst (Abschnitt 5.2.2.1) wurde der thermische Emissionsgrad ε und die Wärmeleitfähigkeit κ einer 47,2 nm dicken Gold-Probe in Geometrie 1 variiert. Danach (Abschnitt 5.2.2.2) wurde mit den Literaturwerten für ε und κ von Gold der Einfluss von einem seitlichen Versatz der Probe um a , unterschiedlicher Probenlänge l und unterschiedlicher Probenbreite b untersucht. Abschließend (Abschnitt 5.2.2.3) wird der Einfluss der Probenmasse (Geometrie 2) auf die Messung analysiert.

5.2.2.1. Variation der Probenparameter (Geometrie 1)

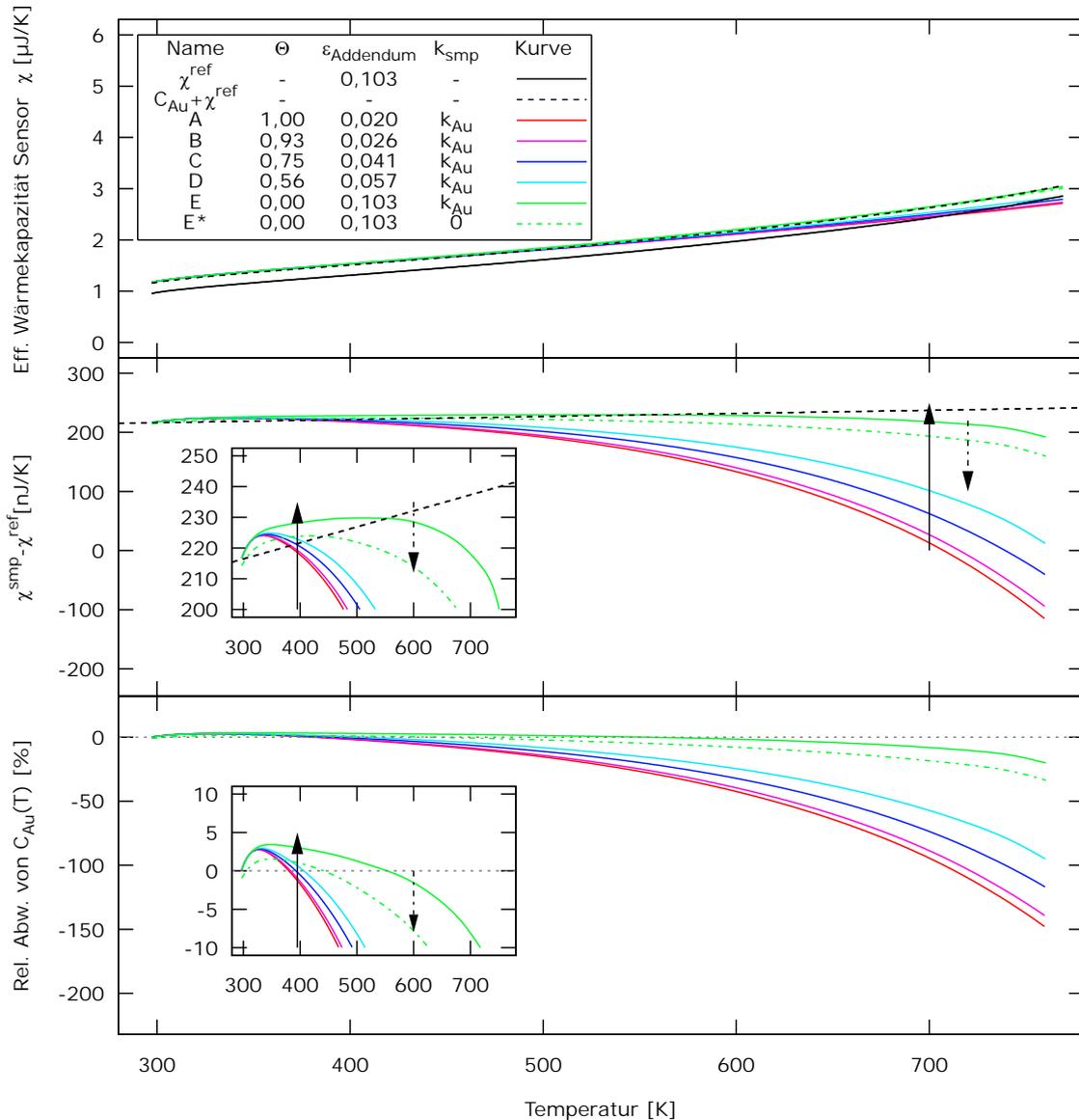


Abbildung 5.17.: Simulierter Einfluss des thermischen Emissionsgrades und der Wärmeleitfähigkeit einer 47,2 nm dicken Gold-Probe (Geometrie 1) auf die effektive Wärmekapazität vom Sensor. Oben: simulierte eff. Wärmekapazität von dem leeren Sensor χ_{ref} und einer Gold-Probe in verschiedenen Entnetzungsstadien A-E, bzw E* bei einer Heizrate von 11757 K/s. Der thermische Emissionsgrad des Addendums wurde mit der exp. gemessenen Bedeckung θ angepasst. Mitte: Die Differenz $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ im Vergleich zu der Wärmekapazität der Probe (C_{Au}). Der Einschub ist eine vergrößerte Darstellung der Daten. Unten: Relative Abweichung von der Wärmekapazität der Probe $(\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}} - C_{\text{Au}})/C_{\text{Au}}$. In dem Einschub findet sich eine Vergrößerung der Kurven.

In diesem Abschnitt werden Simulationen zu Messungen an einer sich entnetzenden Gold-Probe mit einer mittleren Probenhöhe von 47,2 nm in Geometrie 1 (entspricht 1,69 μg) vorgestellt, siehe Abschnitt 5.1.1, wobei der Einfluss der Probe auf Wärmestrahlung und Wärmeleitung des Sensors untersucht wird.

In der Simulation wurde die Heizleistung $P(t) = \alpha P_{\text{exp}}(t)$ verwendet. $P_{\text{exp}}(t)$ ist dabei die gemessene Leistung aus der Referenzmessung. Der Faktor α wurde so angepasst, dass die Endtemperatur in der Simulation genau wie im Experiment von 769,3 K innerhalb von 40 ms erreicht wurde.

Bei unterschiedlicher Bedeckung des Addendums durch die Gold-Probe verändert sich auch der mittlere thermische Emissionsgrad. Hier wurde ein effektiver Emissionsgrad des Addendums $\varepsilon_{\text{Addendum}}$ definiert, welche hier näherungsweise als Linearkombination von dem Emissionsgrad von Gold ε_{Au} und dem Emissionsgrad des leeren Addendums $\varepsilon_{\text{SiN}_x} + \tau\varepsilon_{\text{Pt}}$ durch die im REM gemessene Bedeckung θ beschrieben wird.

$$\varepsilon_{\text{Addendum}} = \theta\varepsilon_{\text{Au}} + (1 - \theta)(\varepsilon_{\text{SiN}_x} + \tau\varepsilon_{\text{Pt}}) \quad (5.3)$$

Bei vollständiger Bedeckung des Addendums mit der Gold-Probe, entspricht der Emissionsgrad des Addendums dem von Gold ε_{Au} . Bei vollständiger Entnetzung ($\theta \approx 0$) ist der Emissionsgrad durch die Membran mit darunter liegendem Pt-Heizer $\varepsilon_{\text{SiN}_x} + \tau\varepsilon_{\text{Pt}}$ gegeben. Wie in dem Abschnitt über die experimentellen Ergebnisse zu diesem Experiment beschrieben, ist die Probe mehr entnetzt, als die REM-Aufnahmen aus der Mitte des Sensors zeigen. Daher wurde hier zusätzlich noch Zustand „E“ hinzugefügt, bei dem die Entnetzung abgeschlossen ist und die Bedeckung $\theta \approx 0$ beträgt. Die simulierten eff. Wärmekapazitäten für die verschiedenen Bedeckungen θ sind in Abbildung 5.17 (oben) zu sehen. Außerdem ist anzunehmen, dass sich auch die thermische Leitfähigkeit der Probe ändert, wenn der Film sich entnetzt. Daher wurde auch der Fall untersucht, bei welchem die Probe keinen Beitrag zu der Wärmeleitfähigkeit hat (E*). Die absolute Änderung in der simulierten effektiven Wärmekapazität von Kurve A zu Kurve E* bei 400 K beträgt 6,0 nJ/K und bei 750 K 252,7 nJ/K.

Anschließend wurde von den simulierten Daten mit Probe die eff. Wärmekapazität des leeren Sensors χ^{ref} subtrahiert, siehe Abbildung 5.17 (mittig). Zusätzlich ist die Wärmekapazität der Probe C_{Au} aufgetragen. Dabei stimmt keine der simulierten Kurven über den gesamten Temperaturbereich mit der Kurve C_{Au} überein. Bei etwa 300 K beginnen alle Kurven bei C_{Au} . Danach steigen alle Werte bis etwa 350 K stärker als C_{Au} . Hin zu höheren Temperaturen fallen alle Kurven weit unter C_{Au} ab. Die Kurve für die Probe ohne eigene thermische Leitfähigkeit E* liegt durchgängig etwas

unterhalb der Kurve E. Bis zu einer Temperatur von etwa 500 K liegt die effektive Wärmekapazität E^* am dichtesten an C_{Au} . Oberhalb davon ist die Abweichung zwischen den Kurven C_{Au} und E am geringsten.

Unten in Abbildung 5.17 ist die relative Abweichung von der Wärmekapazität

$$\text{Rel. Abweichung} = \frac{\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}} - C_{Au}}{C_{Au}} \quad (5.4)$$

aufgetragen. Für eine thermisch nicht-leitende Probe, welche den thermischen Emissionsgrad des Addendums nicht verändert, ist so von 300 K-480 K eine maximale Erhöhung des Werte um 2,0% gegenüber C_{Au} zu beobachten. Für höhere Temperaturen ist ein Abfall zu sehen und bei 600 K ist eine Abweichung von -6,6% bestimmt worden.

5.2.2.2. Variation der Probengeometrie

Die Simulationen in diesem Abschnitt sollen den Einfluss der Geometrie der Probe auf die Messungen analysieren. Dazu wurde die effektive Wärmekapazität für drei in der Praxis relevante Situationen untersucht. Zunächst wurde die Probe senkrecht zu dem Heizstreifen um a verschoben, wie es bei der Probenpräparation auftreten kann. Außerdem wurde der Einfluss der Länge l und die Breite b der Probe untersucht, siehe Abbildung 5.18. Mit dem Zweck der Vergleichbarkeit der Ergebnisse untereinander wurde die Probendicke für alle drei untersuchten Fälle so gewählt, dass sich zwischen den Kontaktfingern stets eine Masse von $1,65 \mu\text{g}$ befindet. Mit Ausnahme der Variation der Probenbreite beträgt die Probendicke so $d_{Au} = 47,2 \text{ nm}$. Bei der Variation der Probenbreite b ist die Probendicke durch

$$d_{Au}(b) = \frac{500 \mu\text{m}}{b} 47,2 \text{ nm} \quad (5.5)$$

angepasst. In Abbildung 5.18 ist wie im vorherigen Abschnitt die relative Abweichung von der Wärmekapazität der Gold-Probe auf des Addendums dargestellt. Dabei wurden für alle Berechnungen die Literaturwerte der Probe für die Leitfähigkeit κ_{Au} und den thermischen Emissionsgrad ε_{Au} verwendet. Ausgenommen davon sind Simulationen, welche mit „*“ markiert wurden. Bei diesen wurde in dem Modell angenommen, dass die Probe keine eigene Leitfähigkeit hat und den thermischen Emissionsgrad des Sensors nicht verändert ($\varepsilon_{\text{Addendum}} = \varepsilon_{\text{SiNx}} + \tau \varepsilon_{\text{Pt}}$). Zur sprachlichen Vereinfachung werden diese Proben im Folgenden als „leitfähige und emittierende Probe“ bzw. als „nicht leitfähige, nicht emittierende Probe“ bezeichnet.

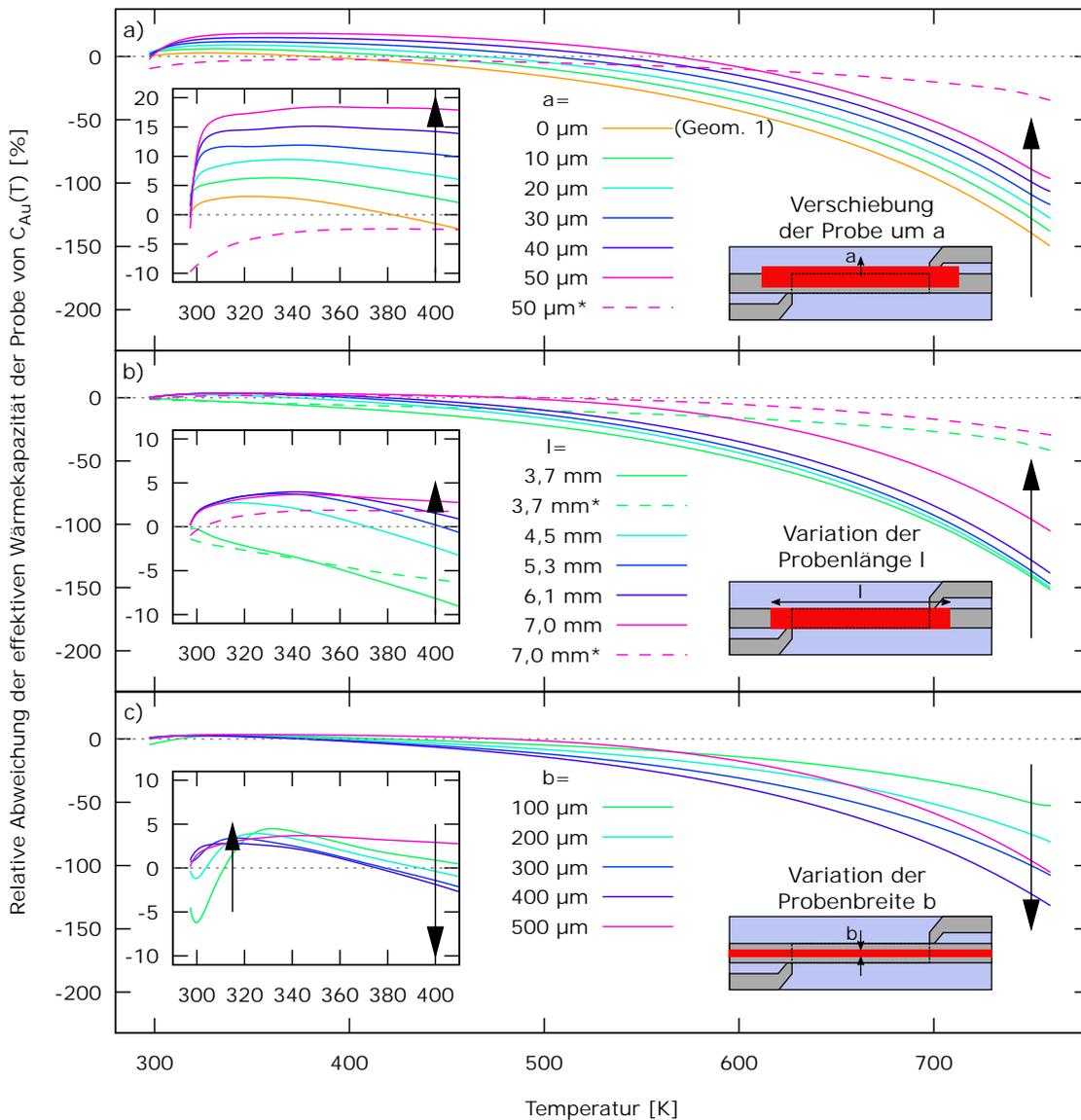


Abbildung 5.18.: Relative Abweichung der simulierten effektiven Wärmekapazitäten von der Wärmekapazität der Gold-Proben für verschiedenen Probenpositionen und -geometrien. Bei mit „*“ markierte Kurven hat die Probe keine eigne Wärmeleitfähigkeit und der thermische Emissionsgrad des Sensors entspricht dem eines leeren Sensors. Bei den übrigen Kurven wurden die Berechnungen für die Gold-Probe mit voller Wärmeleitfähigkeit k_{Au} und der Emission von Gold ϵ_{Au} durchgeführt. a) die Probe ist in Geometrie 1 auf dem Sensor aufgebracht und wird um a seitlich verschoben. b) Probe unterschiedlicher Länge l (der Abstand der Kontaktfinger beträgt 3,7 mm). c) Variation der Probenbreite b ($b = 500 \mu\text{m}$ entspricht der Bedeckung des gesamten Heizstegs). Die Einschübe stellen Vergrößerungen der Kurven bei tiefen Temperaturen dar.

In Abbildung 5.18 a) ist die relative Abweichung der effektiven Wärmekapazität von den Werten der Wärmekapazität für eine um a senkrecht zum Platin-Heizstreifen verschobene Probe zu sehen. Dabei haben alle Kurven gemein, dass sie bei tiefen Temperaturen zunächst ansteigen und bei hohen Temperaturen abfallen. Mit zunehmendem Versatz a verschieben sich die Kurven der leitfähigen und emittierenden Proben zu immer höheren y -Werten. Bereits für $a = 50 \mu\text{m}$ ist bei 350 K eine Abweichung von etwa +18% der effektiven Wärmekapazität von C_{Au} zu erwarten. Am Punkt der tiefsten Temperatur scheint die Abweichung nicht zu verschwinden. Die effektive Wärmekapazität der nicht leitenden, nicht emittierenden Probe ($50 \mu\text{m}^*$) liegt stets unter C_{Au} . Bei hohen Temperaturen fällt die effektive Wärmekapazität wie bei den leitfähigen, emittierenden Proben ab, jedoch deutlich langsamer.

Die von der Probenlänge abhängigen simulierten Kurven sind in Abbildung 5.18 b) dargestellt. Die Abweichung der effektiven Wärmekapazität von C_{Au} verschwindet bei tiefen Temperaturen für die leitfähigen und emittierenden Proben. Die nicht leitfähigen und nicht emittierenden Proben haben bei tiefen Temperaturen eine Abweichung von etwa -2%. Die effektive Wärmekapazität einer leitfähigen und emittierenden Probe mit einer Länge von $l = 3,7 \text{ mm}$ (entspricht gerade dem Abstand zwischen den Kontaktfingern) ist stets kleiner als C_{Au} . Die Kurve einer leitfähigen und emittierenden Probe, welche auch außerhalb der Kontaktfinger deponiert wurde, weist bei tiefen Temperaturen zunächst eine Maximum (mit einer Höhe von etwa 4%) auf, und fällt zu höheren Temperaturen ab. Dabei nimmt der Betrag der Abweichung bei hohen Temperaturen für immer länger werdende Proben immer weiter ab. Es ist anzumerken, dass die längste Probe so lang ist, dass sie den Rand der Membran erreicht.

Im letzten Teil dieser Untersuchung wurde die Probenbreite b variiert, siehe Abbildung 5.18 c). Dabei wurde die leitfähige und emittierende Probe über die gesamte Länge des Platinstegs aufgebracht. Für immer schmaler werdende Proben bildet sich bei tiefen Temperaturen ein immer tieferes Minimum aus mit einer Tiefe von etwa -6% für die $100 \mu\text{m}$ breiten Probe. Anschließend folgt ein Maximum mit einer Höhe von etwa +4%. Für hohe Temperaturen fallen alle effektiven Wärmekapazitäten deutlich unter C_{Au} . Der Einfluss der Leitfähigkeit und des Emissionsgrades werden anhand in dem nächsten Abschnitt untersucht.

5.2.2.3. Einfluss der Probenmasse (Geometrie 2)

In diesem Abschnitt wird die Probenmasse einer Gold-Probe mit Geometrie 2 (vgl. Abb. 5.16) variiert und deren Einfluss auf die simulierte effektive Wärmekapazität untersucht. Wie in den beiden

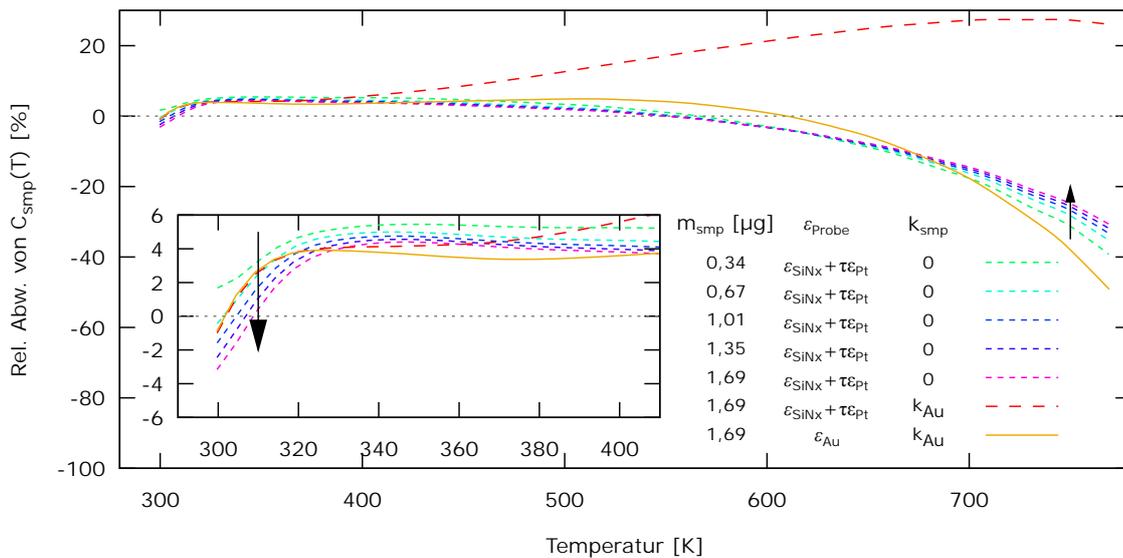


Abbildung 5.19.: Die simulierte effektiven Wärmekapazitäten von Gold-Proben mit unterschiedlichen Massen m (Geometrie 2). Die Probeneigenschaften sind der Tabelle zu entnehmen. Die Kurven sind als relative Abweichung von der tatsächlichen Wärmekapazität der Probe dargestellt.

vorangegangenen Abschnitten wird hier die relative Abweichung der simulierten effektiven Wärmekapazität $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ der Probe von C_{smp} aufgetragen, siehe Gleichung 5.4. Den fein gestrichelten Kurven liegen Simulationen zugrunde, bei welchen die Probe keine eigene Wärmeleitfähigkeit aufweist und auch den thermischen Emissionsgrad der Membran nicht verändert. Alle diese Kurven haben bei ca. 330 K ein Maximum, dessen Höhe nur schwach von der Probenmasse abhängig ist. In dem Temperaturbereich von etwa 350 K bis 600 K liegen diese Kurven gut übereinander. Für Temperaturen oberhalb von 600 K werden die Kurven mit zunehmender Probenmasse systematisch zu höheren y-Werten verschoben. Bei Temperaturen unterhalb des Maximums bei 330 K verläuft der Trend in die entgegengesetzte Richtung und die Kurven der schwereren Proben fallen leicht ab. Weist die Probe eine eigene Wärmeleitfähigkeit k_{Au} auf (grob gestrichelte Linie), so verhalten sich die Daten bis etwa 360 K ähnlich wie die der nicht-leitenden, nicht emittierenden Proben. Ab etwa 360 K nimmt die Abweichung der effektiven Wärmekapazität deutlich zu. Verändert die Probe zusätzlich auch noch den thermischen Emissionsgrad des Sensors (durchgezogene Linie), so ist im Temperaturbereich 300 K-450 K eine relativ gute Übereinstimmung dieser Kurve mit den anderen Kurven zu beobachten. Anschließend übersteigen die Daten der leitenden, emittierenden Probe zunächst leicht die Werte der nicht leitenden, nicht emittierenden Proben, fällt aber bei hohen Temperaturen deutlich ab.

5.2.2.4. Vergleich der Simulation mit dem Experiment am Goldfilm

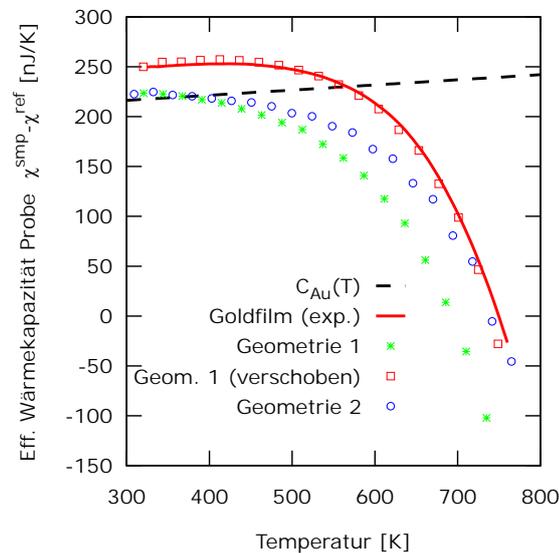


Abbildung 5.20.: Die simulierten (Symbole) effektiven Wärmekapazitäten des geschlossenen Gold-Films ($\theta = 1$) für unterschiedliche Geometrien im Vergleich mit der gemessenen effektiven Wärmekapazität (Linie).

In Abbildung 5.20 ist die experimentell bestimmte effektive Wärmekapazität der Gold-Probe $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ ($\theta = 1$) noch einmal aufgetragen (Linien), vgl. Abschnitt 5.1.1.3. Zusätzlich sind die gewonnenen Werte aus den Simulationen (Symbole) dort ebenfalls gezeigt. Für eine nicht-verschobene Probe mit „Geometrie 1“ (vgl. Abb. 5.16) ist die Form des simulierten und experimentellen Kurvenverlaufs vergleichbar, jedoch liegen die experimentellen Werte deutlich oberhalb von den simulierten Daten. Der Graph $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ von der Simulation mit einer Verschiebung von $40 \mu\text{m}$ „Geom. 1 (verschoben)“, wie sie anhand des REM-Bildes (Abb. 5.2 a)) bestimmt wurde, liegt sehr nahe bei der Kurve der experimentellen Werte. Lediglich bei Temperaturen oberhalb von 700 K scheint die simulierte Kurve etwas stärker als die experimentellen Daten abzufallen. Zusätzlich sind noch die Werte aus einer Simulation des Gold-Films mit Geometrie 2 aufgetragen. Diese folgen der Wärmekapazität des Gold-Films C_{Au} ein wenig länger als die übrigen Kurven.

Die für den verschieden stark entnetzten Gold-Film gemessenen effektiven Wärmekapazitäten sind in Abbildung 5.21 wiederholt gezeigt (Linien). Die Daten „sim. A ($\varepsilon_{\text{Au}}=0.02$)“ entsprechen der Simulation für den geschlossenen, verschobenen Film, vgl. Abbildung 5.20. Aus den Simulationen in Abbildung 5.17 wird ersichtlich, dass eine Erhöhung der effektiven Wärmekapazität über die

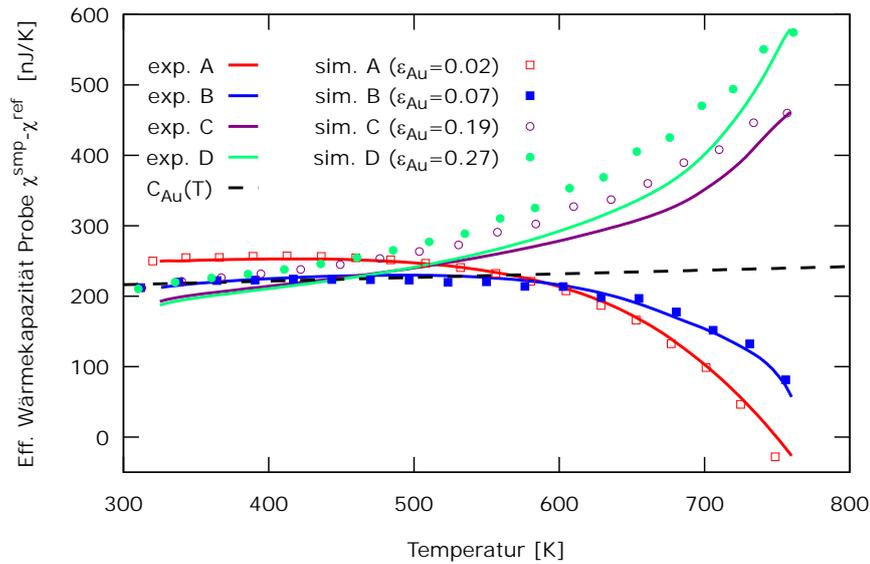


Abbildung 5.21.: Die simulierten (Symbole) effektiven Wärmekapazitäten für den unterschiedlich stark entnetzten Gold-Film im Vergleich mit den gemessenen effektiven Wärmekapazitäten (Linien).

Wärmekapazität der Probe C_{Au} durch Linearkombination der thermischen Emissionsgrade des leeren Sensors und der Gold-Probe mit der der Bedeckung θ (vgl. Gleichung 5.3) nicht möglich ist. Daher wurde hier der thermische Emissionsgrad der Gold-Probe ϵ_{Au} in Gleichung 5.3 so angepasst, dass die simulierten kurven bei der höchsten Temperatur mit den gemessenen Kurven übereinstimmen. Die so simulierten Kurvenverläufe sind in Abbildung 5.21 aufgetragen (Symbole). Die finalen Parameter für den thermischen Emissionsgrad des Goldes sind in der Abbildungslegende angegeben. Die thermische Emission des Goldes in Zustand D ist etwa 14-mal so groß wie der Literaturwert. Bei der Simulation wurde die thermische Leitfähigkeit des Gold-Films im Überlappbereich vernachlässigt, da dort die Probe sehr weit entnetzt war und die resultierenden Gold-Inseln nicht vernetzt waren, siehe Abbildung 5.2 b). Die thermische Leitfähigkeit in dem Nicht-Überlapp wurde als Literaturwert angenommen. Zwar hat die thermische Leitfähigkeit der Probe in diesem Bereich auch einen Einfluss auf die effektive Wärmekapazität, siehe Kurve E* in Abbildung 5.17, jedoch ist dieser Effekt verglichen mit dem gemessenen Unterschied in der effektiven Wärmekapazität von Probenzustand A zu D sehr gering (maximal -25 nJ/K). Auch wenn das Modell mit einer angepassten thermischen Leitfähigkeit genauer wäre, würde dies eine nicht unbedingt notwendige Verkomplizierung der Situation darstellen, zumal der Wärmewiderstand an der Au/SiN_x-Grenzfläche eine Rollen spielen kann. Das Platin in diesem Bereich hat selbst eine relativ hohe Wärmleitfähigkeit, sodass die thermische Probenleitfähigkeit keinen dominanten Effekt hat.

5.2.3. Einfluss der Heizrate

In diesem Teil soll die Heizratenabhängigkeit der effektiven Wärmekapazität simuliert werden. Besonderes Augenmerk ist hier auch auf die Temperaturverteilung auf dem Sensor gerichtet. Dabei sollen vor allem die Ergebnisse an den Bismut-Partikeln aus Abschnitt 5.1.2.2 modelliert werden.

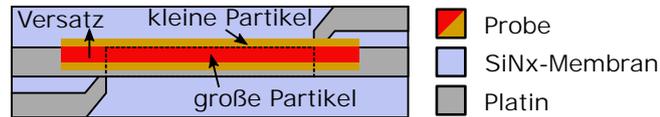


Abbildung 5.22.: Die simulierte Probensituation für die Bismut-Probe.

Hier wurde als erste Näherung angenommen, dass die Bismut-Partikel keinen Beitrag zur Wärmeleitung haben, denn der Kontaktwinkel der Bismut-Partikel ist groß und die Partikel sind nicht miteinander verbunden, siehe Abb. 5.5. Aus den TEM-Aufnahmen (Abb. 5.6) folgt, dass die Partikel inhomogen verteilt sind. Unter der Annahme kugelförmiger Partikel wurde das Verhältnis der Oberfläche A_{Bi} des Bismut (obere Halbkugel) zu der Oberfläche des Sensors A (Bildausschnitt) bestimmt lokal für den Randbereich der Probe ($\frac{A_{Bi}}{A} = 1.24 \pm 0.02$) und die Mitte ($\frac{A_{Bi}}{A} = 0.94 \pm 0.02$) der Probe bestimmt.

Die thermische Emission des Probenbereichs ϵ_{Probe} setzt sich aus den Beiträgen des Sensors $\epsilon_{\text{SiNx}} + \tau\epsilon_{\text{Pt}}$ bzw. ϵ_{SiNx} und den Beiträgen des Bismut ϵ_{Bi} zusammen. Damit folgt mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz für den thermischen Emissionsgrad der Probe:

$$A\epsilon_{\text{Probe}}^{\text{BI+SINX+PT}}\sigma T^4 = A(\epsilon_{\text{SiNx}} + \tau\epsilon_{\text{Pt}})\sigma T^4 + A_{\text{Bi}}\epsilon_{\text{Bi}}\sigma T^4 \rightarrow \epsilon_{\text{Probe}}^{\text{SINX+PT+BI}} = \epsilon_{\text{SiNx}} + \tau\epsilon_{\text{Pt}} + \frac{A_{\text{Bi}}}{A}\epsilon_{\text{Bi}} \quad (5.6)$$

Für den Bereich des Überlapps bzw. der TEM-Fenster erhält man äquivalent:

$$\epsilon_{\text{Probe}}^{\text{BI+SINX}} = \epsilon_{\text{SiNx}} + \frac{A_{\text{Bi}}}{A}\epsilon_{\text{Bi}} \quad (5.7)$$

Analog wurden auch die Bereiche der Rückseite des Sensors berücksichtigt, bei denen die Wärmestrahlung der Probe (unteren Halbkugel) durch das SiNx emittieren kann, vgl. Abb. 4.3:

$$\epsilon_{\text{Probe}}^{\text{SINX+BI}} = \epsilon_{\text{SiNx}} + \tau\frac{A_{\text{Bi}}}{A}\epsilon_{\text{Bi}} \quad (5.8)$$

Vereinfachend wurde hier weiterhin angenommen, dass die Probe aus Bereichen besteht, in denen kleine bzw. große Partikel befinden, siehe Abb. 5.22. Weiterhin wurde angenommen, dass die Bereiche der kleinen Partikel Streifen am Rand der Probe sind. Die Breite dieser Streifen entspricht

dabei näherungsweise dem Versatz der Probe (35 μm), vgl. Abschnitt 5.1.2.3 und A.2. Die Masse der Probe (s. Gleichung 5.1) ist in der Simulation gleichmäßig verteilt und entspricht einer mittleren „Probendicke“ von 35 nm.

Da die Bismut-Probe aus isolierten Partikeln besteht, welche einen sehr großen Kontaktwinkel zu dem SiN_x aufweisen, wurde hier angenommen, dass die Probe nicht zur Wärmeleitung beiträgt.

5.2.3.1. Einfluss der Heizrate auf die effektive Wärmekapazität

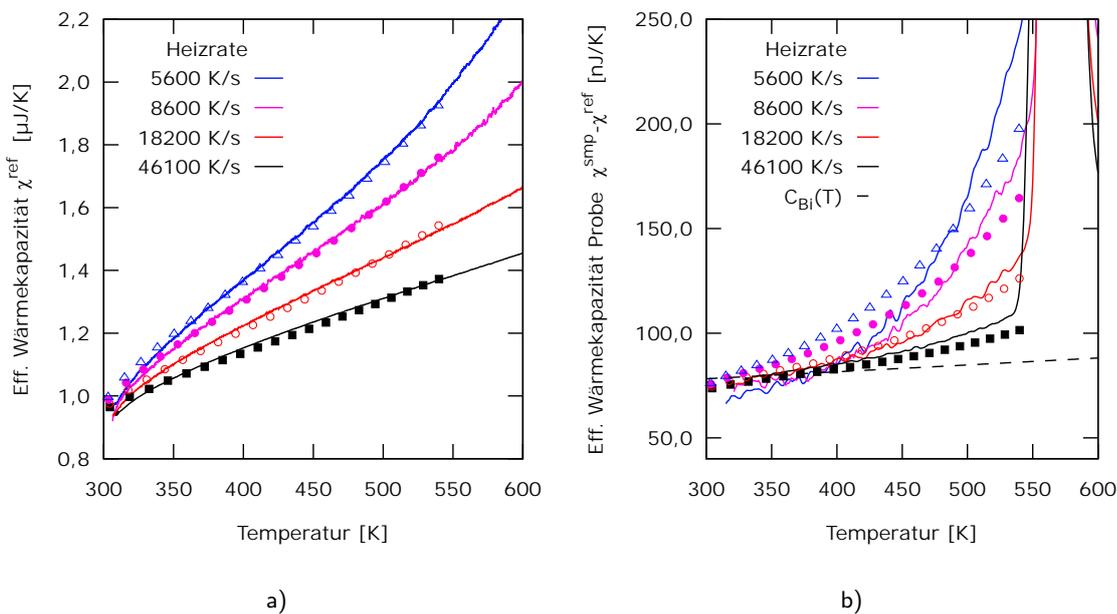


Abbildung 5.23.: a) Die simulierte effektive Wärmekapazität eines leeren Sensors χ^{ref} bei unterschiedlichen Heizraten (Punkte) im Vergleich mit den gemessenen Kurven (Linien). b) Die simulierte effektive Wärmekapazität einer Bismut-Probe $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ (Punkte) im Vergleich mit den dazugehörigen, gleichfarbigen gemessenen Daten (Linien).

In Abbildung 5.23 a) sind die simulierten effektiven Wärmekapazitäten für den leeren Sensor χ^{ref} (Punkte) für vier verschiedene Heizraten zu sehen. Zum Vergleich sind ebenfalls die gemessenen effektiven Wärmekapazitäten der Referenzmessung aus dem Bi-Experiment dargestellt. Um diese Übereinstimmung zu erzielen, wurde eine 3,7 nm dünnere SiN_x und ein 2,1 nm dickerer Pt-Heizer im Vergleich zu dem Sensor aus der Anpassung des Finite-Elemente Modells (Anhang A.1) angenommen. Die so simulierten Werte (Symbole) fallen sehr gut mit den experimentellen Daten zusammen.

Die simulierten effektive Wärmekapazitäten der Bi-Probe $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ (Punkte) sind in Abbildung

5.23 b) dargestellt. Zusätzlich wurden auch die experimentell bestimmten Werte (Linien) sowie die Abschnitt 5.1.2.2 bestimmten Wärmekapazität der Probe $C_{BI}(T)$ aufgetragen. Wie im Experiment folgt die simulierte Kurve mit der höchsten Heizrate am ehesten der Verlauf von $C_{BI}(T)$. Die Kurven aus der Simulation steigen bereits bei tiefen Temperaturen merklich an. Die experimentellen Daten hingegen verlaufen zunächst flach und steigen dann ab etwa 400 K stark an. Dabei übersteigen sie die experimentellen Kurven.

5.2.3.2. Einfluss der Heizrate auf die Temperaturverteilung auf dem Sensor

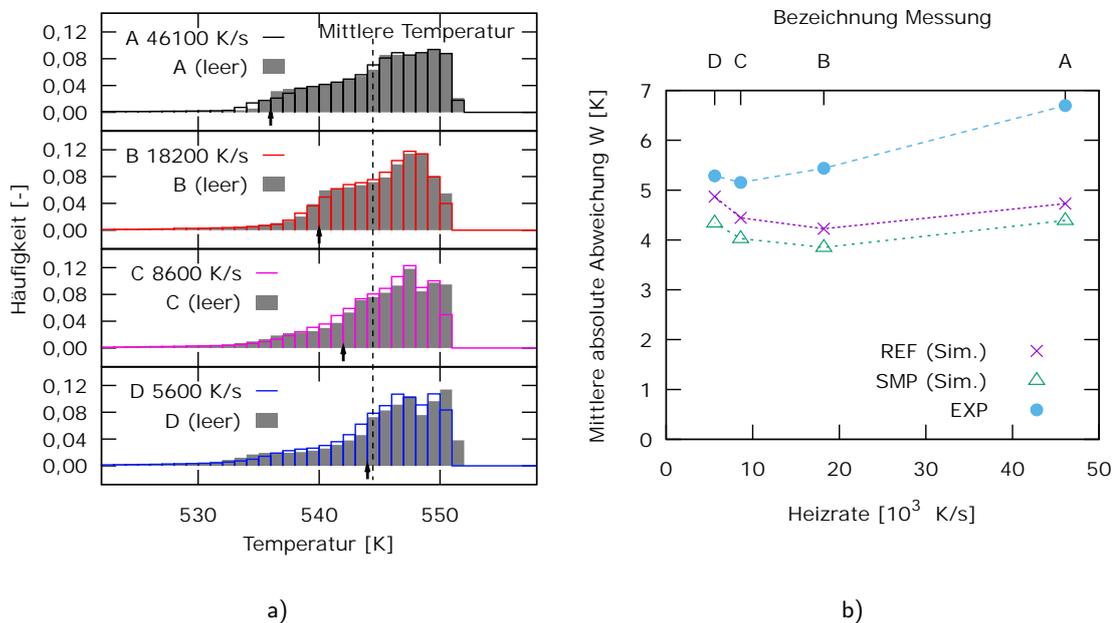


Abbildung 5.24.: a) Simulierte Temperaturverteilung auf dem Sensor zwischen den Kontaktfingern nach verschiedenen Heizraten für einen leeren Sensor und einen Sensor mit einer Bi Probe, welche keine eigene thermische Leitfähigkeit aufweist. Die gefüllten Säulen im Hintergrund repräsentieren die Verteilung der Temperatur auf dem leeren Sensor, die Säulen im Vordergrund die Temperaturverteilung auf dem Sensor mit Probe. b) Die aus der Temperaturverteilung bestimmte mittlere absolute Abweichung W (Breite) in Abhängigkeit der Heizrate. Zusätzlich ist die Breite W des Schmelzmaximums aus dem Experiment (vgl. Tabelle 5.4) aufgetragen.

Aus den Simulationen des vorangegangenen Abschnitts wurde auch die Temperaturverteilung zwischen den Kontaktfingern nach unterschiedlich hohen Heizraten bei selber mittlerer Endtemperatur ermittelt. Diese Temperatur entspricht dabei gerade dem Schmelzpunkt von Bismut. In Abbildung 5.24 a) sind die daraus gewonnen Histogramme abgebildet. Anzumerken ist, dass bei

der Simulation kein Phasenübergang der Probe berücksichtigt wurde.

Man kann erkennen, dass sich die Temperaturverteilung auf dem leeren Sensor und auf dem Sensor mit Probe stets unterscheiden. Wie oben (Abschnitt 5.2.1) beschrieben, bricht nahe des Kontaktfingers die Temperatur ein. So befinden sich alle niedrigen Temperaturen in den Histogrammen ausnahmslos in der Nähe des Kontaktfingers und ein Sprung in dem Histogramm ist zu beobachten. Mit den Pfeilen unterhalb der Histogramme wurde diese Sprungtemperatur für die unterschiedlichen Heizraten markiert, welche sich für hohe Raten immer weiter zu niedrigen Temperaturen verschiebt. Für eine niedrigere Heizrate scheint die Temperaturverteilung immer komplexer zu werden und es bilden sich zwei Maxima in dem Histogramm aus.

Um die Breite der Temperaturverteilung quantitativ vergleichen zu können, wurde die mittlere absolute Abweichung W bestimmt, vgl. Gleichung 5.2. Diese ist in Abbildung 5.24 b) aufgetragen. Zur Übersichtlichkeit wurden die Datenpunkte verbunden. Man kann erkennen, dass die Breite W der Temperaturverteilung auf dem Sensor mit Probe (SMP) stets etwas geringer als auf dem leeren Sensor (REF) ist. In den hier dargestellten Daten ist die Breite für einen Heizpuls mit 18200 K/s am geringsten.

Zusätzlich sind auch die experimentell aus dem Schmelzsignal bestimmten Breiten in Abbildung 5.24 b) gezeigt. Quantitativ gibt es zwischen den simulierten und den experimentellen Daten besonders bei hohen Heizraten deutliche Unterschiede. Allerdings haben die Kurven qualitative Ähnlichkeiten, denn hin zu niedrigen und hohen Heizraten nimmt die Breite zu und zwischen 10000 K/s und 20000 K/s befindet sich ein Minimum.

5.3. Diskussion der nanokalorimetrischen Methode

Nachdem zunächst die Qualität des FEA-Modells und dessen Vergleichbarkeit mit den Messungen diskutiert wird, sollen allgemein die simulierten Effekte auf die Temperaturverteilung und die effektive Wärmekapazität diskutiert werden. Anschließend folgt eine Einordnung des Experiments mit dem sich entnetzenden Gold-Film im REM und der Heizratenabhängigen Messung an den Bismut-Partikeln. Danach wird abgewogen, in wie fern die AC-Methode eine geeignete Ergänzung bzw. Alternative zu der hier verwendeten DC-Methode darstellt. Außerdem werden die ersten Messungen bei tiefen Temperaturen an den Gold-Nanopartikeln kurz diskutiert. Experimentelle Herausforderungen wie die Temperaturkalibrierung der Sensoren, die Elektronik des Messaufbaus sowie die Probedeposition werden danach erläutert. Zuletzt wird mit den aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen die nanokalorimetrische Methode erörtert, inwiefern quantitative Wärmekapazitätsmessungen möglich sind.

5.3.1. Qualität des FEA-Modells

Die Simulationen mit dem verwendeten FEA-Modell konvergieren sehr zuverlässig. Ein feineres Mesh, eine feinere Zeiteinteilung oder auch eine geringere Konvergenz-Toleranz führen stets zu den selben Resultaten wie die Größen im hier verwendeten Modell. Die Berechnung einer Simulation dauert etwa 75 s.

Zu einer großen Unsicherheit führen in diesem Modell die verwendeten Materialparameter. Insbesondere für das amorphe Siliciumnitrid lagen für den Temperaturbereich oberhalb der Raumtemperatur kaum verlässliche Werte vor. Dies ist unmittelbar mit den unterschiedlichen Herstellungsverfahren wie beispielsweise^[126] *Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition (PECVD)*, *Reactive Ion Beam Deposition (RIBD)*, *Sputter Deposition (PVD)* oder *Atomic Layer Deposition (ALD)* verknüpft. Diese Prozesse führen zu leicht unterschiedlichen Materialeigenschaften. Beispielsweise ist die Stöchiometrie und damit auch die Dichte abhängig von den verwendeten Prozessen und den verwendeten Parametern. Daher ist auch ein Vergleich der hier gewonnenen Werte für die Wärmekapazität, die Wärmeleitfähigkeit und den thermischen Expansionsgrad des SiN_x (hergestellt mit *Low Pressure Chemical Vapour Deposition (LPCVD)*) mit Werten aus der Literatur schwierig. Die bestimmte spezifische Wärme (vgl. Abb. A.1) folgt jedoch den Daten von Ftouni et al.^[127] relativ gut, welche ebenfalls an LPCVD- SiN_x bestimmt wurde. Bei Raumtemperatur beträgt der Unterschied zwischen den Literaturwerten und den hier bestimmten Daten 6,25%. In dem Modell wurde eine konstante

Wärmeleitfähigkeit des Silicium Nitrides angenommen. Diese Vereinfachung verursacht vermutlich die größte Quelle für die Abweichung zwischen den simulierten und experimentellen Daten. Die thermische Leitfähigkeit des Siliciumnitrides, welche an die Simulation angepasst wurde (Abschnitt A.1.3) beträgt $2,1 \text{ W}/(\text{m K})$. Dieser Wert ist etwas niedriger als die Daten aus der Literatur bei Raumtemperatur (z.B. Ftouni et al.^[127]: $2,5\text{-}2,7 \text{ W}/(\text{m K})$). Der thermische Emissionsgrad ist im Allgemeinen von der Temperatur, der Oberflächenbehandlung (Polieren, Ätzen, etc.) und für SiN_x auch von der Dicke der Schicht^[119] abhängig. Die Anpassung mit dem Modell (Abschnitt A.1.3) liefert für SiN_x $\epsilon_{\text{SiN}_x} = 0,035$ und ist somit vergleichbar mit den Werten aus der Literatur, z.B. Grapes et al.^[128] ($\epsilon_{\text{SiN}_x} = 0$). Eine weitere Problematik besteht in der Transparenz τ des SiN_x . Es ist anzunehmen, dass dieser Wert abhängig von der Dicke ist. Der aus der Literatur^[120] bestimmte Wert von $45,6\%$ wurde an einem 850 nm dicken Film gemessen. Möglicherweise ist die Transparenz der etwa 120 nm dicken Membran etwas höher. Jedoch lagen keine Vergleichswerte vor.

Die thermische Leitfähigkeit des Heizers wurde mit Hilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes bestimmt. Diese Methode ist nicht besonders exakt. Dabei spielt die Lorenz-Zahl eine entscheidende Rolle. Der theoretische Wert beträgt^[129] $L = 2,45 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega \text{ K}^{-2}$, jedoch ist das Spektrum der experimentell ermittelten Lorenz-Zahlen relativ groß, sodass sich z.B. Werte^[129] von $L = 2,1 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega \text{ K}^{-2}$ bis $L = 2,51 \times 10^{-8} \text{ W}\Omega \text{ K}^{-2}$ finden lassen. Diese Unsicherheit von mindestens 17% überträgt sich unmittelbar auf die bestimmte Wärmeleitfähigkeit des Platinheizers. Ein Fehler in der thermischen Leitfähigkeit schlägt sich auch auf die mit der Simulation ermittelte thermische Leitfähigkeit des SiN_x , denn z.B. eine zu hohe thermische Leitfähigkeit des Heizers führt zu einem zu niedrigen Wert für die die Leitfähigkeit von SiN_x .

Eine weitere Fehlerquelle ist durch die Dicken der Schichten gegeben. Die TEM-Lamelle, an welcher die Dicken (siehe Abb. A.4) des Heizers und des SiN_x bestimmt wurde, ist mit dem FIB neben der Membran ausgeschnitten worden, vgl. Abbildung 4.3. Bei dem Herstellungsprozess wird mit Säuren (KOH und HF) das Silicium geätzt und die Membran freigelegt. Dabei greift das HF auch das SiN_x an^[130], sodass die Membran vermutlich leicht dünner als die der an der Lamelle bestimmte Wert ist. Dies kann durchaus erklären, weshalb die Wärmeleitfähigkeit und auch die spezifische Wärmekapazität von SiN_x aus dieser Arbeit etwas niedriger als die Literaturwerte sind. Hervorzuheben ist, dass dieser Fehler keinen Einfluss auf die Simulation hat, denn die Wärmeleitfähigkeit und die spezifische Wärmekapazität wird anhand der fehlerbehaftete Dicke zurück in absolute Werte umgerechnet, welche für die Simulation entscheidend ist.

Trotz dieser Annahmen und Unsicherheiten liefert das Modell Ergebnisse, welche mit den experi-

mentellen Werten vergleichbar sind. Die Abweichung zwischen der simulierten und experimentellen effektiven Wärmekapazität χ des leeren Sensors beträgt maximal 35 nJ/K, siehe Anhang A.1.3. Auch die mit dem Modell bestimmten effektiven Wärmekapazitäten bei unterschiedlichen Heizraten (in Abbildung 5.23 a)) beschreiben den Verlauf der gemessenen Kurven gut.

Eine Möglichkeit der Optimierung in dem Modell besteht in der Berücksichtigung der TEM-Fenster. In der Simulation wurde angenommen, dass die Fenster vorhanden sind, allerdings berücksichtigt die Simulation bislang nicht, dass diese Fenster den Pt-Heizer verjüngen. Dadurch erfährt der Strom lokal einen höheren Widerstand und der Sensor heizt sich leicht stärker neben den TEM-Fenstern auf. Dieser Effekt wird in Abschnitt 5.3.4.4 weiter diskutiert, spielt aber für niedrige Heizraten keine entscheidende Rolle.

Aus der Literatur^[103, 113] sind Simulationen bekannt, in welchen für das thermodynamische Gleichgewicht mit und ohne Probe die Temperaturverteilung ermittelt wurde. Die Übertragung von einer homogenen Temperatur auf eine genauere Messung der Wärmekapazität ist nicht ohne weiteres möglich, da komplexe Wärmeströme die Messung beeinflussen können. Es ist auch eine dynamische Simulation bekannt^[108], wobei ebenfalls lediglich die Temperaturverteilung analysiert wurde. Der Fokus auf die Temperaturverteilung in der Literatur kann damit begründet werden, dass die meisten Messungen Phasenübergänge betrachten. Eine homogenere Temperaturverteilung der Probe führt zu einem Phasenübergang in einem kleineren Zeitfenster, wodurch sich zum Beispiel für den Schmelzpunkt ein schärferes, höheres Maximum in der effektiven Wärmekapazität des Sensors ausbildet, was eine genauere Analyse ermöglicht. Es ist keine Untersuchung der effektiven Wärmekapazität des Sensors mit der FEA-Methode bekannt, sodass die Qualität der simulierten Resultate aus dieser Arbeit nicht verglichen werden kann.

5.3.2. Einfluss der Probe und der Heizrate auf die nanokalorimetrische Messung

Die ersten Simulationen schlüsseln die einzelnen Beiträge zur effektiven Wärmekapazität von dem Sensor χ auf, (siehe Abbildung 5.15 b)). Dabei wird ersichtlich, dass bereits zu Beginn der Kurve, also bei tiefen Temperaturen, die Beiträge der Wärmeverluste eine entscheidende Rolle spielen. Diese sind zunächst hauptsächlich durch Wärmeleitungsverluste gegeben. Beschichtet man den Sensor mit einer gut leitenden Probe, beispielsweise einer Gold-Probe, so ist zu erwarten, dass diese auch die Wärmeverluste ändert und somit die effektive Wärmekapazität χ über den gesamten Temperaturbereich beeinflusst. Etwas offensichtlicher ist die Beeinflussung der Messung bei hohen Temperaturen durch die Wärmestrahlung. Für eine Probe, welche den thermischen

Emissionsgrad des Sensors vergrößert, ist so eine Erhöhung von χ zu erwarten. Wird die thermische Emission verringert, so wird sich die effektive Wärmekapazität reduzieren. In dem simulierten Fall für die Gold-Probe sind bereits bei etwa 400 K die Beiträge durch die Wärmeverluste genau so groß wie die Wärmekapazität und wachsen mit zunehmender Temperatur weiter an. Daraus folgt, dass das genaue Verständnis der Verlustbeiträge von entscheidender Bedeutung ist, um Wärmekapazitätsmessungen interpretieren zu können.

Das Histogramm der Temperaturverteilung auf dem Sensor (Abbildung 5.15 a)) wirft die Problematik der Temperaturkalibrierung der Sensoren durch Messung von Schmelztemperaturen bekannter Materialien auf, denn die häufigste Temperatur auf dem Sensor entspricht nicht der mittleren Temperatur. Aufgrund der Leitfähigkeit der Probe ist außerdem anzunehmen, dass die Breite der Temperaturverteilung (≈ 20 K) von der Probe beeinflusst wird und außerdem eine Heizratenabhängigkeit vermutet werden kann. Betont werden muss, dass die Messung der mittleren Temperatur des Sensors kein Problem darstellt, da der Widerstand $R(t)$ innerhalb von 20 K mit einem linearen Widerstandskoeffizienten α einer Temperatur $T(t) = R(t)/\alpha$ zugeordnet werden kann.

Eine breitere Temperaturverteilung auf dem Addendum führt zu einem größeren Temperaturgradienten, was wiederum nach dem Fourier-Gesetz $P \propto \Delta T$ größere Wärmeströme hervorruft. Aber auch die Verlustleistungen durch Wärmestrahlung sind von der Temperaturverteilung beeinflusst, denn aus der mittleren Temperatur \bar{T} auf dem Sensor lässt sich nicht auf die Strahlungsverluste schließen. Mathematisch ausgedrückt gilt mit dem Stefan-Boltzmann-Gesetz (Abschnitt 3.1.2.1) $P \propto \int T^4 dA \neq A\bar{T}^4$, wobei A die Fläche ist, sodass anhand der mittleren Temperatur auf dem Sensor nur keine exakte Aussage über die Wärmestrahlungsverluste getroffen werden kann.

Zusätzlich wird die Temperaturverteilung auch von der thermischen Masse der Probe und deren Anordnung auf dem Sensor beeinflusst. Die Probendeposition muss also entsprechend gewählt werden, um unerwünschte Effekte zu vermeiden.

Die Simulationen aus Abschnitt 5.2.2 mit der Gold-Probe belegen deutlich, dass die Probe einen immensen Einfluss auf die nanokalorimetrische Messung hat. Dabei wurde klar, dass die effektive Wärmekapazität $\chi_{\text{smp}} - \chi_{\text{ref}}$ im Allgemeinen nicht der Wärmekapazität der Probe C_{smp} entspricht. Die Simulationen haben gezeigt, dass sowohl Minima als auch Maxima in der effektiven Wärmekapazität bzw. in der relativen Abweichung $(\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}} - C_{\text{smp}})/C_{\text{smp}}$ zu erwarten sein können. Ein deutliches Minimum tritt auf, wenn die Probenbreite geringer als die Breite des Heizers ist, vgl. Abb. 5.18 c). Sobald die Probe nicht die gesamte Fläche auf dem Heizer zwischen den Kontaktfingern

bedeckt, ist bei tiefen Temperaturen eine etwas zu geringe effektive Wärmekapazität zu erwarten. Die Argumentation zur Erklärung dieses Effektes ist ähnlich zu dem *secondary peak* von Xiao et al.^[108], siehe Abschnitt 3.3.3. So heizt sich der Teil des Addendums ohne Probe etwas schneller auf, als der Teil mit Probe. Hierdurch kann lokal der Temperaturgradient etwas abgeschwächt sein, sodass weniger Wärme von dem Sensor mit Probe abfließt, als bei dem leeren Sensor. Das Maximum in der relativen Abweichung, welches in allen Kurven (bis auf die nicht-emittierende, aber leitende Probe, vgl. Abb. 5.19 und die Probe mit der Länge $l=3,7$ mm) zwischen 310 K und 360 K auftritt, hängt mit der reduzierten thermischen Emissivität der Probe (im Vergleich zu dem leeren Sensor) zusammen. Für die Bismut-Probe (s.u.), welche die thermische Emissivität des Sensors erhöht, tritt dieses Maximum nicht auf.

Relativ groß ist der Einfluss der Probenlänge auf die effektive Wärmekapazität (vgl. Abb. 5.18 b)). Betrachtet man den Wärmefluss (Abb. 5.14 a), so fällt auf, dass aus dem Bereich links und rechts neben der Probe auf dem Platinstreifen ein erhöhter Wärmefluss zu beobachten ist. Dieser wird stark durch eine leitende Probe beeinflusst. Ist die Probe genau so lang wie der Abstand zwischen den Kontaktfingern (3,7 mm), so bildet sich kein Maximum aus, sondern die effektive Wärmekapazität fällt sofort unter $C_{Au}(T)$. Auch dies kann anhand der Temperaturverteilung auf dem Sensor verstanden werden. Der Bereich zwischen den Kontaktfingern erhitzt sich auf Grund der thermischen Masse der Probe etwas langsamer als der Bereich daneben. Dadurch ist der Temperaturgradient entlang des Heizstreifens kleiner als bei einem leeren Sensor und die treibende Kraft für den Wärmefluss ist reduziert.

Wird die Probe seitlich verschoben (vgl. Abb. 5.18 a)), so erhöht sich die effektive Wärmekapazität obwohl sich weniger Probenmaterial direkt zwischen den Spannungsabgriffen befindet. Die gut leitende Gold-Probe erlaubt einen effektiven Wärmetransport in den Bereich neben den Heizstreifen, sodass dort auch das SiN_x unterhalb der Probe erhitzt wird. Daher ist die Erhöhung der effektiven Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen auch etwa proportional zu dem Versatz a der Probe. Für die verschobene, aber nicht-leitende Probe („50 μm^* “) ist keine solche Erhöhung zu beobachten. Für höhere Temperaturen kann der Zusammenhang der Veränderung in der effektiven Wärmekapazität und dem thermischen Emissionsgrad des Addendums verstanden werden. Z.B. in Abbildung 5.17 nehmen die simulierten effektiven Wärmekapazitäten dramatisch ab, wenn der thermische Emissionsgrad des Sensors durch die Probe verringert wird. Allerdings ist aus der Simulation auch ersichtlich, dass selbst ohne Veränderung des thermischen Emissionsgrads des Addendums („E“), die simulierte Kurve nicht der Wärmekapazität der Probe C_{Au} folgt, sondern zum Ende hin

leicht abfällt. Dies wird durch die geänderte Temperaturhomogenität in Anwesenheit der Probe verursacht. Die Temperaturverteilung muss dabei in Anwesenheit der Probe schmaler werden, um die Reduktion in der thermischen Emission erklären zu können, was anhand der simulierten Temperaturverteilungen auch bestätigt wird, vgl. Abb. 5.24 b).

5.3.3. Diskussion der Messung des Gold-Films im REM

Die Beobachtungen mit dem REM zeigen, wie sich ein $(47,2 \pm 3,2)$ nm dicker Gold-Film auf der SiN_x -Membran entnetzt. Dabei kann der Entnetzungsvorgang durch Einstellen der Temperatur beschleunigt oder auch angehalten werden. So lässt sich hier die Entnetzung beobachten, welche von Kornwachstum begleitet wird. Die nanokalorimetrischen Messungen bei den verschiedenen Entnetzungszuständen zeigen zwei deutliche Trends. Bei Temperaturen unterhalb von etwa 500 K ist eine systematische Abnahme der effektiven Wärmekapazität mit zunehmender Entnetzung festzustellen. Bei höheren Temperaturen hingegen nehmen die Werte zu, siehe Abbildung 5.3.

Die Interpretation der gemessenen kalorimetrischen Kurven ist nicht trivial, da sich mehrere Effekte überlagern. Zum einen ändert sich die Benetzung des Sensors durch die Gold-Probe, was eine Variation des thermischen Emissionsgrads der Membran und auch auch in der Leitfähigkeit der Probe zur Folge hat. Außerdem ist die Probe nicht perfekt mittig auf den Sensor aufgebracht worden, so dass sie um (40 ± 2) μm senkrecht zum Heizstreifen verschoben ist, siehe Abbildung 5.2. Außerdem zeigt diese REM-Aufnahme, dass Probe sich relativ ungleichmäßig entnetzt hat. Es kann ausgeschlossen werden, dass die gemessenen Effekte durch Kornwachstum verursacht wurden, da alle Strukturen (Filmdicke $(47,2 \pm 3,2)$ nm, Korngröße (114 ± 62) nm und größer) groß genug sind, sodass für die Wärmekapazität der Probe Bulk-Werte verwendet werden können (siehe z.B. Rupp et al.^[34]). Eine Reduktion der Probenmasse kann auf Grund des extrem niedrigen Dampfdrucks^[116] von Gold ebenfalls ausgeschlossen werden.

In Abbildung 5.20 sind die experimentellen und die simulierten effektive Wärmekapazitäten für den geschlossenen Gold-Film aufgetragen. Dabei stimmen die experimentellen Werte und die simulierten Daten für den verschobenen Gold-Film („Geom. 1 (verschoben)“) ausgezeichnet überein. Der niedrige thermische Emissionsgrad der Gold-Probe ($\epsilon_{\text{Au}} = 0,02$) reduziert die Verluste durch Wärmestrahlung im Vergleich zu dem leeren Sensor ($\epsilon_{\text{SiN}_x} + \tau\epsilon_{\text{Pt}} = 0,1034$) drastisch, sodass die effektive Wärmekapazität des Sensors mit Probe χ^{smP} oberhalb von 750 K sogar kleiner als die effektive Wärmekapazität des leeren Sensors χ^{ref} wird. Bei niedrigen Temperaturen sorgt der Überlapp der Probe über den Pt-Heizer hinaus für eine Erhöhung der effektiven Wärmekapazität,

denn das thermisch gut leitende Gold erlaubt eine effiziente Ableitung der Wärme in die Membran neben dem Heizer.

Die Veränderungen der effektiven Wärmekapazität durch die Entnetzung kann zwar qualitativ anhand der Simulationen nachvollzogen werden (vgl. Abb. 5.3), wenn die thermische Emission des Sensors als Funktion der Bedeckung θ und den thermischen Emissionsgraden des Addendums sowie der Probe angenommen wird, siehe Gleichung 5.3. Jedoch quantitativ gibt es große Differenzen zwischen diesen simulierten und den gemessenen Kurven. Die gemessenen Kurven steigen mit zunehmender Entnetzung bei hohen Temperaturen sehr stark an. Dieses Verhalten wird erwartet, wenn sich der thermische Emissionsgrad des Sensors stark erhöht. In den Simulationen wurde daher die Emission des Gold-Films so angepasst, dass die simulierten Kurven mit den experimentellen übereinstimmen. Der so bestimmte thermische Emissionsgrad der Probe erhöht sich etwa um den Faktor 14 während sich der Gold-Film von $\theta = 1$ zu $\theta = 0,56$ entnetzt, siehe Legende in Abbildung 5.21.

Eine mögliche Erklärung kann sein, dass die tatsächliche Oberfläche der Gold-Probe durch Aufrauen stark vergrößert. Nimmt man an, dass der gesamte Gold-Film in Kugeln zerfällt, welche dichtest gepackt eine Monolage auf dem Sensor bilden, so ist eine maximale Oberflächenvergrößerung um den Faktor von $4\pi/\sqrt{3} \approx 7,2$ zu erwarten. Diese Situation entspricht aber nicht der experimentellen Beobachtung in Abbildung 5.1. An vergleichbaren entnetzten Silber-Filmen wurde mittels Atomic Force Microscopy (AFM) eine Erhöhung der Oberfläche durch die Probe von etwa 25% gefunden^[131]. Daher kann die Aufrauung der der Oberfläche nicht alleine die thermische Erhöhung der thermischen Emission erklären.

Eine weitere Möglichkeit besteht in einer Kontamination der Probe in dem Vakuum der REM-Kammer. Allerdings konnten keine Hinweise in den REM-Untersuchungen darauf gefunden werden. Auch ist nicht klar, wie diese Verunreinigung Schrittweise abgelaufen sein soll. Bei einem Restgasdruck von 10^{-6} mbar treffen innerhalb einer Sekunde genügend Moleküle auf eine Oberfläche, um eine Monolage zu füllen^[132]. Sollten sich Moleküle aus dem Restgas auf dem Sensor bzw. der Probe absetzen, so ist zu erwarten, dass dieser Prozess spätestens innerhalb weniger Minuten abgeschlossen ist. Der Anstieg der gemessenen effektiven Wärmekapazität bei hohen Temperaturen findet aber über die gesamte Versuchsdauer (etwa 10 h) von Messung A bis D statt. Auch konnte keine direkte Korrelation zwischen der Dauer bzw. Temperatur des Tempern und dem Anstieg in den Messkurven gefunden werden, welche auf eine Kontamination während des Auslagerns hinweisen würde. Aufgrund des inerten Charakters von Gold wird auch nicht erwartet, dass eine

chemische Änderung des Probenmaterials eine Ursache für den Anstieg der thermischen Emission ist. Daher kann Oberflächenkontamination zwar nicht vollständig ausgeschlossen werden, jedoch scheint sie unwahrscheinlich zu sein.

Einer Reihe von theoretischen und experimentellen Arbeiten^[133–139] zeigen, dass die thermische Fernfeld-Strahlung von Strukturen mit Sub-Mikrometer Größe drastisch von dem Planck-Gesetz abweichen kann. Interferenz und resonante Auslöschung beeinflussen dabei die photonische Zustandsdichte, welche wiederum die thermische Emission beeinflussen. Die temperaturabhängige Strahlung hängt dabei stark von der charakteristischen Größe, Krümmung und Abständen des Emitters ab, wenn diese kleiner als die dominante Wellenlänge sind. Die mittlere Wellenlängen für thermische Strahlung beträgt bei 300 K etwa 8 μm und bei 1000 K etwa 3 μm . Die Ausdehnung der Gold-Probe (vgl. Abbildung 5.1) beträgt etwa 10 μm , jedoch bleibt die Dicke des verbleibenden Films auch nach der Entnetzung noch in der Größenordnung des ursprünglichen Films (47,2 nm). Daher sind die die Radien an den Kanten des Films auch in dieser Größenordnung zu erwarten und somit deutlich kleiner als die Wellenlänge der thermischen Strahlung. Deshalb kann das Emissionsverhalten des entnetzten Gold-Films sich von dem Emissionsverhalten der Bulk-Goldoberfläche unterscheiden und die gemessenen Effekte Erklären. Berechnungen der elektromagnetischen Fluktuation an Gold-Zylindern beispielsweise zeigen, dass die thermische Emission bei Raumtemperatur um mehr als einen Faktor^[137] 100 zunehmen kann, wenn der Radius des Zylinders auf etwa 20 nm reduziert wird. Ähnliche Berechnungen^[140, 141] an Gold-Partikeln zeigen eine Erhöhung Emissivität um einen Faktor 10 für Partikel, welche in der Größe vergleichbar mit den Strukturen in dieser Arbeit sind. Daher scheint es wahrscheinlich, dass die gemessenen Effekte auf die thermische Emission des Sensors durch Größeneffekte der Gold-Probe verursacht wurden.

Die Simulationen haben gezeigt, dass die Temperaturverteilung auf dem Sensor nicht besonders homogen ist, sondern Temperaturunterschiede von 10 K oder mehr auftreten, vgl. Abschnitt 5.24. Eine lokal höhere Temperatur führt zu einer höheren Diffusionsrate, was letztendlich zu einer schnelleren Entnetzung des Materials führt. Andererseits nimmt die Dicke der Probe zum Rand hin ab, siehe Profilometer-Messungen in Anhang A.2. Daher ist auch keine homogene Entnetzung zu erwarten, was sich in den experimentellen Beobachtungen widerspiegelt.

Die experimentellen Fehler der nanokalorimetrischen Messung sind schwer abzuschätzen. Das größte Problem ist vermutlich die Sensorkalibrierung. Eine falsche Zuordnung der Temperatur zu einem Widerstand führt nicht nur zu einer falschen Bestimmung von Übergangstemperaturen, sondern auch zu inkorrekten Heizraten und somit zu fehlerhaften effektiven Wärmekapazitäten,

vgl. Gleichung 3.10. Auf Grund der ausgezeichneten Übereinstimmung der Simulation mit dem Experiment für den leeren Sensor (Abb. A.3 a)) und für den geschlossenen Gold-Film (Abb. 5.20) wird dieser Fehler als sehr gering eingeschätzt. Weiterhin ist es denkbar, dass sich der Sensor und auch der Sensorhalter im REM aufgewärmt hat. Dies würde zu einer Reduktion der Wärmeverluste und somit auch zu einer Verringerung der eff. Wärmekapazität führen, welche im Experiment bei hohen Temperaturen aber zunimmt. Daher kann dieser Effekt vermutlich vernachlässigt werden. Aufgrund der kleinen verwendeten Leistungen in dem Experiment scheint die Annahme einer konstanten Umgebungstemperatur auch realistisch zu sein. Eine weitere Fehlerquelle ist die mögliche Änderung des Widerstands des Platinheizers während des Experiments. Da die Sensoren vor dem Experiment ausgelagert wurden (s. Abschnitt 3.1.4) und die Temperaturen in dem Experiment unterhalb der Auslagerungstemperatur lagen, kann davon ausgegangen werden, dass sich der Widerstand nicht weiter geändert hat. Ein weiterer experimenteller Fehler ist durch die Bestimmung des Probenvolumens mittels Profilometer zu erwarten. Zwar ist die vertikale Auflösung mit 1 \AA angegeben¹, jedoch zeigen Erfahrungswerte eine Genauigkeit von ein wenig Nanometern. Der in Anhang A.2 bestimmte Fehler in der Probendicke von $(47,2 \pm 3,2) \text{ nm}$ scheint zutreffend zu sein.

5.3.4. Diskussion der Messung von Bismut-Partikeln in der Sputteranlage

Die Messungen an Bismut in Abschnitt 5.1.2.2 zeigen klar, dass die Heizrate einen großen Einfluss auf die effektive Wärmekapazität $\chi^{\text{smp}}(T) - \chi^{\text{ref}}(T)$ in diesem Experiment hat. Nach einer Anmerkung zu der Simulation der Bismut-Probe werden in diesem Abschnitt zunächst die Messung der Fläche unter dem Schmelzmaximum L^* , die Breite des Maximums W und deren Position diskutiert. Anschließend wird die effektive Wärmekapazität der Probe unterhalb des Schmelzpunktes interpretiert. Zuletzt werden die „weiteren experimentellen Beobachtungen“ aus Abschnitt 5.1.2.4 diskutiert.

5.3.4.1. Anmerkung zu der Simulation der Bismut-Probe

Die Nachbildung der experimentellen Situation ist nicht trivial, da eine komplexe Probenverteilung vorliegt. Die Probe ist beispielsweise in der Mitte deutlich dicker als am Rand (s. Profilometer-Messungen in Anhang A.2) wodurch sich unterschiedlich große Partikel bilden, siehe TEM-Aufnahme

¹Handbuch, Veeco Dektak 150

in Abb. 5.7. Dies führt zu einer unterschiedlich starken Vergrößerung der Oberfläche (vgl. Abschnitt 5.2.3). Graduelle Änderungen von thermischer Emission oder auch Probendicken sind in dem FEA-Modell nicht einfach zu realisieren. Daher wurde hier die Situation vereinfacht und in zwei Bereiche mit hoher und niedriger thermischer Emission unterteilt. In den Überlegungen aus Abschnitt 5.2.3 wurde die Größe der Partikeloberfläche vermutlich leicht überschätzt, denn die Partikel weisen teilweise keine kugelförmige Gestalt auf, sondern auch die Form einer Halbkugel haben können (Abb. 5.5 c)).

Eine weitere Schwierigkeit steckt in der starken Temperaturabhängigkeit von ε_{Bi} , welche nicht ohne weiteren Aufwand in der Simulation zu berücksichtigen ist. Daher wurden hier die Werte aus der Literatur^[117] ($\varepsilon_{\text{Bi}}(298,15 \text{ K})=0,05$ und $\varepsilon_{\text{Bi}}(373,15 \text{ K})=0,06$) für die höchste simulierte Temperatur zu $\varepsilon_{\text{Bi}}(544,45 \text{ K})=0,083$ extrapoliert, siehe Tabelle 4.2. Damit wird der thermische Emissionsgrad zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt des Bismuts überschätzt.

5.3.4.2. Die effektive Wärmekapazität unterhalb des Schmelzpunktes

Die simulierten effektive Wärmekapazitäten des leeren Sensors χ^{ref} (Abbildung 5.23 a)) folgen für alle Heizraten sehr gut den experimentell bestimmten Daten. Dies lässt darauf schließen, dass die Wärmeverluste des leeren Sensors durch das Modell gut erfasst werden.

Wie nach Gleichung 3.11 erwartet, weist die gemessene effektive Wärmekapazität der Probe $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ (Abb.5.23 b)) eine starke Abhängigkeit von der Heizrate auf, wobei die Abweichung zwischen der effektiven Wärmekapazität und der tatsächlichen Wärmekapazität ist für die höchste Rate am geringsten ist. Die experimentellen Daten liegen bei niedrigen Temperaturen unterhalb der simulierten Werte. Ab etwa 400 K wachsen die experimentellen Kurven allerdings sehr stark an und übertreffen bei hohen Temperaturen auch die simulierten Graphen. Eine mögliche Erklärung ist, dass die thermische Emission der Probe überschätzt wurde, vgl. Abschnitt 5.3.4.1. Außerdem können auch hier Größeneffekte der thermischen Strahlung eine Rolle spielen, wie sie bereits in dem Abschnitt über den Gold-Film diskutiert worden sind, siehe Abschnitt 5.3.3.

Ein wesentlicher Beitrag für den Unterschied zwischen Experiment und Simulation kann mit der ungenügend exakten Kalibrierung der Sensoren zusammen hängen. In Abschnitt 5.3.4.4 wird aus dem Vergleich der simulierten und gemessenen Temperaturverteilung gefolgert, dass die Temperatur des Sensors bei dem Schmelzpunkt von Bismut als etwa 9,5 K zu hoch angenommen wird. In dem Experiment wurde angenommen, dass sich der Sensor innerhalb von der Zeit Δt von Umgebungstemperatur (295,15 K) auf etwa 547,4 K erhitzt hat. Allerdings fand in gleicher Zeit nur

eine Erwärmung auf etwa 537,9 K statt, sodass die Heizraten um etwa 3,9% überschätzt worden ist. Da bei der Bestimmung der effektiven Wärmekapazität die Leistung P durch die Heizrate geteilt wird, folgt, dass die effektive Wärmekapazität im Mittel um etwa 3,9% zu groß ist. Dieser Effekt ist verglichen mit den Abweichungen zwischen den simulierten und den experimentellen Kurven (Abb. 5.23) mit 10%-25% bei 540 K aber zu vernachlässigen.

Bei tiefen Temperaturen ist insbesondere für niedrige Heizraten zu erkennen, dass die Kurven unterhalb der Wärmekapazität der Probe $C_{\text{Bi}}(T)$ liegen. Dies kann durch den Vergleich mit der nicht-leitfähigen Probe („50 μm^* “) aus Abb. 5.18 a) verstanden werden. Dort verläuft die Kurve der effektiven Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen auch unterhalb des Graphen der Probenwärmekapazität, was bereits in Abschnitt 5.3.2 diskutiert wurde.

Weiterhin wurde hier bei der Simulation angenommen, dass das Bismut keine Beiträge zur Wärmeleitung hat. Damit das Bismut einen effektiven Beitrag zur Wärmeleitung hat, muss Wärme parallel zur Sensoroberfläche durch die Probe fließen. Die Partikel liegen isoliert auf der Oberfläche vor und bilden keinen vernetzten Bereich. Außerdem haben die Partikel teilweise eine kugelförmige Gestalt, sodass der Kontaktwinkel zwischen Sensor und Bismut relativ groß ist. Außerdem könnten Wärmewiderstände an der Grenzfläche zwischen den Partikeln und dem Sensor die Wärmeleitung weiter verringern. Daher wird hier davon ausgegangen, dass der Beitrag der Wärmeleitung durch die Probe zu vernachlässigen ist.

Als letztes ist anzumerken, dass die Probenmasse ermittelt wurde, indem die effektive Wärmekapazität der Messung mit der höchsten Heizrate im Bereich 340 K-350 K mit der spezifischen Wärmekapazität aus der Literatur verglichen wurde. Den Simulationen zufolge ist zu erwarten, dass dadurch eine um wenige Prozent zu niedrige Probenmasse ermittelt wird, denn die simulierten Daten liegen bei tiefen Temperaturen systematisch etwas unterhalb der experimentellen Kurve (vgl. Abb. 5.23 b)). Bei 350 K wurde eine Differenz von 1,9 nJ/K bei einer Heizrate von 46100 K/s bestimmt, was einer Abweichung von 2,4% der sim. Daten von dem exp. Wert entspricht, was hier als Fehler der Probenmasse angenommen wird. Die hier ermittelte Abweichung entspricht in etwa auch dem Fehler bei der Bestimmung der latenten Wärme (2%), vgl. Abschnitt 5.3.4.3.

5.3.4.3. Heizratenabhängigkeit der effektiven latenten Wärme L^*

Anhand der Messungen in Abschnitt 5.1.2.2 lässt sich gut belegen, dass die Fläche unter dem Maximum L^* nicht der Schmelzwärme von Bismut entsprechen kann, da diese nicht von der Heizrate abhängig ist. Aus der in diesem Abschnitt bestimmten Masse m kann mit Werten aus der

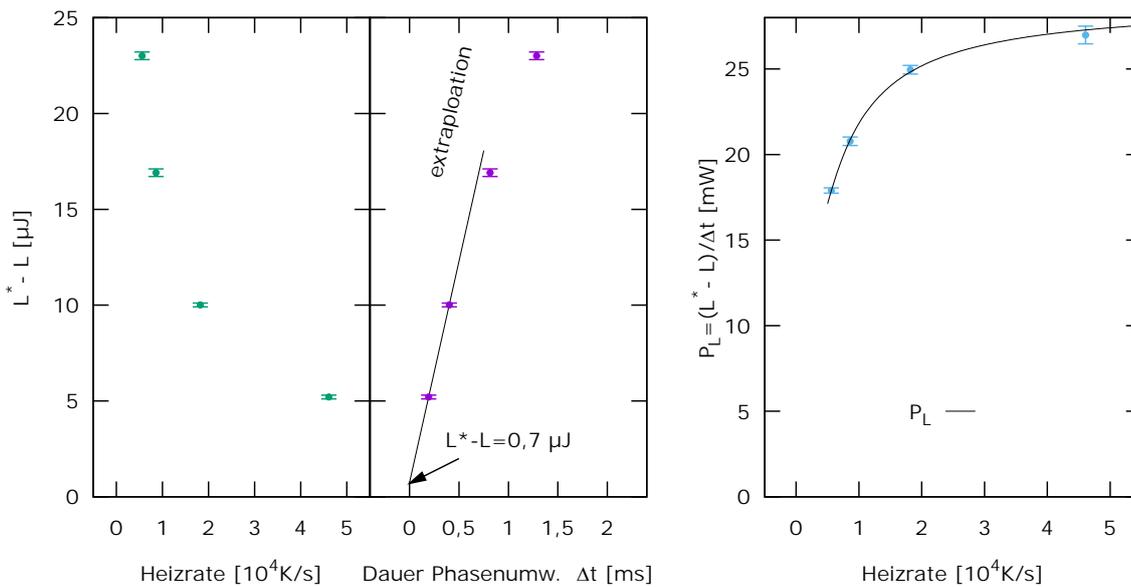


Abbildung 5.25.: Zur Bestimmung der Schmelzwärme von Bi bei verschiedenen Heizraten. Die Differenz $L^* - L$ der gemessenen L^* und nach der Literatur erwarteten Schmelzwärme L als Funktion der Heizrate und der Dauer der Phasenumwandlung ist links bzw. in der Mitte aufgetragen. Die Verlustleistung P_L , welche aus $L^* - L$ und der Dauer der Phasenumwandlung Δt bestimmt wurde, ist rechts gezeigt, wobei eine Kurve zur Verdeutlichung des Verlaufs angepasst wurde.

Literatur^[116] für die spezifische Schmelzwärme $53,3 \text{ J/g}$ die erwartete latente Wärme L zu

$$L = (33,8 \pm 0,2) \mu\text{J} \quad (5.9)$$

bestimmt werden. Dieser Wert liegt unterhalb von allen hier gemessenen effektiven Wärmekapazitäten L^* , siehe Tabelle 5.4.

Die Differenz $L^* - L$ ist in Abbildung 5.25 gegen die Heizrate aufgetragen. Dabei fallen die Werte hin zu höheren Raten merklich ab und nähern sich asymptotisch der Abszissenachse. Diese Darstellung legt nahe, dass für unendlich hohe Heizraten die gemessene Schmelzwärme L^* der tatsächlichen Schmelzwärme L entspricht. $L^* - L$ ist außerdem gegen die Dauer der Phasenumwandlung Δt aufgetragen, welche hier aus der Breite des Maximums W und der Heizrate \dot{T} zu $\Delta t \approx W / \dot{T}$ abgeschätzt wurde. vgl. Tabelle 5.4. Hier lässt sich auch gut erkennen, dass für eine verschwindende Dauer eine exakte Messung von L möglich ist.

Weiterhin wird angenommen, dass für die Differenz $L^* - L$ lediglich an Umgebung verlorene Wärme verantwortlich ist, so lässt sich die über den Zeitraum des Phasenübergangs Δt gemittelte

Verlustleistung P_L des Sensors durch

$$P_L = \frac{L^* - L}{\Delta t} \quad (5.10)$$

nähern. P_L ist in Abbildung 5.25 ebenfalls aufgetragen.

Die Herleitung eines analytischen Zusammenhangs für die Berechnung der gesamten Verlustleistung P_L ist nicht trivial. Aus den Simulationen ist bekannt, dass die nicht direkt abgestrahlte Wärme in die SiN_x -Membran neben dem Platinstreifen oder entlang des Platinstreifens sowie entlang der Kontaktfinger abfließt, siehe Abbildung 5.14. Der Wärmefluss ist dabei abhängig von dem Temperaturgradienten. Es ist zu erwarten, dass dieser Gradient bei hohen Heizraten stärker ausgeprägt ist als bei niedrigen Raten. Wird der Sensor langsamer aufgeheizt, so kann genügend Wärme abfließen und der Temperaturgradient verringert sich. Dies hat zur Folge, dass bei niedrigeren Heizraten eine geringere Verlustleistung zu erwarten ist, was hier experimentell bestätigt werden konnte, denn P_L reduziert sich bei niedrigen Heizraten. Für hohe Raten scheint sich die Verlustleistung einem konstanten Wert zu nähern. Zur Verdeutlichung wurde eine Kurve den Daten in Abbildung 5.25 hinzugefügt.

Aus den Überlegungen zu dem effektiven latenten Wärmern L^* folgt, dass hier die latente Wärme auch mit endlichen Heizraten näherungsweise gemessen werden kann. Diese lässt sich aus mindestens zwei Datenpunkten aus Dauer der Phasenumwandlung und effektiver latenter Wärme linear interpolieren, siehe Abbildung 5.25 (mitte). Dafür sind bei diesem Experiment Heizraten oberhalb von etwa 20000 K/s nötig. Für langsamere Heizraten ist diese Interpolation nicht ratsam, da die Abweichung $L^* - L$ für große Zeiten Δt stark von dem linearen Zusammenhang abweicht. Aus der Extrapolation der beiden Daten aus den beiden höchsten Heizraten wurde $L^* - L$ bei $\Delta t = 0$ zu $0,7 \mu\text{J}$ bestimmt, was einem Fehler von 2% von der latenten Wärme nach der Literatur L entspricht.

5.3.4.4. Heizratenabhängigkeit des Breite und der Position des Schmelzmaximums

Folgt man der Argumentation Xiao et al.^[108], so ist die Breite des Schmelz-Maximums direkt mit der Breite der Temperaturverteilung auf dem Sensor verknüpft. Dabei wird allerdings angenommen, dass die Verteilung der Temperatur auf dem Sensor nicht durch die Phasenumwandlung beeinflusst wird. Dies ist vermutlich nicht zutreffend, da die Bereiche, in welchen Energie für die Phasenumwandlung konsumiert wird, sich langsamer aufheizen, als Bereiche ohne Phasenumwandlung. Dadurch ändert sich der Temperaturgradient und es ergeben sich andere Verluste durch Wärmeleitung. Weiterhin wird sich im Allgemeinen auch der thermische Emissionsgrad der

Probe und dessen Wärmeleitfähigkeit nach der Phasenumwandlung ändern, was ebenfalls den Temperaturgradienten beeinflussen wird. Trotzdem kann die Breite des Schmelzmaximums der Breite der Temperaturverteilung auf dem Sensor zugeordnet werden, denn wenn die Probe auf dem Sensor überall die selbe Temperatur hat, so beginnt sie auch überall zur selben Zeit zu schmelzen. Für diesen Fall ist ein sehr schmales Maximum in der kalorimetrischen Kurve zu erwarten. Bei einer ungleichen, d.h. breiten Temperaturverteilung muss Material auf dem Sensor zu unterschiedlichen Zeitpunkten schmelzen, sodass sich das Schmelzmaximum aufweitet.

Die simulierte und experimentell anhand der Schmelzmaxima bestimmte Breite W der Temperaturverteilung (Abb. 5.24 b)) stimmen quantitativ nicht überein, was vermutlich mit dem in der Simulation nicht berücksichtigten Phasenübergang zusammenhängt. Qualitativ scheint jedoch eine Korrelation zwischen diesen beiden Kurven zu bestehen, sodass mit einer schmalen Temperaturverteilung auf dem Sensor z.B. scharfe Maxima von Phasenübergängen gemessen werden können. Unerwartet ist, dass die Breite W ein Minimum aufweist, welches nach dem Experiment und den Simulationen zwischen 10000 K/s und 20000 K/s liegt.

Die Schulter in dem Schmelzmaximum der Messung mit der höchsten Heizrate (Abb. 5.4 c)) war nicht erwartet und auch keine Messungen in der Literatur zeigen dieses Artefakt. Im Folgenden sollen verschiedene Aspekte der Messung beleuchtet werden, welche diese Schulter hervorrufen könnten.

Die Messungen der Referenzkurven bei den unterschiedlichen Heizraten (Abb. 5.23 a)) dieses Sensors zeigt keine Auffälligkeiten, welches den Effekt der Ausbildung von der Schulter durch den Sensor erklären könnte. Wenn die gemessene Schulter in dem Schmelzmaximum tatsächlich durch einen Effekt der Probe verursacht wird, ist zu klären, warum dieser Effekt nur bei der höchsten Heizrate gemessen wurde. Um eine hohe Heizrate zu erzielen, wird eine hohe Leistung verwendet, wodurch die gemessenen Signale der Spannung und des Stroms (vgl. Abb. der Messaufbaus 3.2) deutlich größer als bei niedrigen Heizraten sind. Daher ist im Allgemeinen das Signal-Rausch-Verhältnis für hohe Raten besser. Allerdings ist die Schulter deutlich oberhalb des Rauschlevels und sollte somit auch bei niedrigeren Heizraten sichtbar sein.

Ein möglicher Effekt, der bei dieser Probe die Messung erklären könnte, ist das *surface melting*^[142]. Dabei schmilzt die Oberfläche einiger Materialien deutlich unterhalb der Schmelztemperatur des Materials, denn für einige Stoffe kann es vorteilhaft sein, dass sich zwischen dem Festkörper und der umgebenden Atmosphäre eine flüssige Phase bildet und so die Oberflächenenergie reduziert

wird. In einer experimentellen Arbeit von Yaginuma et al.^[143] konnte das *surface melting* bereits bei 350 K auf einer (0 0 1)-Oberfläche einer ultradünnen Bismut-Schicht, welche epitaktisch auf einer (1 1 1)-Silicium-Oberfläche hergestellt wurde, mittels *Spot-Profile-Analyzing Low-Energy Electron Diffraction* (SPA-LEED) nachgewiesen werden. Auch in einer späteren Arbeit von Jankowski et al.^[144] gibt es Hinweise auf das verfrühte Schmelzen der Oberfläche von wesentlich dickeren Bi-Filmen (mehrere 10 Nanometer). Unklar ist, warum dieser Effekt nur bei hohen Heizraten eine Rolle spielen soll. Daher wird angenommen, dass *surface melting* wahrscheinlich nicht die Ursache für das verfrühte Aufschmelzen ist.

Die bekannte Schmelzpunktdepression könnte einen Einfluss auf die Messungen haben, vgl. Abschnitt 2.2.3. Nach Olson et al.^[145] sinkt der Schmelzpunkt von Bi-Nanopartikeln für für einen Radius kleiner als etwa 10 nm-15 nm ab. Betrachtet man Abb. 5.7 b), so befinden sich solche Partikel mit einer vergleichbaren Größe auf dem Sensor. Auch die Größe der Schmelzpunktdepression von etwa 10 K entspricht etwa der Breite der Schulter. Allerdings sollte auch dieser Effekt bei allen Heizraten sichtbar sein. Daher wird nicht davon ausgegangen, dass die Schmelzpunktdepression die Ursache für die Schulter in der Messung A ist.

Für die nanokalorimetrischen Messungen sind die Partikel bereits vergleichsweise dick. Nach Abschnitt 5.1.2.3 haben die großen Partikel einen Radius von etwa 160 nm bzw. einen Durchmesser von $d = 320$ nm. Nimmt man an, dass die Partikel zunächst an der Kontaktstelle mit dem Sensor schmelzen, so wandert die Grenzfläche zwischen dem flüssigen Bismut Bi(L) und dem festen Bismut Bi(S), wie in Abb. 5.26 dargestellt nach oben, bis schließlich der gesamte Partikel flüssig ist.

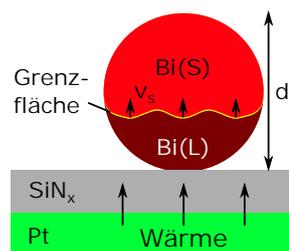


Abbildung 5.26.: Schematisches Aufschmelzen eines Bi-Partikels.

Hier wird als maximale Geschwindigkeit der Grenzfläche mit der Schallgeschwindigkeit $v_s = 1790$ m/s von Bismut^[146] abgeschätzt. Daraus ergibt sich eine Dauer von $t = d/v_s \approx 0,2$ ns, bis ein solcher Partikel vollständig geschmolzen ist. Vergleicht man diese Zeit mit der Dauer der Phasenumwandlung Δt in Abbildung 5.25 (mitte), so kann diese Zeit vernachlässigt werden. Die Geschwindigkeit

der Grenzfläche kann durch *pinning* Effekte z.B. deutlich reduziert werden. Um einen signifikanten Effekt auf die Messung zu haben, sollte die Dauer bis ein Partikel geschmolzen ist etwa 0,1 ms oder größer sein (vgl. Abbildung 5.25). Diese Zeit ist jedoch sechs Größenordnungen größer als die mit der Schallgeschwindigkeit bestimmte Schmelzdauer. Eine Reduktion der Grenzflächengeschwindigkeit um sechs Größenordnungen durch *pinning* Effekte wird als nicht plausibel erachtet, sodass der Schmelzprozess der Partikel selbst vermutlich keinen Einfluss auf die nanokalorimetrischen Messungen hat.

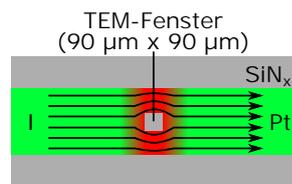


Abbildung 5.27.: Lokale Temperaturerhöhung durch Verjüngung des Heizers am TEM-Fenster.

Es bleibt zu diskutieren, in wie fern das FEA-Modell möglicherweise bei hohen Heizraten nicht exakt genug ist. In dem Simulationsprogramm wurde angenommen, dass der Platinheizer überall die gleiche Heizleistung abgibt. Jedoch verjüngt sich der Pt-Heizer in der Nähe der TEM-Fenster, siehe Abbildung 5.27. An dieser Stelle passiert der Heizstrom I eine Engstelle, wo sich die Querschnittsfläche A des Heizers reduziert. Der Strom erfährt dort einen höheren Widerstand ($R \propto A^{-1}$). Bei einer Breite des Heizers von $500\ \mu\text{m}$ verringert sich bei einem $90\ \mu\text{m}$ breiten Fenster der Querschnitt um 18%. Dies bedeutet, dass die Heizleistung $P = RI^2$ sich in diesem Bereich um 18% erhöht und zu einer lokal höheren Temperatur führt. Bei niedrigen Heizraten spielt dieser Effekt nur eine untergeordnete Rolle auf die Temperaturverteilung, da sich aufgrund der hohen thermischen Leitfähigkeit des Platins Temperaturgradienten schnell abbauen können. Für extrem hohe Raten ist jedoch eine Vergrößerung des Unterschieds zwischen der Temperatur direkt neben dem TEM-Fenster und weit weg von dieser Verjüngung zu erwarten. Für den Fall, dass kein Wärmeverlust durch Strahlung oder Wärmeleitung auftritt, kann der maximale Temperaturunterschied abgeschätzt werden. Bereiche mit einfacher Heizleistung P erhitzen sich in dem Zeitraum dt von Umgebungstemperatur ($295,15\ \text{K}$) um die Temperatur dT_1 :

$$Pdt = CdT_1 \quad (5.11)$$

Dabei ist C die Wärmekapazität. Für den Bereich mit erhöhter Heizleistung ergibt sich eine Erwärmung von dT_2 :

$$1,18 \cdot Pdt = CdT_2 \quad (5.12)$$

Daraus folgt: $dT_2 = 1,18dT_1$. Bei einer Erwärmung des Bereichs weit weg von dem Fenster von Umgebungstemperatur auf 544,45 K hat sich der Bereich erhöhter Leistung demnach auf 589,3 K erwärmt, was im Vergleich einen Unterschied von etwa 45 K bedeutet. Mit Wärmeverlusten verringert sich dieser Temperaturunterschied, wobei die Zeit einen großen Einfluss haben wird. Diese ist für sehr hohe Heizraten sehr kurz, sodass große Temperaturunterschiede zu erwarten sind. Für das thermodynamische Gleichgewicht wurden bereits FEA-Simulationen von Grapes et al.^[113] an einem 100 μm breiten Fenster durchgeführt. Auch dort ist eine deutliche Erhöhung der Temperatur neben den TEM-Fenstern beobachtet worden. Ebenfalls wurden Simulationen mit 20 μm breiten Fenstern durchgeführt, wobei nahezu keine Änderung der Temperaturverteilung im Vergleich zu dem Sensor ohne TEM-Fenster sichtbar war. Da die Fläche neben dem TEM-Fenster im Vergleich zu der gesamten Fläche des Addendums relativ klein ist, wird die mittlere Temperatur auf dem Sensor von diesem Effekt wenig beeinflusst und die gemessene Position des maximalen Ausschlag des Schmelzens T_m wird kaum beeinflusst und auch der Einfluss auf Strahlungsverluste ist zu vernachlässigen. Es scheint jedoch plausibel, dass die Temperatur neben den TEM-Fenstern höher als der Rest des Sensors ist und dort die Partikel deutlich früher schmelzen und sich eine Schulter bei dem Schmelzmaximum ausbildet. Wie hier experimentell gezeigt werden konnte, spielt dieser Effekt aber nur für sehr hohe Heizraten eine Rolle. Die Verjüngung des Heizers durch die TEM-Fenster sollte aber bei zukünftigen Simulationen stets berücksichtigt werden.

Durch den Vergleich der Simulation mit dem Experiment lässt sich auch die Temperaturkalibrierung des Sensors überprüfen. Nach den Simulationen wird erwartet, dass das Signal von dem Sensor durch das Schmelzen der Bismut-Partikel in etwa unabhängig von der Heizrate bei derselben Temperatur T_B ansteigt, denn die rechte Flanke in der simulierten Temperaturverteilung (Abb. 5.24 a)) liegt für alle Heizraten bei etwa 551 K. Für die Heizraten zwischen 5600 K/s und 18200 K/s (Messungen B-D) konnte auch eine konstante Temperatur $T_B = (547,4 \pm 0,4)$ K festgestellt werden. Für Messung A liegt T_B deutlich niedriger, was augenscheinlich mit dem Ausbilden einer Schulter (Abb. 5.4 c)) zusammenhängt und bereits diskutiert wurde. Ohne die Ausbildung der Schulter würde T_B von Messung A vermutlich auch bei einer ähnlichen Temperatur wie bei Messungen B-D liegen.

Aus der simulierten Temperaturverteilung kann geschlossen werden, dass die einige Bismut-Partikel bereits schmelzen, obwohl die mittlere Temperatur des Sensors noch etwa 7 K unterhalb des Schmelzpunktes von Bismut liegt. Ignoriert man die Messung A mit der Schulter, so kann

anhand der Messungen B-D die Kalibrierung der Sensoren durch die Reflexions-Methode am NIST beurteilt werden. Dazu muss die rechte Flanke in der simulierten Temperaturverteilung (Abb. 5.24 a)) in Gedanken von 551 K um etwa 6,6 K auf $T_B = 544,45$ K (Schmelztemperatur von Bismut) verschoben werden. Die mittlere Temperatur auf dem Sensor beträgt dann anstelle von 544,45 etwa 537,9 K. Bei dieser mittleren Sensortemperatur sollte als nach der Simulation bereits die ersten Partikel auf dem Sensor schmelzen. Im Experiment wurden jedoch erst ab $T_B = (547,4 \pm 0,4)$ K ein Anstieg in der effektiven Wärmekapazität gemessen. Damit ergibt sich ein Fehler in der Temperaturkalibrierung von etwa 9,5 K. Dies ist vermutlich nur eine grobe Abschätzung, da die simulierte Temperaturverteilung auf dem Sensor sich nicht nicht exakt auf das gemessene Schmelzmaximum übertragen lässt, siehe Abb. 5.24 b).

Das Experiment zeigt, dass eine Kalibrierung der Sensoren mittels Schmelzpunkten nicht trivial ist. Die Probe beginnt bereits zu schmelzen, wenn die mittlere Temperatur des Sensors noch etwa 7 K unterhalb des Schmelzpunktes der Probe ist. Eine zu kleine Probe kann der Schmelzpunktdepression unterliegen und eine zu geringe Schmelztemperatur kann somit bestimmt werden. Besonders zu beachten ist, dass für Sensoren mit TEM-Fenster für hohe Heizraten sehr starke Inhomogenitäten auftreten können. Positiv ist, dass sich die Temperaturverteilung auf dem Sensor bei niedrigen Raten nicht zu sehr aufweitet, sodass sich auch durchaus geringe Heizraten wie 5600 K/s zur Bestimmung von Übergangstemperaturen eignen.

5.3.4.5. Diskussion der weiteren experimentellen Beobachtungen

Erste Messung nach der Deposition

Die effektive Wärmekapazität vom Sensor zeigte nach der Deposition einen deutlichen Unterschied $\Delta\chi$ vor χ^{vorher} und nach χ^{nachher} dem ersten Aufschmelzen, vgl. Abbildung 5.9. Eine mögliche Erklärung für die Änderung durch das Aufschmelzen ist, dass es sich bei dem deponierten Material um nanokristallines Material handelt, welches durch das Aufheizen zu Kornwachstum angeregt wird. Nachdem die Körner gewachsen sind, ist auch die Gesamtfläche der Korngrenzen in der Probe reduziert. Eine sich verändernde spezifische Wärmekapazität bei dem Übergang von nanokristallinem zu polykristallinem Material wurde z.B. in der Literatur von Rupp und Birringer^[34] an Kupfer gemessen. Die dort gefundene Abweichung in der Wärmekapazität zwischen den beiden mikrostrukturellen Zuständen beträgt allerdings in dem untersuchten Temperaturbereich (150 K -

300 K) konstant etwa 10%. Hier nimmt $\Delta\chi$ bei etwa 500 K durchaus 100% der in Abschnitt 5.1.2.2 bestimmten Wärmekapazität der Probe an.

Eine andere Erklärung ist, dass sich auch Wärmeverluste ändern. Zwar wurde in einem anderen Experiment beobachtet, dass bereits das Bismut ohne zusätzliche Temperaturbehandlung Inseln, bzw. kleine Partikel auf SiN_x bildet. Jedoch können sich bei erhöhter Temperatur die Partikel neu anordnen oder gegebenenfalls zu größeren Partikeln vereinigen. Dabei reduziert sich die Probenoberfläche, sowie die charakteristischen Größen nehmen zu, sodass Wärmeverluste durch Strahlung sich verringern, was insbesondere die Vergrößerung von $\Delta\chi$ bei hohen Temperaturen erklärt. Wahrscheinlich ist eine Kombination aus einer Veränderung der Wärmeverluste und der Mikrostruktur der Probe für den gemessenen Effekt verantwortlich.

Bei sehr niedrigen Heizraten, wie sie in konventionellen Kalorimetern verwendet werden (etwa 1 K/s) hätte man in diesem Experiment vermutlich auch ein (exothermes) Minimum bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpeaks messen können, bei welchem die in Gitterfehlern (z.B. Korngrenzen) gespeicherte Energie freigesetzt wird. Dies konnte hier jedoch nicht beobachtet werden. Eventuell ist dieses Minimum sehr klein und sehr breit, sodass er hier nicht auflösbar war. Eine andere Erklärung ist, dass durch die hohe Heizrate dem Probensystem nicht genügend Zeit für den diffusionsbasierten Prozess des Kornwachstums zur Verfügung stand, und so hier das nicht ausgelagerte Material direkt aufgeschmolzen wurde. Diese These wird durch den Vergleich der hier gemessenen Flächen unter dem Maximum vor und nach dem ersten Aufschmelzen bestätigt. Der Unterschied zwischen den in den Korngrenzen gespeicherten Energie vor und nach dem ersten Aufschmelzen würde dann ungefähr der Differenz der Flächen entsprechen. Eine genaue Messung dieser Energie ist bei endlichen Heizraten jedoch nicht möglich, siehe Abschnitt 5.3.4.3.

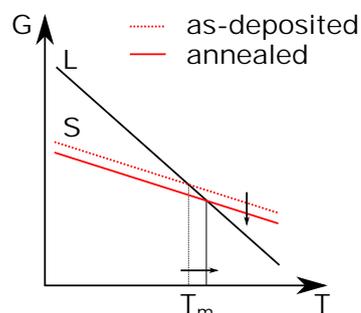


Abbildung 5.28.: Schematische Darstellung der Gibbs'schen freien Energie für den festen (S) und den flüssigen (L) Zustand zur Erläuterung der Verschiebung des Schmelzpunktes T_m .

Einen weiteren Hinweis darauf, dass das nicht ausgelagerte Material direkt aufgeschmolzen wurde, liefert die Position des Maximums. Dieses verschiebt sich nach dem ersten Aufschmelzen um $(4,7 \pm 0,9)$ K zu höheren Temperaturen. Im Vergleich zu der Heizratenabhängigkeit des Maximums, siehe Abbildung 5.4 ist dieser Effekt also relativ groß. Einen Beitrag zu dieser Änderung kann die sich ändernde Mikrostruktur haben. In Abbildung 5.28 sind schematisch die Gibbsschen Energien

$$G = U + pV - TS \quad (5.13)$$

für den festen (S) und den flüssigen (L) Zustand eines Systems dargestellt. Der Schnittpunkt der beiden Kurven definiert die Schmelztemperatur T_m . Verschiebt sich nun z.B. die (S)-Kurve zu niedrigeren Werten, indem Korngrenzen, Oberflächen oder Verspannungen abgebaut werden, so erhöht sich der Schmelzpunkt. Dies scheint eine plausible Erklärung für dieses Experiment zu sein, und ist konsistent mit den vorherigen Beobachtungen. Eventuell hat sich auch eine dünne Oxidschicht auf den Bismut-Partikeln durch Reaktion mit dem Restgas in der Kammer gebildet. Diese würde die Erhöhung der effektiven Wärmekapazität unterhalb des Schmelzmaximums durch eine möglicherweise höhere thermische Emission erklären. Jedoch ist nicht klar, weshalb diese Schicht sich nur bei dem ersten Aufheizen bilden sollte. Bei dem Druck in der Kammer ($2,8 \cdot 10^{-7}$ mbar) treffen pro Sekunde deutlich weniger Moleküle aus dem Restgas auf die Oberfläche, um eine Monolage zu bedecken^[132]. Daher scheint es nicht plausibel, dass die Oxidation nach einem Puls mit einer Dauer von 30 ms abgeschlossen ist. Auch würde durch eine Oxidschicht das Volumen des aufschmelzenden Materials abnehmen. Hier wurde allerdings beobachtet, dass das Schmelzmaximum deutlich größer wird. Die Oxidation der Oberfläche kann nicht völlig ausgeschlossen werden, ist jedoch aufgrund der Beobachtungen nicht sehr wahrscheinlich.

Aufschmelzverhalten nach Kontakt mit Luft

Vergleicht man die effektive Wärmekapazität vor und nach den elektronenmikroskopischen Untersuchungen, also nach Kontakt der Probe mit Luft (Abbildung 5.11), ist ein klarer Unterschied zu erkennen. Es ist zu erwarten, dass das Bismut bei dem Kontakt mit Luft oxidiert. Die EELS-Messungen (Abbildung 5.8) zeigen eine deutliche Sauerstoffkante an dem Rand des Partikels. Das Dunkelfeldbild (Abb. 5.7 b)) weist am oberen Rand einen hellen Bereich, mit einer Ausdehnung von $(6,3 \pm 0,8)$ nm auf. Außerdem wurde in der Hochauflösungsaufnahme (Abb. 5.7 c)) eine Facettierung der Oberfläche beobachtet, was ebenfalls auf eine oxidierte Oberfläche hinweisen kann. Jedoch konnte in dieser Aufnahme keine deutliche Abgrenzung eines inneren Kerns gefunden werden, da

das Partikel zur Mitte hin schnell dick und somit undurchlässig für den Elektronenstrahl wurde. Die Schmelztemperatur für Bismutoxid^[116] liegt bei 1090 K. In diesem Experiment wurden jedoch nicht so hohe Temperaturen erreicht, sodass kein Schmelzsignal von Bismutoxid in den hier gemessenen Kurven zu erwarten ist.

Durch die Oxidation nimmt die Probenmasse und auch die Wärmekapazität zu. Dies erklärt, weshalb die effektive Wärmekapazität nach der Oxidation für Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes zu höheren Werten verschoben ist (Abbildung 5.11). Erstaunlich hierbei ist, dass die Wärmeverluste sich kaum zu ändern scheinen, denn die Verschiebung ist über den gesamten Temperaturbereich relativ konstant. Bei einer Änderung der Wärmeverluste würde man insbesondere zu hohen Temperaturen einen sehr starken Einfluss auf die effektiven Wärmekapazität erwarten. Dass sich der thermische Emissionsgrad der Probe nicht durch den Kontakt mit Luft verändert kann bedeuten, dass sich bereits in der Sputterkammer auf der Probe eine sehr dünne Oxidschicht gebildet hat, welche sich eventuell durch den Kontakt mit Luft vergrößert hat. Andererseits ist Sub-Mikrometer dickes Bismutoxid im infraroten Bereich transparent^[147] (>80%), sodass die Oxidation der Bismut-Partikel vermutlich keinen großen Einfluss auf die thermische Emission hat, was sich mit den experimentellen Beobachtungen deckt.

Auf die gleiche Weise wie die Erhöhung des Schmelzpunktes nach dem ersten Aufschmelzen nach der Deposition (s.o.) kann das Absenken des Schmelzpunktes verstanden werden, welche nach dem Kontakt der Probe mit der Luft zu beobachten war. Die im TEM nachgewiesene Oxidschicht der Oberfläche kann die Oberflächenspannung des Partikels und somit den Druck auf den inneren Bereich des Partikels erhöhen. Bismutoxid hat eine etwa^[116] 10% niedrigere Dichte als reines Bismut, somit dehnt sich der Randbereich bei der Oxidation des Partikels leicht aus. Dies übt vermutlich einen Druck auf dessen Kern aus. Außerdem hat Bismut-Oxid^[148] (Bi_2O_3) einen anderen thermischen Expansionskoeffizienten als reines Bismut^[149]. Diese Koeffizienten sind stark anisotrop und wurden hier gemittelt zu $\alpha_{\text{Bi}} = 13,5 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$ bzw. $\alpha_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 11,7 \times 10^{-6} \text{ 1/K}$. Mit diesen Werten kann bestimmt werden, dass sich der Bismut-Kern während einer Temperaturerhöhung etwa 16% stärker ausdehnen möchte, als die Bismutoxid-Hülle. Vermutlich ist die Hülle nicht starr, sodass der Bismut-Kern diese Dehnung nicht vollständig erfährt. Dennoch scheint es plausibel, dass nach der Oxidation ein großer Druck auf das nicht oxidierte Bismut nahe der Schmelztemperatur wirkt. Wenn sich der Druck auf die Partikel erhöht, dann verschiebt sich nach Gleichung 5.13 auch die Gibbsche freie Energie (S-Kurve in Abbildung 5.28) zu höheren Werten. Dies resultiert zu einer Reduktion des Schmelzpunktes T_m , wie es hier auch beobachtet wurde.

Abkühlen vor und nach Kontakt mit Luft

Genau wie die effektive Wärmekapazität bei dem Aufheizen ist auch die effektive Wärmekapazität bei dem Abkühlen in Abbildung 5.10 von der Geschwindigkeit der Temperaturänderung abhängig. Je langsamer abgekühlt wird, desto mehr Leistung P muss dem Sensors zum Gegenheizen zur Verfügung gestellt werden. Dies führt dazu, dass bei den drei gemessenen Kühlraten \dot{T} große Unterschiede in χ gemessen wurden.

Die effektiven Wärmekapazitäten zeigen klare (exotherme) Minima, welcher der Erstarrung der geschmolzenen Bismut-Partikel zugeordnet werden kann. Die hier gemessenen Erstarrungstemperaturen liegen deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von Bismut, es wurde also eine starke Unterkühlung des Materials gefunden. Diese Unterkühlungen sind im Rahmen des Fehlers und bei den hier beobachteten Abkühlgeschwindigkeiten unabhängig von der Abkühlrate, jedoch ist der Unterschied vor und nach dem Kontakt der Probe mit Luft sehr groß. Die mittleren Unterkühlungen der Bismut-Partikel vor $\Delta T(\text{vor})$ und nach $\Delta T(\text{nach})$ dem Kontakt der Probe mit Luft betragen

$$\Delta T(\text{vor}) = (161 \pm 6) \text{ K} \text{ bzw. } \Delta T(\text{nach}) = (80 \pm 4) \text{ K} \quad (5.14)$$

und entsprechen dabei ca. $0,30 T_m$ bzw. $0,15 T_m$. Die Erstarrung einer Schmelze läuft über Keimbildung und Wachstum ab. Der genaue Ablauf ist z.B. in dem Standardwerk^[150] von Porter, Easterling und Sherif ausführlich beschrieben. Die flüssige Phase wandelt sich unterhalb des Schmelzpunktes T_m nicht sofort in die energetisch günstigere feste Phase um, sondern es bilden sich spontan kleine kristalline Keime in der Schmelze. Aufgrund der Grenzflächenenergie γ_{SL} zwischen der Schmelze und der kristallinen Phase kosten die kleinen Keime zunächst Energie. Ab einem kritischen Keimradius r^* wird der Volumenanteil der Energiebilanz so groß, dass es für den Keim energetisch günstiger ist weiter zu wachsen. Dabei gilt es zwischen homogener und heterogener Keimbildung zu unterscheiden. Bei der homogenen Keimbildung bilden sich die Keime spontan in der Schmelze, bei der heterogenen entstehen die Keime an Defekten wie z.B. Gefäßwänden oder Verunreinigungen. Der kritische Keimradius der heterogenen Keime ist in der Regel kleiner als bei den homogenen Keimen. In der Praxis hat die homogene Keimbildung daher kaum eine Bedeutung, da Defekte bei realen Proben immer präsent sind.

Aus einer Veröffentlichung von Perepezko^[151] ist eine Messung bekannt, wonach eine Unterkühlung von $0,51 T_m$ für Bismut erreicht wurde. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die flüssigen Partikel in dem Experiment in dieser Arbeit weder vor noch nach dem Kontakt mit Luft durch homogenen Keimbildung erstarrt sind. Nach dem Kontakt der Probe mit Luft, haben sich andere

Keimbildungszentren gebildet, welche zu Keimen mit einem geringeren kritischen Keimradius und somit zu einer früheren Phasenumwandlung führen. Interessant ist, dass sich anscheinend für alle Körner unabhängig von ihrer Größe gleichermaßen der Keimbildungsprozess geändert hat. Dies kann sehr gut mit einer Oxidschicht erklärt werden, welche die Kristallisation „katalysiert“^[152].

5.3.5. Vergleich der DC- und der AC-Nanokalorimetrie

Die in Abschnitt 5.1.3 beschriebenen experimentellen Ergebnisse bestätigen prinzipiell die Erkenntnisse von dem Vergleich der DC- und der AC-Methode von Xiao et al.^[108], siehe Beschreibung in Abschnitt 3.3.3. So konnte wie bei den Messungen in der Literatur für die DC-Methode auch ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis festgestellt werden, vgl. Abbildung 5.13.

In Abbildung 5.12 liegt die effektive Wärmekapazität des leeren Sensors χ^{ref} aus der AC-Messung systematisch unter den Kurven aus der DC-Messung. Es scheint daher so, also ob die Kurve von den Einflüssen der Wärmeverluste befreit sei, vgl. auch Abb. 5.15 b). Deswegen scheint die Methode auf den ersten Blick auch „immun“^[108] gegen Wärmeverluste zu sein. Jedoch wird aus der simulierten Temperaturverteilung aus Abb. 5.24 ersichtlich, dass die Probe einen Einfluss auf die Temperaturverteilung hat. Insbesondere für niedrige Heizraten entwickelt das Temperaturhistogramm eine komplexe und breite Struktur.

Da der Messstrom i selbst bereits den Sensor heizt, liefert die AC-Methode bei einer Umgebungstemperatur von 10 K in diesem Aufbau erst ab etwa 50 K Werte, also 40 K oberhalb der Umgebungstemperatur. Dies ist als Nachteil gegenüber der DC-Methode zu werten, welche bereits ab 30 K verlässliche Daten liefert. Zu betonen ist, dass dies möglicherweise in anderen Messaufbauten kein Problem darstellt. Die Darstellung der Literaturdaten (Abbildung 3.4) lässt jedoch vermuten, dass die Messungen von Xiao et al. erst 80 K oberhalb der Umgebungstemperatur möglich ist.

Die effektive Wärmekapazität der Probe $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ ist in Abbildung 5.13 zusammen mit der nach der mit den Bulk-Werten bestimmten Wärmekapazität der Probe zu sehen. Im Rahmen des Rauschens ist das AC-Signal in Übereinstimmung mit dem DC-Signal der höchsten Heizrate.

Bei tiefen Temperaturen ist das DC-Signal bei tiefen Temperaturen stets etwas größer als die Wärmekapazität der Probe. Dieser Effekt ist nicht abhängig von der Heizrate, sodass gefolgert werden kann, dass es sich nicht um einen Effekt handelt, der durch die Wärmeverluste des Sensors verursacht wurde. Es bleibt die Möglichkeit, dass es sich um einen Größeneffekt der Wärmekapazität der Probe handelt, denn die Partikel haben eine Radius von $(5,4 \pm 5,0)$ nm, was nach Abschnitt 2.2 eine durchaus relevante Größe für die Wärmekapazität sein kann. Der Effekt der Größe wird

im folgenden Kapitel ausführlich untersucht.

5.3.6. Temperaturkalibrierung

Einen bedeutenden Einfluss auf die Messung hat die Temperaturkalibrierung. Der Sensor wurde mittels einer GaAlAs-Diode bei tiefen Temperaturen kalibriert, siehe Anhang A.4. Der daraus abgeschätzte Fehler von 1 K auf einem Temperaturintervall von 10 K bis 300 K verursacht eine Unsicherheit in der Heizrate von 0,4%, und somit nach Gleichung 3.11 auch auf die nanokalorimetrische Messung. Dieser Fehler wird im Folgenden vernachlässigt, da er verglichen dem Einfluss der Probe auf die Messung klein ist. Die Kalibrierung des Sensors mit der Reflektionsmethode am NIST für hohe Temperaturen ist mit einem größeren Fehler behaftet. Bei dem Bismut-Experiment wurde eine Unsicherheit von etwa 9,5 K gefunden, was zu einem Fehler in der Heizrate von 3,9% führt. Bei dem Sensor mit der Gold-Probe im REM konnten keine Hinweise für eine fehlerbehaftete Temperaturkalibrierung gefunden. Da die Simulation exzellent mit dem Experiment für den leeren Sensor und für den geschlossenen Gold-Film übereinstimmt, wird auch hier eine geringe Unsicherheit der Temperaturkalibrierung angenommen. Die Fehler durch die Temperaturkalibrierung auf die Wärmekapazitätsmessungen sind verglichen mit dem Einfluss von systematischen Fehlern klein und können vernachlässigt werden.

5.3.7. Elektronik

Bei der Wahl der Messkarten für den Aufbau musste ein Kompromiss zwischen Auflösung und Datenerfassungsrate gefunden werden. Hier wurden sehr präzise Messkarten von National Instruments mit 24 bit Auflösung und einer maximalen Datenerfassungsrate von 204800 S/s (Samples pro Sekunde). gewählt. Dies ermöglicht eine sehr exakte Messung des Signals. Allerdings ist der Eingangspiegel mit dem hier verwendeten Aufbau groß genug, sodass auch Messkarten mit einer geringeren Auflösung sehr gute Ergebnisse liefern können. Stattdessen könnte eine Messkarte mit einer höheren Datenerfassungsrate bessere Ergebnisse bei den Tieftemperaturmessungen liefern. Bei einer höheren Datenrate verringert sich der Einfluss des *Gibbsschen Phänomens*, welches in der Signalverarbeitung Schwingungen an den Sprungstellen beschreibt. Sprungstellen können nicht mit endlich vielen Teilsummen der Fourier-Reihe dargestellt werden^[153]. Da die Messkarten nur mit einer begrenzten maximalen Frequenz arbeiten können, stellen sie einen Tiefpassfilter dar. Als Konsequenz treten bei allen Sprungstellen in den Messungen Überschwingungen auf, welche

Strompulse in Rechteck- oder in Dreiecksform verwenden. In den Messungen werden stets rechteckige Strompulse verwendet und somit sind auch alle Messungen von dem Gibbschen Phänomen betroffen. Daher müssen auch bei allen gemessenen effektiven Wärmekapazitäten sowohl bei hohen als auch bei tiefen Temperaturen Werte abgeschnitten werden, da diese Daten stark verrauscht sind. Die Breite dieser Schwingungen nimmt mit zunehmender Frequenz ab, sodass mit höher getakteten Messkarten weniger Werte von der effektiven Wärmekapazität abgeschnitten werden müssen und somit Daten in einem größeren Temperaturbereich zur Verfügung stehen würden, was insbesondere für die Tieftemperaturmessungen wichtig ist.

Für die Messungen wäre es praktisch, wenn die Messkarten bereits eine Mittlung der Signale *on-board* vornehmen würde. Dies würde Speicherplatz auf dem Messrechner und auch Zeit bei der Auswertung eines Experiments sparen. Mit dem aktuellen Messaufbau werden bei einem Experiment mit 1000 Messpulsen mehrere 100 MB große Daten erzeugt. Die Auswertung eines solchen Experiments dauert anschließend einige Minuten. Der Vorteil der aktuellen Methode ist, dass durch den Zugriff auf die Einzelmessungen eventuelle Änderungen während des Experiment überprüft werden können. Mit der *on-board* Mittlung der Signale würden diese Informationen verloren gehen. Diese Informationen sind unerlässlich bei irreversiblen Experimenten. Bei reversiblen Experimenten, z.B. bei der Messung der Wärmekapazität werden die Informationen der Einzelmessungen nicht benötigt. Mit der *on-board* Lösung würde Zeit und Speicher gespart werden und es würde mit dem Ziel der Rauschunterdrückung eine Mittlung über deutlich mehr Messpulse möglich sein.

In der Literatur^[69] wird vorgeschlagen, dass der Messstrom anstatt mit der Howland-Quelle durch die Entladung eines Kondensators über den Sensor in Reihe mit einem (digital schaltbaren) Widerstandsnetz generiert wird. Somit können hohe, rauscharme Ströme erzeugt werden, welche nanokalorimetrische Messungen mit sehr hohen Heizraten ermöglichen. Diese Methode könnte in der nächsten Version des Aufbaus realisiert werden, scheint jedoch nicht zwingend notwendig zu sein, da das Rauschen in den Experimenten in dieser Arbeit in einem akzeptablen Rahmen bleibt.

5.3.8. Probendeposition

Mit dem Ziel der Reduktion des Einflusses von Probeneigenschaften auf die nanokalorimetrischen Wärmekapazitätsmessung ist die Abscheidung der Probe in „Geometrie 2“, auf dem Sensor nötig. Eine solche gezielte Deposition ist bei gerichteten Depositionsmethoden (z.B. Sputtern) mit einer Schattenmaske möglich. Bei Probenherstellungen mit einem ungerichteten Materialstrahl (beispielsweise *Atomic Layer Deposition, ALD*) könnte mittels Lithographie die gewünschte

Probengeometrie erzielt werden. Eventuell ist auch das Aufbringen von Nanostrukturen auf den Sensor mit Mikromanipulatoren möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Lithographie-Lack mittels *spin-coating* aufgebracht. Dieser ließ sich jedoch nicht rückstandslos ablösen ohne das gängige Ultraschall-Bad zu verwenden. Der Einsatz des Ultraschall-Bades führte hier zu einer Zerstörung der Sensoren. Möglicherweise kann dieser Schritt aber z.B. durch eine Reduzierung der Ultraschall-Intensität optimiert werden, sodass doch Lithographie möglich ist. Außerdem können eventuell andere Kombinationen aus Lacken und Lösungsmitteln zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führen.

Bei gerichteten Depositionsprozessen, bietet sich die Verwendung einer Maske an, siehe Abbildung 4.1 a). Jedoch sind nicht alle gerichteten Abscheidungen geeignet. Zum Beispiel bei der *Pulsed Laser Deposition (PLD)* können die PLD-typischen Droplets genügend kinetische Energie haben, um die Membran der Sensoren zu zerstören. Ähnliche Probleme traten bei der Abscheidung mit *Metalorganic Aerosol Deposition (MAD)* auf, bei welcher die Aerosol-Töpfchen ebenfalls die Membran zerstörten. In dieser Arbeit und der vorangegangenen Masterarbeit^[99] wurden erfolgreich Proben mit Ionenstrahlputtern (Au, Bi, Pd, Mg und Si) und Magnetronputtern (Cu) sowie Elektronenstrahlverdampfen (Cu) abgeschieden. Bei der Abscheidung einer etwa 250 nm dicken Cu-Probe (*Magnetronputtern*) wurde der Sensor vermutlich durch mechanische Verspannung der Probe zerstört. Die Deposition einer etwa 100 nm dicken Cu-Probe stellte hingegen kein Problem für den Sensor dar. Neben den bereits verwendeten Techniken können aber auch andere Methoden geeignet sein, um interessante Probensysteme auf dem Sensor abzuscheiden. Beispielsweise können mit Hilfe einer *Haberland-Quelle*^[154] in Kombination mit einem Massefilter gezielt Nanopartikel deponiert werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die Verteilung der Partikelgrößen bei einer solchen Herstellung eine etwas geringere Breite aufweisen können, als die untersuchten Gold-Partikel in dieser Arbeit (Kapitel 6). Zusätzlich können die Nanopartikel in der Haberland-Quelle ummantelt werden^[154], wodurch eine weitere Manipulation des phononischen Spektrums der Nanopartikel möglich sein kann.

Das Deponieren einer Probe mit einem Mikromanipulator auf dem Sensor ist möglich, da diese Methode auch auf Vergleichbaren MEMS (z.B. dem DENSsolutions Heizchip für TEM Untersuchungen, denssolutions.com) bereits erfolgreich am Institut durchgeführt wurde. Allerdings scheint diese Methode zumindest nicht sonderlich effektiv zu sein, denn beispielsweise die Masse einer TEM-Lamelle beträgt lediglich $\approx 10^{-4}$ ng, was deutlich unterhalb der Auflösungsgrenze (≈ 0.3 ng nach [110]) des Nanokalorimeters liegt.

Es könnten auch Nanostrukturen in einer Lösung auf den Sensor getropft werden. Nach dem Verdampfen des Lösungsmittels würden dann die Nanostrukturen auf dem Sensor zurück bleiben. Aber hierbei besteht die Gefahr, dass sich die Strukturen in der zurückziehenden Flüssigkeit verklumpen. Die Untersuchung von isolierten Nanostrukturen jedoch ist jedoch ein Vorteil der Nanokalorimetrie gegenüber der konventionellen kalorimetrischen Methoden.

5.3.9. Quantitative Wärmekapazitätsmessungen mit dem Nanokalorimeter

Die in dieser Arbeit dargestellten Simulationen und Messungen zeigen, dass viele Faktoren die effektive Wärmekapazität des Sensors beeinflussen. Darunter sind Lage und Größe der Probe, Masse, Leitfähigkeit und thermischer Emissionsgrad der Probe, Heizraten und auch der zu untersuchende Temperaturbereich. Außerdem hat sich herausgestellt, dass die TEM-Fenster in dem Sensor bei hohen Heizraten einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Temperaturverteilung und somit auf die Messung haben kann. Ohne exakte Kenntnisse der Verlustmechanismen ist keine Interpretation der gemessenen Wärmekapazität möglich. Beispielsweise hätte der Unterschied in Messung A und B des Gold-Films im REM (Abb. 5.3) bei niedrigen Temperaturen leicht mit dem Einfluss von Kornwachstum auf die Wärmekapazität verwechselt werden können, obwohl sich lediglich die Probe neben dem Heizer auf der Membran entnetzt hat.

Die Untersuchungen in diesem Kapitel belegen, dass die thermische Leitfähigkeit der Probe über den gesamten Temperaturbereich einen moderaten Effekt auf die effektive Wärmekapazität hat. Während bei Temperaturen um Raumtemperatur und darunter die Wärmestrahlung keinen großen Einfluss hat, sind bereits bei Temperaturen oberhalb von etwa 400 K Verluste durch Wärmestrahlung auf die effektive Wärmekapazität dominant. Erschwerend kommt hinzu, dass die thermische Emission vermutlich durch starke Größeneffekte der Probe beeinflusst wird. Aber auch für eine ideale Probe, welche den thermischen Emissionsgrad des Sensors nicht ändert und keinen Beitrag zur Wärmeleitung hat, wurden Abweichungen von -40% der effektiven Wärmekapazität von der tatsächlichen Wärmekapazität der Probe bestimmt (Abb. 5.17), was in einem direkten Zusammenhang mit Auswirkung der Probe auf die Temperaturverteilung steht. Das Experiment an den Bismut-Partikeln zeigt deutlich, dass sich für eine zunehmende Heizrate die effektive Wärmekapazität der tatsächlichen Wärmekapazität zu nähern scheint. Aber selbst für eine relativ hohe Heizrate von 46100 K/s wurde noch eine Abweichung von etwa als 28% bei 540 K zwischen gemessener effektiver Wärmekapazität und der Wärmekapazität C_{Bi} der Probe bestimmt, siehe Abbildung 5.4. Nach Lopeanida (s. Abschnitt 3.3.1.2) lässt sich eine Heizrate von über $1,3 \times 10^6$ K/s abschätzen,

die nötig ist, um die Abweichung zwischen gemessenen Daten und tatsächlicher Wärmekapazität Messung auf unter ein Prozent bei dieser Temperatur zu reduzieren. Bei tiefen Temperaturen (vgl. Abbildung 5.13 a)) sind keine solch hohen Heizraten nötig, da dort Wärmestrahlung keine dominante Rolle spielt. Insbesondere bei Temperaturen unterhalb von 120 K scheint die effektive Wärmekapazität der Probe für die hier verwendeten Heizraten nicht von der Heizgeschwindigkeit abhängig zu sein. Prinzipiell scheinen Heizraten um 20000 K/s ausreichend hoch zu sein, um den Unterschied zwischen gemessener effektiver Wärmekapazität und tatsächlicher Wärmekapazität der Probe auf etwa 1% zu reduzieren.

Die Untersuchung der Heizratenabhängigen Schmelzmaxima der Bi-Probe haben gezeigt, dass die nanokalorimetrischen Sensoren mit TEM-Fenstern nicht mit einer zu hoher Heizrate betrieben werden sollten, da die Temperatur neben den Fenstern aufgrund der Verjüngung des Heizers dort stark ansteigen kann, vgl. Abschnitt 5.3.4.4. Eine optimale Temperaturhomogenität, d.h. eine möglichst schmale Verteilung der Temperatur ist den Simulationen zufolge bei einer Heizrate von etwa 20000 K/s zu erwarten.

Die Simulationen zu Geometrie 2 in Abbildung 5.19 lassen den Schluss zu, dass sich mit dieser Probengeometrie effektive Wärmekapazitäten messen lassen, welche bei niedrigen Temperaturen kaum eine Abhängigkeit von den Probeneigenschaften aufweisen. Die maximale Abweichung zwischen der effektiven und der tatsächlichen Wärmekapazität der Probe in Geometrie 2 beträgt bei Temperaturen unterhalb von 400 K bei einer Heizrate von 12000 K/s etwa 5%. Zusätzlich ist das Aufbringen einer Probe in Geometrie 2 vorteilhaft, da damit die Gefahr der Abscheidung von Probenmaterial neben dem Sensor minimiert wird.

Mit der Kombination der nanokalorimetrischen Methode und dem FEA Modell kann unter der Voraussetzung, dass alle Materialparameter wie Wärmeleitfähigkeit und thermischer Emissionsgrad der Probe bekannt sind, auch die Wärmekapazität der Probe ermittelt werden. Die simulierten und gemessenen Daten beispielsweise für den geschlossenen Gold-Film (Abb. 5.20) stimmen sehr gut überein und bestätigen somit die Genauigkeit des Ergebnisse des FEA-Modells. Allerdings hat sich in dieser Arbeit auch gezeigt, dass komplexe Strahlungsverluste eine große Rolle spielen. Die Modellierung der thermischen Emission solcher Proben ist nicht trivial, denn die exakte Geometrie wie beispielsweise Partikelgrößen, Abstände der Partikel oder Oberflächenkrümmungen sind relevante Faktoren. Die thermische Emission von Nanostrukturen kann bis zu^[137] 100-fach gegenüber dem Bulk-Material erhöht sein kann. Eine Kombination der Messung des thermischen Emissionsgrades, der nanokalorimetrischen Messung und Finite-Elemente-Analyse könnte eine auch

die Wärmekapazitätsmessung bei hohen Temperaturen ermöglichen. Allerdings ist die Berücksichtigung der thermischen Emission der kleinen Probe nicht trivial. Für hohe Temperaturen bieten sich, wenn möglich, Messungen der Wärmekapazität mit der AC-Methode^[108] an, oder die DC-Daten müssen nach Lopeadia^[121] korrigiert werden.

6. Untersuchungen von Gold-Nanopartikeln

In diesem Kapitel werden Wärmekapazitätsmessungen zwischen 30 K und 300 K an unterschiedlich großen Gold-Nanopartikeln vorgestellt. Bislang sind keine kalorimetrischen Tieftemperaturmessungen an diesem Probensystem bekannt. Dabei stellen Gold-Nanopartikel ein interessantes System für verschiedene Gebiete, wie z.B. bei biomedizinischen^[155] oder katalytischen^[156] Anwendungen dar. Die phononischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln wurden mit MD-Simulationen von Saucedo et al.^[64] bereits untersucht, siehe Abschnitt 2.2.1. Nach Saucedo et al. ist insbesondere der Temperaturbereich unterhalb von der Debye-Temperatur von Gold (150 K) interessant, da sich dort die Wärmekapazität der Nanopartikel von der Wärmekapazität des Bulk-Materials unterscheidet. Die Messungen wurden in der Kryo-Kammer durchgeführt, in welcher auch schon im vorangegangenen Kapitel die Vergleichsmessungen mit der AC- und der DC-Methode vorgenommen worden sind, siehe Abschnitt 5.1.3.

6.1. TEM-Untersuchung an gesputterten Gold-Nanopartikeln

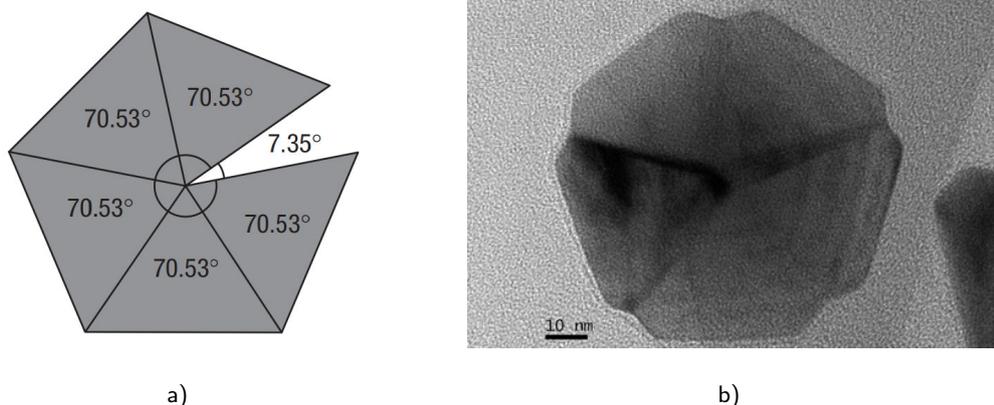


Abbildung 6.1.: a) Verspannung eines dekaedrischen Partikels bestehend aus fünf Tetraedern mit FCC-Symmetrie (aus [157]). b) TEM-Aufnahme eines Dekaeders mit Marks-Geometrie (aus [158]).

Es ist bekannt, dass Nanopartikel auch im thermodynamischen Gleichgewicht Zwillinge aufweisen können^[159]. Neben Partikeln, welche keine oder nur wenige Zwillinge aufweisen, können auch stark verzwilligte (multiple twinned particles, MTP) Strukturen vorliegen^[13, 160, 161]. Dabei entstehen Partikel mit sogenannter dekaedrischer (DEC) oder ikosaedrischer (ICO) Symmetrie. Es sind hierbei insbesondere die dekaedrischen Strukturen interessant, da sie die „kristallographisch verbotene“ fünf-fach Symmetrie aufweisen. Geometrisch betrachtet, bestehen die dekaedrischen bzw. ikosaedrischen Partikel aus fünf bzw. zwanzig Tetraedern mit 111-Facetten mit kubisch-flächenzentrierter (face centered cubic, FCC) Symmetrie. In Abbildung 6.1 a) ist schematisch ein dekaedrisches Partikel zu sehen. Die fünf FCC-Tetraeder können nicht so angeordnet werden, dass sie ein Dekaeder füllen können. Um die Lücke von $7,35^\circ$ zu schließen, müssen diese Partikel sich sehr stark verzerren. Diese intrinsische Spannung wird mit zunehmender Partikelgröße immer größer. Ab einer gewissen Partikelgröße wird die Spannung, welche in ähnlicher Form auch in ikosaedrischen Partikeln auftritt, groß genug, sodass die dekaedrische bzw. ikosaedrische Symmetrie nicht mehr energetisch vorteilhaft ist. Ab welcher Größe dies der Fall ist, hängt stark von der exakten Form der Partikel ab. Beispielsweise die Facettierung eines Dekaeders nach Marks reduziert die Spannung in dem Partikel (siehe Abbildung 6.1 b)), sodass die MTP sehr groß werden können. In der Literatur^[158] wird von Gold-Partikeln mit dekaedrischer Symmetrie bis zu einem Durchmesser von 800 nm berichtet.

Aufgrund der inneren Spannung und der unterschiedlichen Symmetrie^[13] ist es für die Betrachtung der Wärmekapazität wichtig zwischen MTP und nicht stark verzwilligten Partikeln zu unterscheiden.

Obwohl die nanokalorimetrischen Sensoren elektronentransparente Fenster in dem Platinheizer aufweisen, sind dort aufgrund der Dicke (ca. 150 nm) der SiN_x-Membran keine hochauflösenden (high resolution, HR) TEM-Aufnahmen der Gold-Nanopartikel möglich. Daher werden zunächst Aufnahmen von gesputterten Partikeln auf einer 5 nm dünnen SiN_x-Membran gezeigt. Um den Kontakt der Nanopartikel mit der Membran zu untersuchen, wurde zusätzlich von dieser Probe eine FIB-Lamelle erstellt und ebenfalls mit dem TEM untersucht.

6.1.1. Probendeposition

Zur Strukturuntersuchung wurde für 3 s mit der Kaufman-Quelle bei Raumtemperatur eine Gold-Probe auf einem TEM-Fenster ohne Sputtermaske abgeschieden. Die Herstellungsparameter sind in Tabelle 6.1 aufgelistet. Die SiN_x-Membran dieses Fensters war 5 nm dick (Plano GmbH).

Tabelle 6.1.: Sputterparameter der Gold-Probe auf dem TEM-Fenster

Proben- Bez.	Hintergrunddruck [10^{-8} mbar]	Sputterdruck (Ar) [10^{-4} mbar]	Leistung [W]	Zeit [s]
TEM-Fenster (5 nm)	2	5,9	6	3

6.1.2. Hochauflösende TEM-Untersuchung an gesputterten Gold-Nanopartikeln

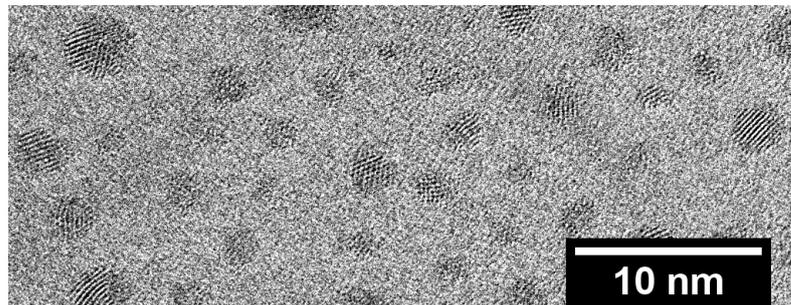


Abbildung 6.2.: Übersicht der gesputterten Au-Partikel.

In der TEM-Aufnahme 6.2 ist eine Übersicht der gesputterten Partikel zu sehen. Dabei lässt sich erkennen, dass die Partikel unterschiedliche Größen aufweisen. Der mittlere Partikelradius der sichtbaren Partikel beträgt $(1,1 \pm 0,4)$ nm. Während der TEM-Untersuchung konnte beobachtet werden, dass sich die Partikel bewegen. D.h. eine gezielte Ausrichtung der Partikel in eine bestimmte Zonenachse war mit dem Doppelkipphalter nicht möglich. Es wurden jedoch zufällig Partikel gefunden, welche eine geeignete Ausrichtung zu dem Elektronenstrahl aufwiesen, sodass eine Strukturanalyse möglich war.

In Abbildungen 6.3 a) - c) sind HR-TEM Aufnahmen dreier unterschiedlicher Partikel zu sehen. In den Abbildungen d) - f) befinden sich die mit dem Programm *ImageJ* erstellten Fast-Fourier-Transformationen (FFT) dieser Aufnahmen. Das erste dieser Partikel (FCC) hat einen Durchmesser von etwa $(3,4 \pm 0,2)$ nm. Die einzelnen Atomsäulen sind in dieser Aufnahme in dem Bereich des gesamten Partikels gut sichtbar. Die FFT dieser Abbildung ist in d) abgebildet. Durch den relativen Vergleich der Längen und der Winkel mit den erwarteten Reflexen für das Beugungsbild eines Materials mit FCC- (Face Centered Cubic) Symmetrie konnten die Maxima identifiziert werden (siehe Abbildung), wobei der Fehler etwa 2,5% beträgt. Die Richtung, in welcher der Partikel mit dem TEM durchstrahlt wurde, ist nahe einer $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse.

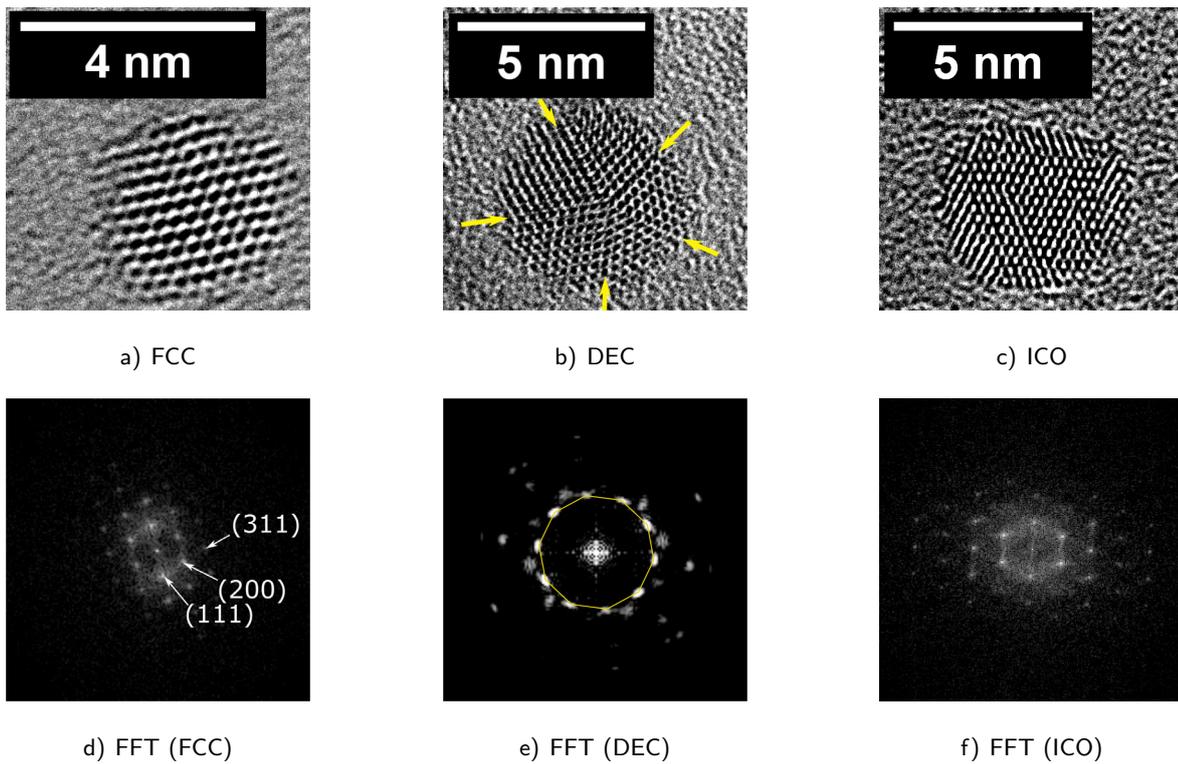


Abbildung 6.3.: Hochauflösende TEM-Aufnahmen der gesputterten Gold-Nanopartikel mit unterschiedlichen Symmetrien.

Es wurden auch Partikel mit der bei Nanopartikeln häufig anzutreffende fünfzählige Symmetrie gefunden. In Abbildung 6.3 b) ist ein solches Partikel mit einem Durchmesser von $(5,0 \pm 0,2)$ nm zu sehen. Das Partikel besteht auf fünf Segmenten, wobei die Lage der Grenzflächen markiert wurde. Die FFT (Abbildung 6.3 e)) dieser Aufnahme zeigt zehn Maxima, welche auf einem gleichseitigen Zehneck liegen.

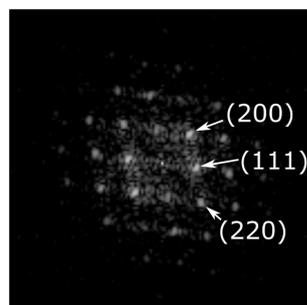
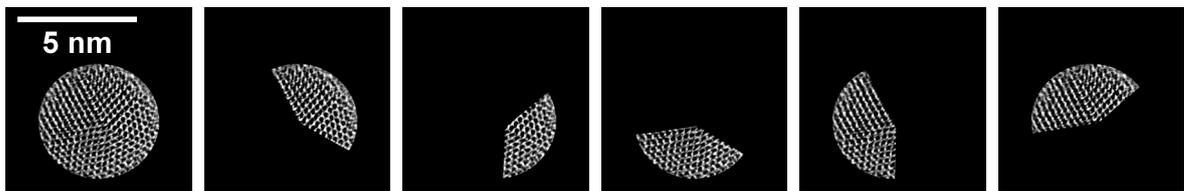


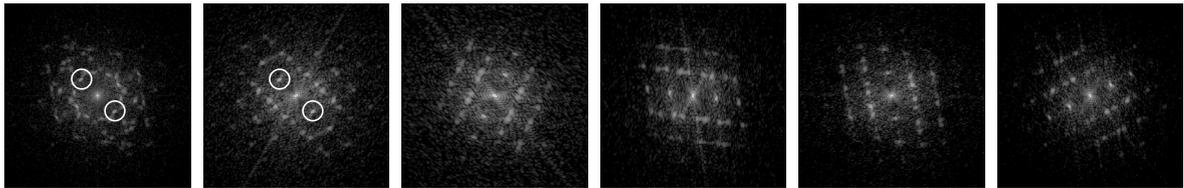
Abbildung 6.4.: FFT eines Segmentes (DEC). $\langle 110 \rangle$ -Zonenachse.

Die einzelnen Segmente des DEC-Partikels weisen FCC-Symmetrie auf, was anhand der FFT eines

Segments (unten links) durch Zuordnung der Maxima bestätigt werden konnte.



a) Maskierung des Partikels.



b) FFT der maskierten Partikel.

Abbildung 6.5.: Untersuchung der zehn Maxima in der FFT des dekaedrischen Partikels (DEC).

In Abbildung 6.5 a) wurde der DEC-Partikel bis auf jeweils zwei der Segmente maskiert. Die FFT der verbleibenden Struktur ist in Abbildung 6.5 b) zu sehen. Dabei ergibt sich in der FFT die für Zwillingskorngrenzen typische Überlagerung der Maxima (hier: (111)-Maxima) entlang einer Linie (*twin spots*). Die überlagerten Maxima für die erste Maskierung ist mit Hilfe von weißen Kreisen in der FFT markiert. Diese Maxima finden sich auch in der FFT des gesamten Partikels wieder und bilden zwei Maxima des Zehnecks, vgl. Abbildung 6.3 e). Die übrigen Ecken des Zehnecks können analog durch die FFTs der anderen verzwilligten Körner des Partikels verstanden werden. Der Partikel besteht also aus fünf Segmenten mit FCC-Symmetrie, welche durch 111-Zwillingsgrenzen voneinander getrennt sind. Es handelt sich somit um die bekannte dekaedrische Symmetrie der Partikel.

In Abbildung 6.3 c) befindet sich die Aufnahme eines $(4,9 \pm 0,3)$ nm großen Gold-Partikels, dessen Maxima in der FFT weder den Beugungsreflexen eines FCC-Materials noch dem Beugungsbild eines Partikels mit dekaedrischer Symmetrie zugeordnet werden konnten.

In einer Arbeit von Yang et al.^[161] wurde für die Hauptsymmetrieachsen von ikosaedrischen Partikeln das Beugungsbild bestimmt. In Abbildung 6.6 a) wurden in der FFT des Partikels (ICO) die gefunden Maxima markiert. Dieses Muster wurde in 6.6 b) über das von Yang bestimmte Beugungsbild gelegt. Die Kreuze „x“ markieren dabei *twin spots*, wie sie auch oben für den dekaedrischen Partikel gefunden wurden (vgl. Abbildung 6.5). Vergleicht man die in der FFT

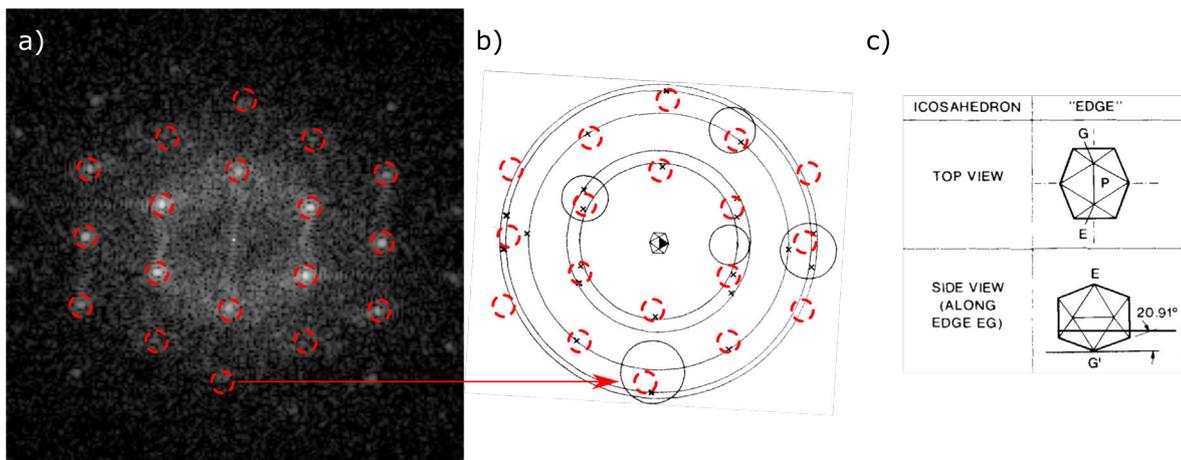


Abbildung 6.6.: Vergleich der Maxima aus der FFT der HR-TEM-Aufnahme mit den berechneten Maxima eines ikosaedrischen Partikels. a) FFT des ICO-Partikels und b) berechnetes Beugungsbild (Kreuze „x“ markieren die Maxima) für eine Hauptsymmetrierichtung eines ikosaedrischen Partikels (nach Yang et al.^[161]). c) Lage des ikos. Partikels (nach Yang et al.^[161]).

gefundenen Maxima mit den von Yang bestimmten Maxima, so ist eine gute Übereinstimmung gegeben. Allen gemessenen Maxima kann ein berechnetes Maxima zugewiesen werden. Das berechnete Muster hat jedoch an einigen Stellen zwei oder drei Maxima, welche dicht beieinander liegen. Diese können wahrscheinlich nicht in der FFT unterschieden werden, da die Auflösung dafür nicht ausreichend ist. Das Beugungsbild in Abbildung 6.6 b) wurde dabei für ein Partikel bestimmt, welches auf einer Kante liegt, siehe Abbildung 6.6 c). Der Elektronenstrahl trifft dabei senkrecht von oben („top view“) auf den Partikel. Eine Verifizierung dieser Lage anhand des Realraum-Bildes (Abb. 6.3 c)) ist ohne Verkippung der Probe nicht möglich.

Anzumerken ist, dass die Partikel mit FCC-Symmetrie im Vergleich zu den anderen beiden Partikeltypen eher selten anzutreffen waren. Eine genaue Statistik ist nicht möglich, da zum einen nicht alle Partikel eine geeignete Orientierung zum Elektronenstrahl aufwiesen und andererseits auch nur Partikel ab einer gewissen Größe analysierbar waren. Außerdem ist hinzuzufügen, dass eine nicht beobachtete Zwillingsgrenze im TEM nicht direkt darauf hindeutet, dass das auch Partikel keinen Zwilling aufweist. Bei ungeeigneter Zonenachse kann die Zwillingsgrenze übersehen werden. Daher ist nicht völlig auszuschließen, dass das FCC-Partikel (Abb. 6.3 a)) eventuell doch auch mehrfach verzwillingt (MTP) ist.

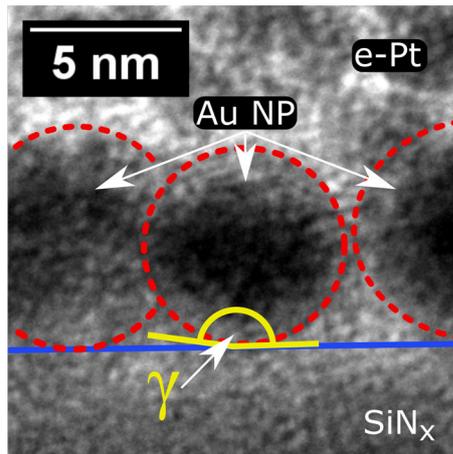


Abbildung 6.7.: TEM-Aufnahme an einer mit dem FIB erstellten Lamelle. Untersuchung des Kontaktwinkels γ zwischen Au und SiN_x.

6.1.3. Kontaktwinkel von Gold-Nanopartikeln mit Silicium Nitrid

In Abbildung 6.7 ist eine TEM-Aufnahme einer FIB-Lamelle zu sehen, welche aus der Probe für die hochauflösenden TEM-Untersuchungen geschnitten wurde (siehe Tabelle 6.1). Mit Hilfe der rot-gestrichelten Kreise bzw. Ellipsen sind die Gold-Nanopartikel markiert. Im unteren Bereich ist die amorphe Siliciumnitrid-Schicht zu sehen. Die Partikel selbst sind umgeben von Platin, welches während der Lamellenpräparation im FIB abgeschieden wurde. Die Partikel überlagern sich in dieser Abbildung leicht, dennoch sind sie klar unterscheidbar. Insbesondere der Rand der Partikel ist nicht sehr gut zu erkennen. Jedoch scheinen die Partikel eine kugelförmige Struktur aufzuweisen. Dieses Ergebnis wird später unter anderem dazu verwendet, um das Volumen und die Oberfläche der Gold-Partikel abzuschätzen.

6.2. Gold-Nanopartikel auf dem nanokalorimetrischen Sensor

Für die Untersuchung an den Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe wurde auf einem Sensor wiederholt Material mittels Ionenstrahlputtern aufgebracht und anschließend nanokalorimetrisch vermessen. Schematisch lässt sich das experimentelle Vorgehen wie folgt beschreiben:

0. Referenz-Messung ($T_{\text{amb}}=10\text{ K}$)
 - (a) Einkühlen des Sensors in der Kryo-Kammer
 - (b) „Desorptionsheizen“ ($T_{\text{max}} = 450\text{ K}$)
 - (c) Nanokalorimetrische Messung (1000 Pulse, $T_{\text{max}} = 300\text{ K}$)
1. Probendeposition ($T_{\text{amb}}=300\text{ K}$)
 - (a) Einbringen des Sensors in die Sputterkammer
 - (b) Reinigung des Sputtertargets durch Ionenbeschuss für 5 min
 - (c) Probendeposition auf dem Sensor
2. Messung ($T_{\text{amb}}=10\text{ K}$)
 - (a) Einkühlen des Sensors in der Kryo-Kammer
 - (b) „Desorptionsheizen“ ($T_{\text{max}} = 450\text{ K}$)
 - (c) Anpassen der Heizrate
 - (d) Nanokalorimetrische Messung (1000 Pulse, $T_{\text{max}} = 300\text{ K}$)
3. TEM-Aufnahmen im Philips CM30
4. Wiederholung ab Schritt 1

Für die nanokalorimetrischen Untersuchungen wurde zunächst der leere Sensor in der Kryo-Kammer kontaktiert und auf eine Hintergrundtemperatur von 10 K gekühlt. Bevor die eigentliche Messung durchgeführt werden konnte, musste ein „Desorptionsschritt“ durchgeführt werden, um Wasserablagerungen auf dem Sensor zu entfernen, siehe Anhang A.3. Dazu wurde der Sensor mittels drei kurzen Strompulsen auf etwa 450 K erhitzt. Anschließend wurde eine Referenzmessung mit dem leeren Sensor durchgeführt. Dabei wurde der Sensor innerhalb von 16 ms auf 300 K erhitzt, was einer durchschnittlichen Heizrate von etwa 18000 K/s entspricht. Insgesamt besteht die Messung aus 1000

Tabelle 6.2.: Sputterparameter der Gold-Probe (Probengeometrie 2). Die Probenbezeichnung entspricht der kumulativen Sputterzeit.

Proben- Bez.	Geom.	Hintergrunddruck [10^{-8} mbar]	Sputterdruck (Ar) [10^{-4} mbar]	Leistung [W]	Zeit [s]
10 s	2	3,7	1,5	6	10
20 s	2	2,2	1,3	6	10
30 s	2	2,0	1,2	6	10
40 s	2	3,3	1,3	6	10
50 s	2	2,0	1,1	6	10
60 s	2	2,4	1,2	6	10
120 s	2	2,2	1,5	6	60
180 s	2	1,8	1,2	6	60
360 s	2	1,8	1,2	6	180

einzelnen Pulsen, welche mit dem Ziel der Rauschunterdrückung gemittelt wurden. Anschließend wurde der Sensor aus der Kammer entnommen und in der Sputter-Kammer mit Gold beschichtet. Dabei wurde die Probengeometrie 2 gewählt, vgl. Abbildung 5.16. In Tabelle 6.2 sind die Parameter aufgelistet, bei welchen die Beschichtungen durchgeführt wurden. Die Probenbezeichnung entspricht dabei der kumulierten Sputterzeit. Anschließend folgte in der Kryo-Kammer eine Messung des Sensors mit Probe. Dabei wurde wieder vor jeder Messung der Desorptionsschritt ausgeführt. Danach wurde der Heizstrom durch den Sensor so angepasst, dass der Temperaturverlauf der Messung exakt mit dem Temperaturverlauf aus der Referenzmessung übereinstimmt. Die maximale Abweichung war stets kleiner als 0,1 K. Dann wurden wie bei der Referenzmessung 1000 Messpulse auf den Sensor aufgebracht und ebenfalls gemittelt. Nach jeder kalorimetrischen Untersuchung wurde der Sensor in das TEM (CM30) eingebracht und ein Beugungsbild der Probe sowie die Probe bei verschiedenen Vergrößerungen mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV abgebildet. Nach diesem Schritt wiederholt sich die Prozedur und weiteres Material wird auf dem Sensor abgeschieden.

Am Ende der letzten Messung wurde ein Übersichtsbild des Sensors mit dem REM angefertigt um die Lage und Form der Probe auf dem Sensor zu dokumentieren.

6.2.1. Nanokalorimetrische Messungen

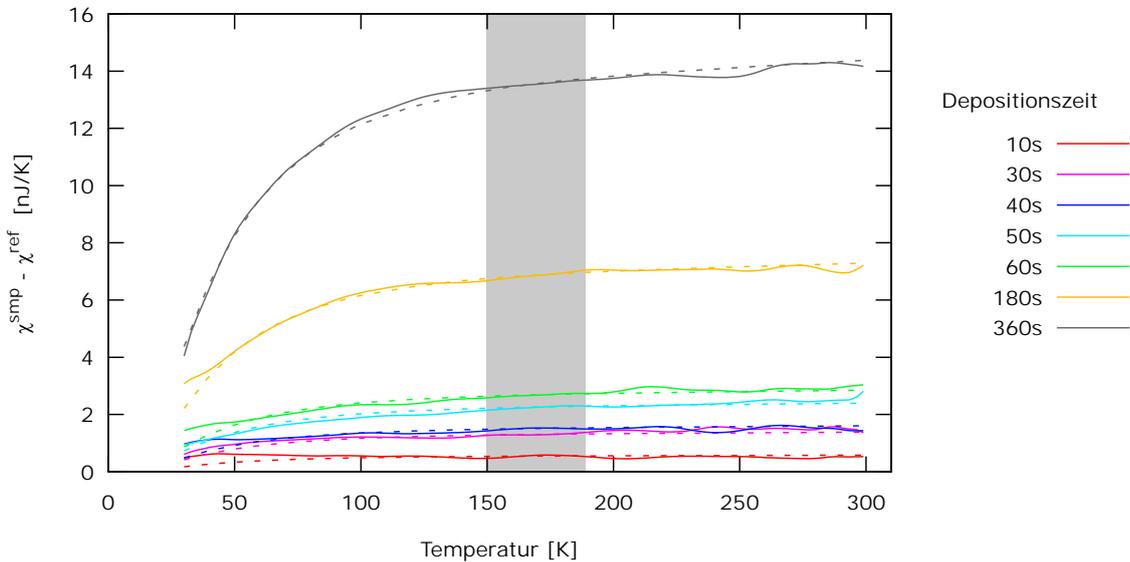


Abbildung 6.8.: Die gemessenen effektiven Wärmekapazitäten der Gold-Probe $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ nach unterschiedlichen Depositionszeiten bei einer durchschnittlichen Heizrate von 18000 K/s (durchgezogene Linien). Zusätzlich ist die in dem Intervall von 150 K–190 K mit der Masse m_i angepasste Bulk-Wärmekapazität aus der Literatur^[124, 125] für die Messungen zu sehen (gestrichelte Linien).

Die Kurven in Abbildung 6.8 zeigen die gemessenen effektiven Wärmekapazitäten für die Probe nach unterschiedlichen Depositionszeiten. Die Messungen sind dabei Mittelwerte aus 1000 einzelnen Heizpulsen. Zusätzlich wurde noch ein digitaler Tiefpassfilter mit einem Durchlass unter 50000 Hz zur Glättung angewendet.

Da die exakte Masse der Probe nicht bekannt ist, wurden die Literaturwerte an die Messung angepasst. Nach Saucedo et al.^[64] ist etwa ab der Debye-Temperatur (150 K)^[64] für die Nanopartikel keine Abweichung zu der Bulk-Wärmekapazität zu erwarten. Daher wurden die Literaturdaten^[124, 125] c_{Au} linear mit der Masse m_i skaliert, sodass sie in einem Intervall von 150 K bis 190 K an die gemessenen Kurven passen, siehe Abbildung 6.8 (gestrichelte Linien). Dabei stimmt die gemessene Wärmekapazität der schwersten Probe (360 s) in dem gesamten Temperaturbereich gut mit den skalierten Bulk-Daten überein. Die Abweichungen der beiden Kurven beträgt maximal 0,3 nJ/K, ist aber meist deutlich kleiner. Ab etwa 150 K verlaufen auch die Kurven der übrigen Messungen wie die Bulk-Wärmekapazität. Für niedrigere Temperaturen liegen die gemessene Kurve teilweise deutlich oberhalb der Bulk-Wärmekapazität.

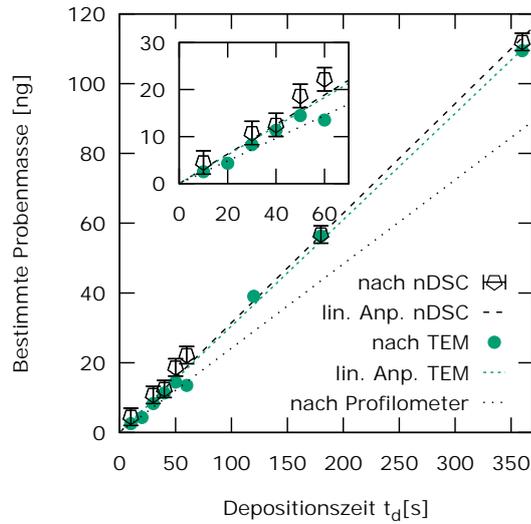


Abbildung 6.9.: Die Probenmasse bestimmt nach unterschiedlichen Methoden. nDSC: Bestimmung der Probenmasse aus den kalorimetrischen Messungen; TEM: Bestimmung der Masse aus den TEM Aufnahmen und Profilometer: Erwartete Probenmasse aus den Profilometermessungen. Der Einschub stellt eine Vergrößerung des Graphen bei niedrigen Depositionszeiten dar.

In Abbildung 6.9 sind die Massen m_i aus dieser Anpassung gegen die Depositionszeit t_d aufgetragen. Die angepasste Ursprungsgerade mit der Funktion

$$m^{\text{nDSC}}(t_d) = (0,314 \pm 0,005) \frac{\text{ng}}{\text{s}} \cdot t_d \quad (6.1)$$

ist ebenfalls eingezeichnet. Im Rahmen des Fehlers liegen alle bestimmten Massen auf dieser Geraden.

6.2.2. Die gemessene Wärmekapazität im Vergleich zu der Bulk-Wärmekapazität

In Abbildung 6.10 sind für alle gemessenen Wärmekapazitäten $\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}$ die relativen Abweichungen

$$\text{relative Abweichung} = \frac{\chi^{\text{smp}} - \chi^{\text{ref}}}{m \cdot c_{\text{Au}}} - 1 \quad (6.2)$$

zu den skalierten Bulk-Wärmekapazitäten c_{Au} dargestellt. Oberhalb der Debye-Temperatur stimmen im Rahmen des Rauschlevels alle Messungen sehr gut mit der Wärmekapazität für das Bulk-Material aus der Literatur überein. Unterhalb dieser Temperatur sind große Abweichungen zu sehen. Diese nehmen für zunehmende Depositionszeiten ab. Bei 30 K wurde so bei der „10 s“-Messung eine

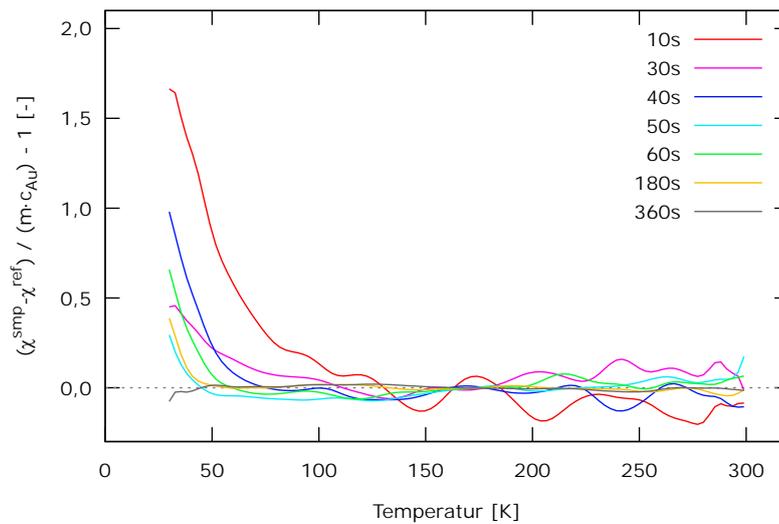


Abbildung 6.10.: Die relative Abweichung der gemessenen Wärmekapazität von den skalierten Bulk-Literaturwerten nach unterschiedlichen Depositionszeiten.

maximale Abweichung von 170% bestimmt. Diese Messung nähert sich auch am langsamsten an die x-Achse an. Für längere Depositionszeiten nähern sich die Kurven immer schneller an die skalierte Bulk-Wärmekapazität an.

6.2.3. REM-Untersuchungen

Die REM-Übersichtsaufnahme der Probe im Anschluss an die kalorimetrischen Messungen ist in Abbildung 6.11 gezeigt. Deutlich ist zu erkennen, dass die Probe nicht exakt in der Mitte des Platinstreifens deponiert wurde. Zwischen den beiden durchgezogenen roten Linien ist ein Bereich zu sehen, welcher in der Aufnahme besonders hell erscheint. Außerhalb dieses Bereiches kann man noch weitere Kontraste erkennen, welche durch das Probenmaterial verursacht werden. Die äußeren Konturen sind mit Hilfe der gestrichelten roten Linien markiert und kennzeichnen so die „maximale Ausdehnung“ der Probe. Festzuhalten ist, dass kein Probenmaterial auf der Membran neben dem Platinstreifen deponiert wurde.

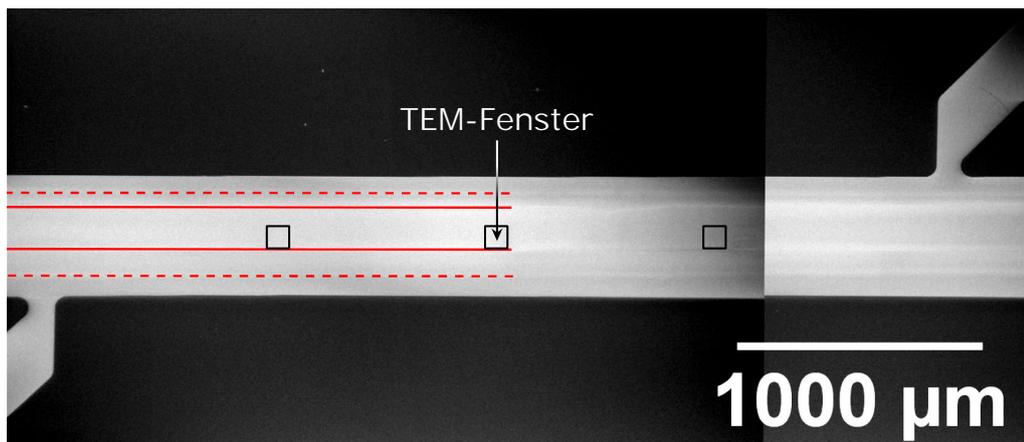
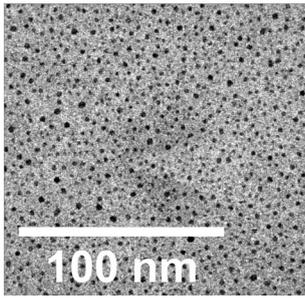


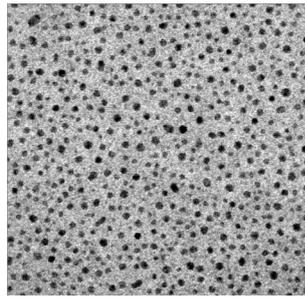
Abbildung 6.11.: Eine REM-Aufnahme (zusammengefügt) der gesamten Probe nach dem letzten Depositionsschritt. Im linken Bildbereich sind die Abmessungen der Probe durch die roten Linien angedeutet. Der „zentrale Bereich“ ist durch die durchgezogenen Linien begrenzt, die „maximale Ausdehnung“ der Probe wird durch die gestrichelten Linien markiert. Zusätzlich ist die Lage der TEM-Fenster markiert.

6.2.4. TEM-Untersuchungen

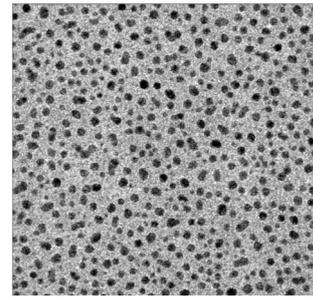
In Abbildung 6.12 sind TEM-Aufnahmen der Probe zu sehen. Der etwa gleichfarbig graue Hintergrund ist dabei das SiN_x und davon abgehoben im Vordergrund befindet sich die dunkler erscheinenden Gold-Partikel. Nach jedem Depositionsschritt ist jeweils ein Bild gezeigt. Die anfänglich von oben gesehen kreisförmigen Partikel werden immer größer. Bereits nach 20 s Depositionszeit vereinen sich die Partikel teilweise auch mit benachbarten Partikeln, wodurch eher längliche Strukturen entstehen. Bis zu einer Depositionszeit von 60 s kann die Struktur noch als isolierte, annähernd sphärische Partikel beschrieben werden. Danach vernetzen sich die Partikel und immer größere Strukturen entstehen. Schließlich scheinen nur noch einzelne Bereiche des SiN_x zwischen der Probe durch. Die mittleren Partikelradien nach den einzelnen Depositionsschritten sind in der Bildunterschrift zu finden. Bei der Mittlung wurden die Radien mit dem Volumen der Partikel gewichtet ($\bar{r} = (\sum r_i \cdot r_i^3) / \sum r_i^3$). Diese Gewichtung wurde durchgeführt, da große Partikel aufgrund ihres höheren Volumens bzw. Masse einen größeren Einfluss auf die Wärmekapazität haben als kleine Partikel. Für Depositionszeiten ab 120 s sind die anstelle der Partikelradien r die Radien r^* der Körner in der Gold-Probe angegeben. Dabei wurde näherungsweise angenommen, dass die Körner sphärisch sind. Der Bedeckungsgrad β ist in der Bildunterschrift ebenfalls aufgeführt. Dieser Parameter beschreibt, welcher Anteil der Sensoroberfläche durch die Probe bedeckt ist.



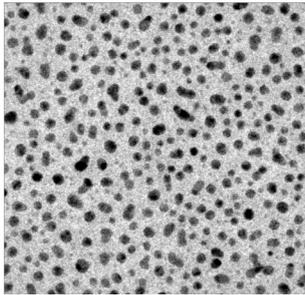
a) 10s, $\bar{r} = (1,6 \pm 0,6)$ nm,
 $\beta = 14,3\%$



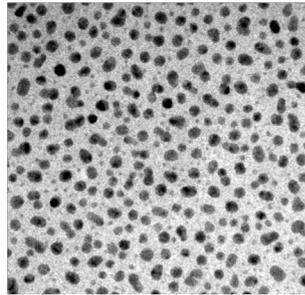
b) 20s, $\bar{r} = (1,7 \pm 0,5)$ nm,
 $\beta = 18,4\%$



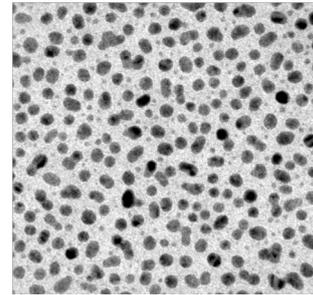
c) 30s, $\bar{r} = (2,2 \pm 0,6)$ nm,
 $\beta = 21,2\%$



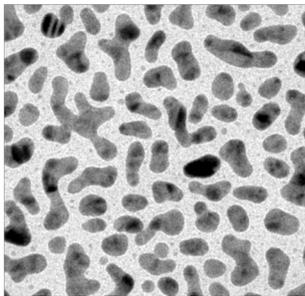
d) 40s, $\bar{r} = (2,6 \pm 0,8)$ nm,
 $\beta = 32,1\%$



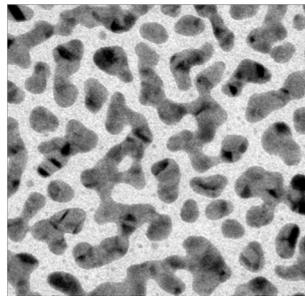
e) 50s, $\bar{r} = (2,7 \pm 1,1)$ nm,
 $\beta = 33,7\%$



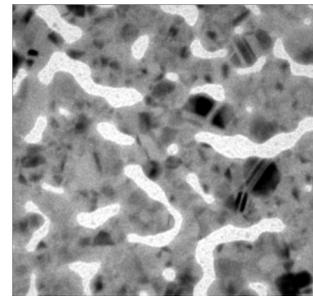
f) 60s, $\bar{r} = (3,3 \pm 1,7)$ nm,
 $\beta = 31,2\%$



g) 120s, $\bar{r} = (8,2 \pm 4,3)$ nm,
 $\bar{r}^* = (4,0 \pm 1,0)$ nm,
 $\beta = 45,3\%$



h) 180s, $\bar{r}^* = (5,8 \pm 1,4)$ nm,
 $\beta = 52,1\%$



i) 360s, $\bar{r}^* = (8,8 \pm 2,4)$ nm,
 $\beta = 78,8\%$

Abbildung 6.12.: TEM Hellfeld-Aufnahmen der Gold-Probe nach unterschiedlichen Depositionszeiten. In der Bildunterschrift findet sich die Depositionszeit sowie der mittlere Partikelradius r . Für die drei letzten Bilder ist der mittlere Radius r^* der Körner angegeben. β beschreibt die den Anteil der Bildfläche, welche durch die Probe bedeckt ist. Die Skala aus a) gilt für alle Abbildungen.

Mit dem Programm ImageJ wurden die TEM-Bilder („10s“-“120s“ in Abb. 6.12) analysiert. Dabei wurden die Partikel von Hand ausgewählt und deren Flächen A vermessen. Es wurden kreisrunde

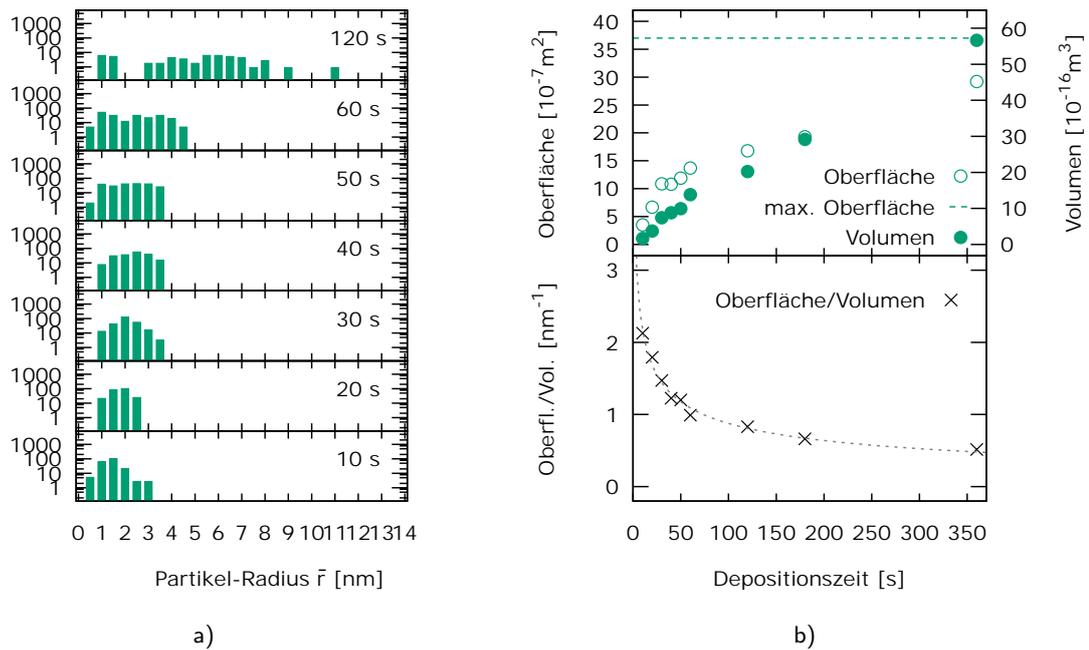


Abbildung 6.13.: a) Verteilung der Partikelradien nach verschiedenen Depositionszeiten. b) Oben: Aus den TEM-Aufnahmen bestimmte Oberflächen und Volumen der gesamten Probe. Außerdem ist die maximale Oberfläche der Probe angegeben, welche hier als die doppelte Fläche des Addendums angenommen wurde (Proben Ober- und Unterseite). Unten: Das Verhältnis aus Oberfläche und Volumen. Zusätzlich wurde zur Veranschaulichung des Trends der Graph einer exponentiell abfallenden Funktion aufgetragen.

Partikel angenommen, sodass der Radius r der Partikel mit $r = \sqrt{A/\pi}$ bestimmt werden konnte. Zur Veranschaulichung der Größenentwicklung der Gold-Partikel ist der Partikelradius gegen die die Häufigkeit in Abbildung 6.13 aufgetragen. Dabei wurde die Verteilung in dem beobachteten Bildausschnitt in Abbildung 6.12 auf die gesamte Probe extrapoliert. Mit längerer Depositionszeit werden die Partikel immer größer. Auffallend ist der Unterschied in der Partikelverteilung nach 60 s und 120 s Depositionszeit, der mit der starken Vernetzung der Partikel (Abb. 6.12 g)) einhergeht. Außerdem befinden sich stets kleine Partikel mit einem Radius von etwa 1,0 nm auf dem Sensor, die zwischen den größeren Partikeln liegen.

In Abbildung 6.13 b) sind die aus den TEM-Bildern bestimmten totalen Oberflächen und Volumen der Probe abgebildet. Für die Partikel nach 10 s-60 s wurde angenommen, dass es sich um sphärische Partikel handelt, was nach Abschnitt 6.1.3 gerechtfertigt scheint, sodass das Volumen mit $V = 4/3\pi r^3$ bzw. die Oberfläche mit $A = 4\pi r^2$ bestimmt wurde. Für die Probe ab einer Depositionszeit von 120 s wurde als erste Näherung angenommen, dass die Fläche parallel zum Elektronenstrahl zu

vernachlässigen ist. Somit folgt, dass die Oberfläche A der Probe gerade der doppelten sichtbaren Fläche auf den TEM-Bildern entspricht, wobei die Kontaktfläche zwischen Probe und Membran wird hier auch als Probenoberfläche gezählt wird. Die Bedeckung β der Sensoroberfläche durch die Probe ist in der Bildunterschrift in Abbildung 6.12 aufgeführt. Die Dicke dieser Proben wurde zu etwa der halben Korngröße $D/2$ angenommen. Nach den experimentellen Daten z.B. von Xin et al.^[162] an sehr dünnen gesputterten Gold-Filmen scheint dieser Zusammenhang näherungsweise zuzutreffen. Das Volumen der Proben wurde dann mittels $V = A \cdot D/2$ bestimmt. Dieses Volumen aufgetragen gegen die Depositionszeit (Abb. 6.13 b)) orientiert sich dabei in etwa an einer Ursprungsgeraden. Die Probenoberfläche nimmt zunächst stark mit der Depositionszeit zu. Anschließend flacht der Verlauf der Daten etwas ab und die Oberfläche nähert sich etwas langsamer der maximalen Probenoberfläche, welche als doppelte Fläche des Addendums (s. Abbildung 5.16) angenommen wurde. Aufgrund des Wechsels der Probengeometrie von Kugeln hin zum Film und der Berechnung der Oberfläche auf zwei Arten sind die hier gewonnen Werte für die Oberfläche mit einer großen Unsicherheit versehen, welche sich schwer abschätzen lässt. Ebenfalls ist in Abbildung 6.13 b) das Verhältnis von Oberfläche-zu-Volumen dargestellt. Zur Verdeutlichung des schnell abfallenden Trends in dieser Kurve wurde eine exponentielle Funktion der Zeit angepasst und ebenfalls eingezeichnet. Es muss betont werden, dass die bestimmte Partikelverteilung vermutlich nicht exakt ist. Die REM-Übersichtsaufnahme in Abbildung 6.11 zeigt deutlich, dass das Probenmaterial nicht immer auf derselben Stelle des Sensors abgeschieden wurde. Daher ist weniger Material in den Randbereichen (zwischen der durchgezogenen und der gestrichelten Linie) als in der Mitte des Sensors abgeschieden worden, wo die TEM-Aufnahmen entstanden sind. Es wird demnach erwartet, dass in dem Rand-Bereich kleinere Partikel als in dem zentralen Bereich der Probe vorzufinden sind. Diese Partikel haben keinen Einfluss auf Bestimmung der Masse anhand der TEM-Bilder, da bei allen Sputterschritten Material in der Mitte des Sensors deponiert wurde. Allerdings hängt die Oberfläche der Probe empfindlich von der Größenverteilung der Partikel ab. Gerade kleine Partikel führen zu einer überproportionalen Erhöhung der Oberfläche. Daher wurde die Oberfläche hier vermutlich leicht unterschätzt.

Zusätzlich wurden mit den aus den TEM-Bildern gewonnen Volumen-Werten und mit der Dichte von Bulk-Gold^[116] die Masse der Probe berechnet und in Abbildung 6.9 aufgetragen. Diese Werte liegen wie die Daten aus der kalorimetrischen Messung ebenfalls gut auf einer Geraden, wenn auch die im TEM bestimmten Werte systematisch etwas kleiner sind. Dies spiegelt sich auch in der

Gleichung für die Gerade durch diese Punkte wieder.

$$m^{\text{TEM}}(t_d) = (0,305 \pm 0,005) \frac{\text{ng}}{\text{s}} \cdot t_d \quad (6.3)$$

Dabei überschneiden sich die Fehlerintervalle der Geraden nach Gleichungen 6.1 und 6.3. Zusätzlich ist in Abbildung 6.9 auch die erwartete Masse nach einer Sputterratenmessung mit dem Profilometer (siehe Anhang A.2) zu sehen, welche jedoch eine deutliche Abweichung von den anderen beiden Kurven zeigt. Dies ist nicht unerwartet, da die Bestimmung von Schichtdicken im Nanometerbereich mit dieser Methode aufgrund ungenügender Kalibrierung meist nicht sehr exakt ist.

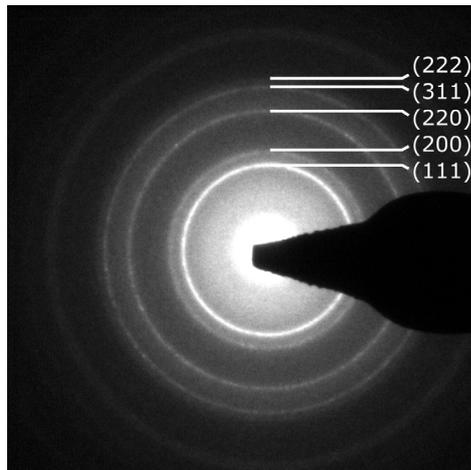


Abbildung 6.14.: Beugungsbild (Kamerallänge 420 nm) der Probe nach 360 s Deposition.

Das Beugungsbild der Probe nach 360 s Depositionszeit ist in Abbildung 6.14 zu sehen. Es konnten alle Beugungsringe einem FCC-typischen Beugungsbild zugeordnet werden. Außerdem wurde eine Gitterkonstante von (409 ± 2) pm bestimmt, welche 0,4% von der Gitterkonstante von Gold^[116] (407,82 pm) abweicht. Für deutlich kürze Depositionszeiten war die Indizierung der Beugungsbilder nicht möglich, da die Beugungsringe auf dem amorphen Untergrund (durch die dicke SiN_x-Membran) nicht klar zu erkennen waren.

6.3. Diskussion der Messungen an Gold-Nanopartikeln

Zunächst wird die Symmetrie der Gold-Partikel anhand der HR-TEM-Aufnahmen diskutiert. Danach sollen die mit dem Nanokalorimeter gemessenen Effekte auf eventuelle Größenabhängigkeiten untersucht und mit Simulationen und Experimenten aus der Literatur verglichen werden.

6.3.1. Symmetrie der Gold-Nanopartikel auf Siliciumnitrid

Die in Abschnitt 6.1 mit dem TEM untersuchten Gold-Nanopartikel zeigen deutlich unterschiedliche Symmetrien. Anhand der FFT konnte die Existenz von Gold-Partikeln mit dekaedrischer ikosaedrischer und möglicherweise auch einfacher kubisch flächenzentrierter Symmetrie ohne starke Zwillingsbildung nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 6.3). Wie bereits bei den Ergebnissen angemerkt, kann das Partikel mit FCC-Symmetrie (Abb. 6.3 a)) auch eine dekaedrische bzw. ikosaedrische Symmetrie haben, denn Zwillingsgrenzen können nicht aus allen Orientierungen mit dem TEM beobachtet werden. Anhand von *ab-initio* Berechnung wurde z.B. Barnard et al.^[13] bereits gezeigt, dass Partikeln mit diesen unterschiedlichen Symmetrien auftreten können. Außerdem wird von Barnard et al. eine Größenabhängigkeit der Partikelsymmetrie erwartet, siehe Abbildung 2.8.

Die in dieser Arbeit untersuchten Partikel wurden bei Raumtemperatur abgeschieden. Nach Barnard werden für Partikel kleiner als 5 nm eine ikosaedrische Symmetrie, für Partikel mit einer Größe zwischen 5 nm und 15 nm dekaedrische Partikel und für noch größere noch größere Partikel wird die FCC-Symmetrie (nicht stark verzwillingt) erwartet. Barnard zeigte außerdem experimentell, dass die thermisch induzierte Umwandlung (bei ca. 750 K) von ikosaedrischer zu dekaedrischer bzw. dekaedrischer zu fcc-Symmetrie nicht reversibel ist. Diese Temperatur wird in dem Experiment aus dieser Arbeit aber nicht erreicht, sodass eine solche Umwandlung keinen Einfluss auf die Untersuchungen hat. Bemerkenswert ist, dass die Partikel aus dieser Arbeit in Abbildung 6.3 alle ungefähr gleich groß sind und alle drei von Barnard bedachten Symmetrien aufweisen. Das Auftreten mehrerer Symmetrien bei vergleichbarer Partikelgröße kann damit zusammenhängen, dass es sich bei den gesputterten Partikeln nicht um freie, isolierte Partikel wie in der Berechnung von Barnard handelt. Stattdessen sind die Partikel im Kontakt mit der amorphen SiN_x-Membran, wodurch sich die für die *ab-initio*-Berechnung wichtige Energiebilanz verschiebt. Außerdem gilt allgemein für diese Art von Berechnungen, dass die Ergebnisse empfindlich von den verwendeten Parametern abhängen, sodass eine gewisse Unsicherheit nicht ausgeschlossen werden kann.

Den Ringen in dem Beugungsbild (Abbildung 6.14) der Probe mit der längsten Depositionszeit konnten die Indizes eines Materials mit FCC-Symmetrie zugeordnet werden. Auch die daraus bestimmte Gitterkonstante lag mit einer Abweichung von lediglich 0,4% sehr nahe bei dem erwarteten Wert für Gold. Ikosaedrische und dekaedrische Partikel bestehen aus Tetraedern mit FCC-Symmetrie^[161]. Daher kann anhand eines Beugungsbildes mit Beugungsringen, also aus der Überlagerung von den Reflexen von vielen unterschiedlich orientierten Partikeln, nicht unterschieden werden, ob die Probe aus ikosaedrischen, dekaedrischen oder kubisch-flächenzentrierten Partikeln bzw. Körnern besteht. Allerdings sind aus der Literatur keine Beobachtungen bekannt, bei welcher von einem Film bestehend aus ikosaedrischen oder dekaedrischen Körnern berichtet wird. Daher wird hier davon ausgegangen, dass zunächst ikosaedrischen, dekaedrischen und möglicherweise FCC Partikel vorliegen, jedoch bei längeren Depositionszeiten der Gold-Film FCC-Symmetrie aufweist. Aufgrund der guten Übereinstimmung der Gitterkonstante aus der Literatur und der anhand des Beugungsbildes bestimmten Gitterkonstante (0,4% Abweichung), wird die Verspannung der Probe nach 360 s Depositionszeit dem als sehr gering eingeschätzt.

Das Auftreten dekaedrischer und ikosaedrischer Partikel bei gesputterten Proben ist nicht unbedingt zu erwarten, da solche Partikel für gewöhnlich durch Reduktion von HAuCl_3 (in einem Lösungsmittel) gewonnen werden^[13]. Dies verhindert, dass den Gold-Partikeln eine Struktur z.B. durch das Substrat aufgezwungen wird. Anscheinend erlaubt aber das amorphe SiN_x aber eine relativ freie Anordnung der Gold-Atome.

6.3.2. Vergleich der gemessenen Wärmekapazität mit Bulk-Literaturdaten

Der Einfluss von systematischen Fehlern auf die nanokalorimetrischen Messungen wurde in Kapitel 5 ausführlich untersucht. Insbesondere der Vergleich der DC-Methode bei tiefen Temperaturen für unterschiedliche Heizraten in Abschnitt 5.1.3 lässt den Schluss zu, dass bei tiefen Temperaturen nahezu exakte kalorimetrische Messungen möglich sind. Nach den Simulationen für Abbildung 5.19 wird hier eine maximale Abweichung von etwa 5% erwartet. Diese ist aber verglichen mit den gemessenen Abweichungen sehr klein und wird daher im Folgenden vernachlässigt.

Oberhalb der Debye-Temperatur ist die aus der Wärmekapazität bestimmte Probenmasse proportional zu der Depositionszeit. Dieses Verhalten konnte durch die Auswertung der TEM-Bilder bestätigt werden, siehe Abbildung 6.9. Die Wärmekapazität der Partikel für den Temperaturbereich zwischen der Debye-Temperatur (150 K) und 300 K ist demnach nicht von der Partikelgröße abhängig, was sich mit den Berechnungen von Saucedo et al.^[64] deckt, vgl. Abschnitt 2.2.

Unterhalb der Debye-Temperatur ist eine drastische Erhöhung der Wärmekapazität gegenüber den Bulk-Werten beobachtet worden. Diese Abweichung verschwindet für zunehmender Depositionszeit bzw. Partikelgröße, siehe Abbildung 6.10. Die maximale Abweichung ist für niedrigere Temperaturen als 30 K möglicherweise noch größer, konnte aber im Temperaturfenster des Experiments nicht ermittelt werden.

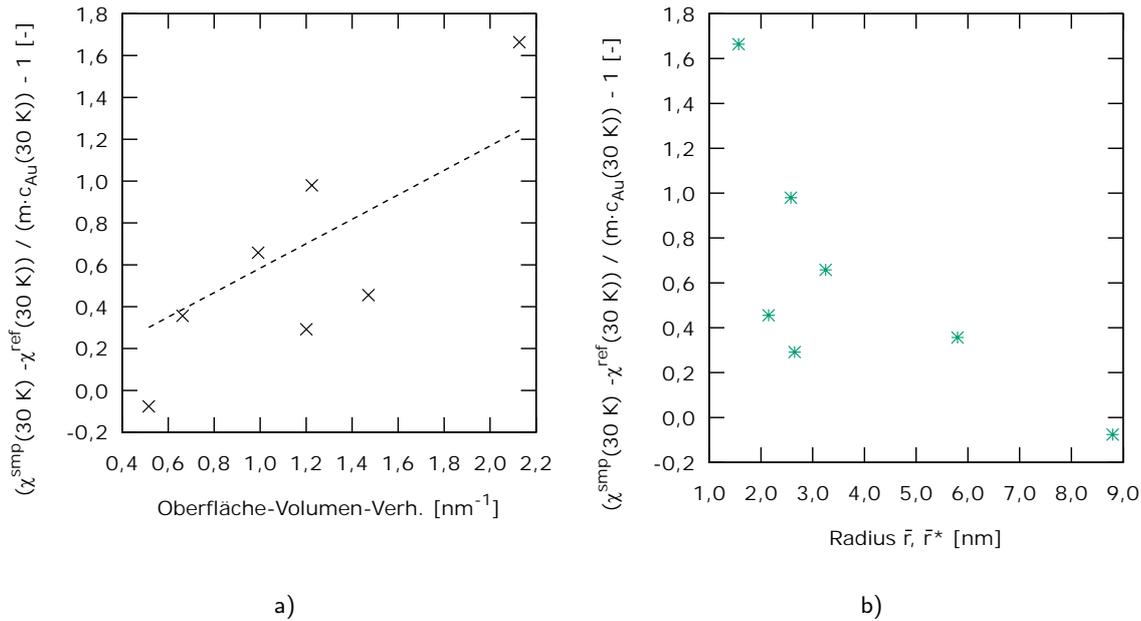


Abbildung 6.15.: Die relative Abweichung der gemessenen Wärmekapazitäten von der Bulk-Wärmekapazität bei 30 K: a) aufgetragen gegen das Oberfläche-Volumenverhältnis zusammen mit einer angepassten Ursprungsgeraden. b) eingezeichnet gegen den mittleren Partikelradius \bar{r} bzw. den Kornradius \bar{r}^* .

Die relativen Abweichungen der Wärmekapazität der Nanopartikel von der skalierten Bulk-Wärmekapazität (vgl. Gleichung 6.2) bei 30 K ist in Abbildung 6.15 a) gegen das Oberfläche-Volumen-Verhältnis aufgetragen. In der Auftragung lässt sich ein Anstieg der relativen Abweichung der Wärmekapazität mit zunehmendem Oberfläche-Volumen-Verhältnis beobachten. Der Trend ist jedoch aufgrund der starken Streuung der Messdaten nicht einfach zu erkennen. Wenn man annimmt, dass lediglich die Oberfläche der Nanopartikel für die Erhöhung der Wärmekapazität verantwortlich ist, so würde man in dieser Darstellung eine Ursprungsgerade erwarten. Daher wurde eine solche Gerade an die gemessenen Daten angepasst und ebenfalls in Abbildung 6.15 a) eingezeichnet. Grob orientieren sich die gemessenen Datenpunkte an dieser Kurve, eine Abweichung

kann aber aufgrund der Streuung nicht ausgeschlossen werden. Die Darstellung der Daten in dieser Abbildung bis auf Proportionalitätsfaktoren identisch zu der Auftragung der absoluten Abweichung $\chi^{\text{sm}} - \chi^{\text{ref}} - m_i \cdot c_{\text{Au}}$ gegen die absolute Oberfläche der Probe. In Abbildung 6.15 b) ist die Auftragung der relativen Abweichungen der Wärmekapazität der Nanopartikel von der skalierten Bulk-Wärmekapazität gegen den mittleren Radius der Gold-Partikel gezeigt, welcher anhand der TEM-Aufnahmen (Abb. 6.12) ermittelt wurde. Diese Auftragung entspricht prinzipiell der Präsentation in a) mit invertierter x-Achse, denn das Oberfläche-Volumen-Verhältnis einer Kugel ist proportional zu dem inversen Radius ($A/V = 3/r$). Auch hier ist ersichtlich, dass für einen zunehmenden Radius die Abweichung der Wärmekapazität klar abnimmt.

Es ist bekannt, dass neben der Beeinflussung der Wärmekapazität von Nanopartikeln durch Oberflächenphononen auch der die Variation des Gitterparameters eine Rolle spielen kann. Bei kleinen Partikeln kann es durch Oberflächenspannung zu einer Gitterkontraktion kommen. Mit zunehmender Partikelgröße verliert diese Spannung an Einfluss und der Gitterparameter nähert sich dem Bulk-Wert an. Nach der Grüneisen-Beziehung (Gleichung 2.19) führt eine solche Volumenänderung zu einer Erhöhung der Debye-Frequenz ω_D und somit nach Gleichung 2.12 auch zu einer höheren Debye-Temperatur Θ_D . Eine höhere Debye-Temperatur führt zu einer geringeren Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen, jedoch wurde hier gegenteiliges Verhalten beobachtet.

In dekaedrischen und ikosaedrischen Partikeln muss das Gitter allerdings expandieren, um das Volumen zu füllen, siehe Abschnitt 6.1. Dies führt nach Gleichungen 2.19 und 2.12 zu einer Verringerung der Debye-Temperatur und somit zu einer Erhöhung der Wärmekapazität. Die Spannung in den MTP nimmt mit zunehmender Größe zunächst zu. Ab einer gewissen Größe wird die Spannung so groß, dass sich die Partikel in eine wenig bis nicht-verzwillingte umwandelt. Dies bedeutet, dass im Experiment der Gitterparameter zunächst mit zunehmender Partikelgröße anwächst. Ab einer gewissen Größe, welche von der exakten Form der Partikel abhängt, siehe Abschnitt 6.1 relaxiert das Gitter. Neben den Oberflächeneffekten durch Oberflächenphononen trägt also auch der durchaus komplexe größenabhängige Spannungverlauf in den Gold-Partikeln zu der gemessenen Abweichung in der Wärmekapazität vom Bulk-Verhalten bei.

Die vorliegenden Daten lassen den Schluss zu, dass die spezifische Wärmekapazität von Nanopartikeln bei tiefen Temperaturen mit zunehmender Partikelgröße abnimmt und sich dem Wert des Bulk-Materials nähert. In dem vorliegenden Experiment ist es nicht möglich, den Einfluss der Probenoberfläche und der Partikelgröße getrennt voneinander zu betrachten, da sich diese Parameter stets gleichzeitig ändern. Die Streuung der kleinen Anzahl von Messpunkten ist relativ

groß. Zusätzlich wird die Interpretation der Daten durch die breite Verteilung der Partikelgröße als auch durch die unterschiedlichen beobachteten Partikelsymmetrien erschwert.

6.3.2.1. Vergleich mit der simulierten Wärmekapazitäten von Saucedo et al.

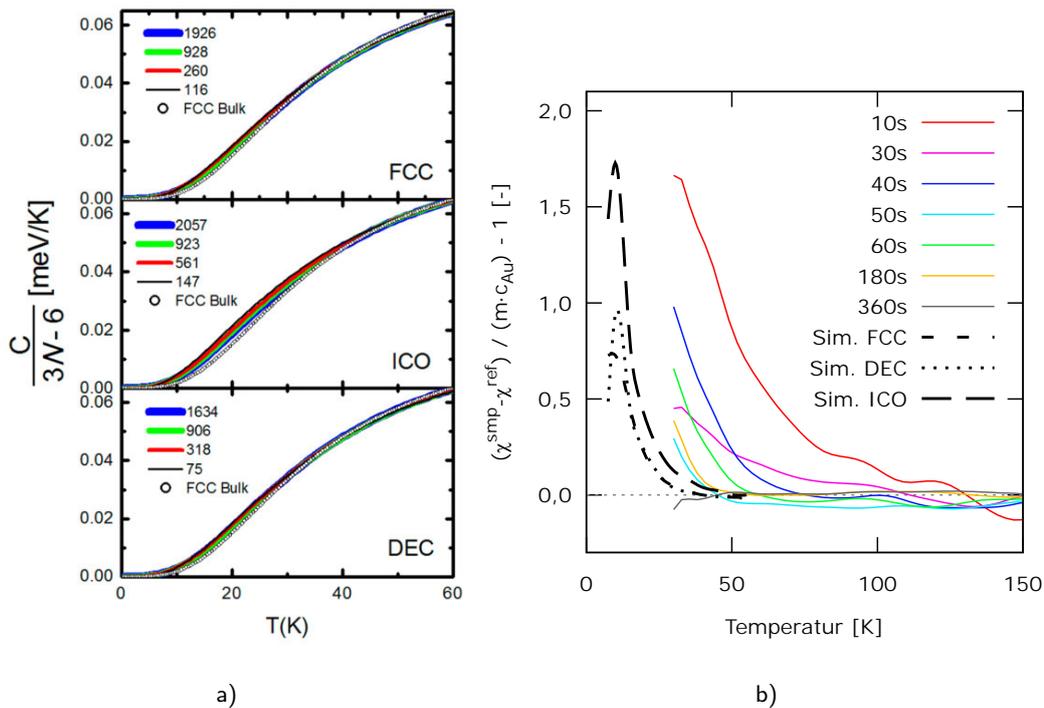


Abbildung 6.16.: a) Simulierte Wärmekapazität für Partikel bestehend aus unterschiedlich vielen Atomen mit fcc, dekaedrischer bzw. ikosaedrischer Symmetrie (aus [64]). b) Die relative Abweichung der Wärmekapazität von den Partikeln bestehend aus den wenigsten Atomen zu der Wärmekapazität des Bulk-Materials (dicke gestrichelte Kurven) bestimmt aus Abbildung a). Die gemessenen Abweichungen sind als dünne durchgezogenen Linien aufgetragen.

In Abbildung 6.16 a) sind die von Saucedo et al.^[64] bestimmten Wärmekapazitäten für Partikel mit kubisch-flächenzentrierter (FCC), dekaedrischer (DEC) bzw. ikosaedrischer (ICO) Symmetrie wiedergegeben. Die Berechnungen an den isolierten Nanopartikeln ohne Kontakt zu einem Substrat wurden mit der MD-Simulation durchgeführt, welche bereits in Abschnitt 2.2 vorgestellt wurde. Für die kleinsten Partikel (d.h. bestehend aus der geringsten Anzahl von Atomen) ist die relative Abweichung von der Wärmekapazität des Bulk-Materials aufgetragen, vgl. Gleichung 5.4. Zusätzlich sind die gemessenen Daten aus Abbildung 6.10 unterhalb 150 K noch einmal aufgetragen. Es lässt sich erkennen, dass die gemessenen relativen Abweichungen zwar ähnlich groß wie in der Simulation

sind, allerdings erst bei deutlich höheren Temperaturen. Anzumerken ist, dass die simulierte Wärmekapazität von Saucedá der isochoren Wärmekapazität C_V entspricht. Im Experiment wurden aber isobare Werte (C_p) ermittelt. Jedoch ist der Unterschied zwischen C_V und C_p erst bei höheren Temperaturen relevant, vgl. Abbildung 2.1.

Die Partikel mit FCC-Symmetrie aus der Simulation von Saucedá et al. sind in Abbildung 2.3 a) zu sehen. Diese wurden mit einer „simulierten thermischen Quenching Technik“ „strukturell optimiert“^[64]. Die Partikelform entspricht dabei für FCC einem abgeschnittenen Oktaeder. Die simulierten dekaedrischen (DEC) und ikosaedrischen (ICO) Partikel weisen die Geometrie nach Marks bzw. Mackay auf (hier nicht gezeigt). Diese Partikel mit den Geometrien nach Marks und Mackey weisen besonders niedrige interne Spannungen auf und wurden bei den in dieser Arbeit abgeschiedenen Partikeln nicht beobachtet.

Außerdem ist bekannt, dass es bei Temperaturen oberhalb vom absoluten Nullpunkt, auch weit unterhalb des Schmelzpunkts von den Nanopartikeln zu *surface roughening* kommt. Dabei behält der Kern der Partikel die ursprüngliche Struktur bei, jedoch „verfällt“^[13] die Oberfläche. So kann diese dem *surface melting* unterliegen, es kann sich eine „amorphe“ Schale bilden oder die Defektkonzentration an der Oberfläche kann so groß werden, dass die Oberfläche nicht mehr als Gold mit FCC-Symmetrie klassifiziert werden kann^[13]. Die Beschaffenheit der Oberfläche jedoch ist ein entscheidender Faktor für den Beitrag der Oberflächenphononen zu der spezifischen Wärmekapazität. Beispielsweise^[81] die Exzess-Wärmekapazität einer (110)-Goldoberfläche etwa doppelt so groß wie die eine (111)-Oberfläche. Die (111)-Oberfläche ist jedoch verglichen mit anderen Oberflächen energetisch am günstigsten, sodass im thermodynamischen Gleichgewicht die Partikel häufig (111)-Facetten aufweisen. Verbinden sich Partikel, wie es hier in der Arbeit mit zunehmender Depositionszeit (vgl. Abbildung 6.12), so ändert sich auch die Art der Oberfläche. Es kann angenommen werden, dass ohne Auslagerung dabei auch Oberflächen mit einer von der $\langle 111 \rangle$ verschiedenen Orientierung auftreten. Dieser Effekt kann einen möglicherweise großen Einfluss auf die in dieser Arbeit gemessene Wärmekapazität der Nanopartikel haben. Eventuell kann dieser Effekt auch einen Beitrag zu den großen Streuungen in den Messdaten haben.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die simulierten Nanopartikel von Saucedá et al. von der experimentellen Situation in dieser Arbeit abweicht, sodass ein Unterschied zwischen der simulierten und der gemessenen Wärmekapazität nicht unerwartet ist.

Der von Saucedá et al. bestimmte Unterschied in der spezifischen Wärmekapazität der Nanopartikel von den Bulkwerten ist im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen anderer Gruppen ist

sehr gering. Beispielsweise die Messungen an Palladium-Nanopartikeln von Comsa et al.^[24] in Abbildung 2.5 b) zeigen, dass die Wärmekapazität der Nanopartikel (30 Å) bei 27 K etwa 60% größer sein kann, wie von dem Bulk-Material. Die Palladium-Partikel wurden für die kalorimetrische Untersuchung allerdings zu einem Pellet gepresst, sodass die Oberfläche der Partikel vermutlich kleiner als in dem Experiment in dieser Arbeit ist. Außerdem kann es durch das Pressen der Pellets zur Verformung der Partikel und zu einer Veränderung der Spannung in der Probe kommen. Das Experiment von Comsa ist also nur begrenzt mit den Messungen an den Gold-Nanopartikeln aus dieser Arbeit vergleichbar, da die Goldpartikel isoliert voneinander mit minimalem Kontakt zu der Sensoroberfläche analysiert wurden. Es ist daher z.B. zu erwarten, dass Oberflächeneffekte hier einen deutlich größeren Einfluss auf die Messung haben als bei den gepressten Pellets.

In einer theoretischen Arbeit von Hu et al.^[58] über Si-Nanopartikel wurden auch größere Abweichungen der spezifischen Wärmekapazität von Nanopartikeln als bei Saucedo gefunden. Hu et al. haben in ihren MD-Simulationen sphärische Nanopartikel angenommen. Diese Partikel weisen keine Kanten auf, welche nach Saucedo et al.^[64] für hochfrequente Oberflächenmoden verantwortlich sind. Die Abwesenheit der hochfrequenten Moden führt zu einer Erhöhung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen. Dies liefert einen weiteren Hinweis auf den Unterschied zwischen dem Experiment in dieser Arbeit und den Simulationen nach Saucedo.

6.3.2.2. Möglicher Einfluss weiterer Effekte

Nach Comaschi et al.^[87] kann die thermische Ausdehnung von Gold-Nanopartikeln mit einem Durchmesser unter etwa 10 nm unterdrückt sein, vgl. Abschnitt 2.2.3. Dieser Effekt reduziert nach Gleichung 2.4 den Unterschied zwischen C_p und C_v . Der Unterschied zwischen der isochoren und der isobaren Wärmekapazität wird aber erst bei hohen Temperaturen relevant, sodass der Effekt hier als nicht relevant angenommen wird.

Eine weitere mögliche Ursache für den Unterschied zwischen den experimentellen Ergebnissen aus dieser Arbeit und den simulierten Daten von Saucedo et al. kann die Wechselwirkung zwischen dem Substrat (Membran) und der Probe sein. Es wurde in der Literatur bereits gezeigt, dass ein solcher Einfluss auch bei der Schmelzpunktdepression eine Rolle spielt, siehe Abschnitt 2.2.3. Dabei wurde allerdings gefunden, dass der Einfluss des Substrates für große Kontaktwinkel gering ist. Aufgrund des großen gemessenen Kontaktwinkels γ (vgl. Abschnitt 6.1.3), wird hier angenommen, dass die Wechselwirkung der Probe mit dem Substrat vermutlich keine große Rolle gespielt hat.

Zuletzt muss diskutiert werden, inwiefern das Phononenspektrum des Sensors sich durch die

Anwesenheit der Probe ändert. Es ist durchaus denkbar, dass die (Oberflächen-) Moden des Sensors in Anwesenheit der Probe „gedämpft“ werden und sich Zustände zu niedrigeren Frequenzen verschieben. Dies könnte dazu führen, dass bei tiefen Temperaturen mehr Moden angeregt werden und sich somit die Wärmekapazität erhöht. Allerdings ist die Kontaktfläche zwischen der Probe und dem Sensor relativ klein. In Abbildung 6.12 a) bedecken die Partikel lediglich etwa 14% der Bildfläche. Zusammen mit dem großen Kontaktwinkel der Gold-Partikel (Abschnitt 6.1.3) wird die tatsächliche Kontaktfläche noch deutlich geringer ausfallen. Insbesondere wird diese Fläche deutlich kleiner sein, als die Oberfläche der Gold-Partikel. Daher wird ausgeschlossen, dass eine Veränderung der Oberflächenschwingungen auf dem Sensor in Anwesenheit der Probe einen relevanten Einfluss auf die Messung hat. Die Zustandsdichte in dem Volumen des Sensors könnte verändert werden, indem die Membran sehr stark verspannt wird, was in der Anwesenheit eine Probe auch eine Rolle spielen kann. Es wird hier aber davon ausgegangen, dass die Nanopartikel keinen solchen Einfluss auf den Sensor hat und somit auch die Wärmekapazität des Sensors nicht beeinflusst.

6.4. Fazit der Messungen an Gold-Nanopartikeln

In diesem Kapitel wurden nanokalorimetrische Tieftemperaturmessungen an Gold-Nanopartikeln mit einer Auflösung besser als $0,3 \text{ nJ/K}$ präsentiert. Dabei konnte eine größenabhängige Erhöhung der Wärmekapazität von Gold-Nanopartikeln unterhalb der Debye-Temperatur (150 K) gemessen werden. Oberhalb der Debye-Temperatur entspricht die spezifische Wärmekapazität der Partikel unabhängig von deren Größe dem Bulk-Wert, was im Einklang mit Beobachtungen aus der Literatur ist. Für die kleinsten Gold-Partikel mit einem Radius von etwa 1,6 nm wurde bei 30 K eine Erhöhung der Wärmekapazität von 170% gegenüber dem Literaturwert bestimmt. Mit zunehmender Probengröße nimmt diese Abweichung immer weiter ab, bis schließlich für einen beinahe geschlossenen Gold-Film mit einer Dicke von etwa 8,8 nm keine Abweichung mehr von der Wärmekapazität des Bulkmaterials festgestellt werden konnte.

Die kleinsten Partikel weisen ein enormes Oberfläche-Volumen-Verhältnis auf, sodass Oberflächenphononen signifikant zu der Erhöhung der Wärmekapazität beitragen können. Außerdem wurde anhand von hochauflösenden TEM-Aufnahmen an gesputterten Gold-Nanopartikeln nachgewiesen, dass sich stark verzwilligte Partikel mit dekaedrischer bzw. ikosaedrischer Symmetrie bilden. Aus der Literatur ist bekannt, dass diese Partikel eine große intrinsische Spannung aufweisen, welche zu einer Gitterexpansion führt. Die Verspannung in diesen Partikeln nimmt mit zunehmender

Größe zu. Bei einer Größe, welche von der exakten Partikelform abhängt, ist die Spannung so groß, dass sich die Partikel in eine energetisch vorteilhaftere wenig bzw. nicht verzwilligte Struktur umwandelt. Dabei baut sich die Verspannung des Gitters ab. Diese größenabhängige Expansion des Gitters hat auch einen Einfluss auf die Zustandsdichte der Phononen und führt letztendlich zu einer komplexen größenabhängigen Erhöhung der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen.

Das Gold bildet auf dem Siliciumnitrid nahezu kugelförmige Partikel. Aufgrund der geringen Kontaktfläche zwischen der Probe und dem Sensor wird daher davon ausgegangen, dass das Substrat auf die Messung keinen signifikanten Einfluss hat.

Die genaue Analyse der Ursache für die Abweichung der Wärmekapazität der Nanopartikel ist erschwert durch die beiden miteinander einhergehenden Effekte der Abnahme des Oberflächen-Volumen-Verhältnisses und der größenabhängigen Partikelsymmetrie. Diese beiden Effekte konnten zwar in dieser Arbeit nicht voneinander getrennt werden, jedoch ist deren Kombination geeignet um den gemessenen Trend in der größenabhängigen Wärmekapazität der Gold-Nanopartikel zu erklären. In folgenden Arbeiten bieten sich Messreihen mit Partikeln mit gleicher Größe, aber unterschiedlicher Symmetrie oder gleicher Symmetrie und unterschiedlicher Größe an. Diese könnten beispielsweise in Lösungsmitteln auf den Sensor getropft werden und würden eine systematische Studie des Einflusses der Symmetrie bzw. der Probenoberfläche ermöglichen.

7. Kohärente Phononen in Multilagen

Die Arbeit in diesem Kapitel zielt daraufhin ab, den Einfluss der Bandlücken in Multilagen mit kohärenten Phononen zu untersuchen. Dazu wurde mit Hilfe der bekannten Dispersionsrelation für den eindimensionalen Fall (Phononenpropagation senkrecht zum Lagensystem, siehe Abschnitt 2.3.2) eine Auswerterroutine in C++ implementiert, welche die Berechnungen übernimmt. Es soll dabei untersucht werden, in welchem Temperaturbereich die Wärmekapazität sich von dem Bulk-Material ohne kohärente Phononen unterscheidet und wie groß mögliche Abweichungen sind. Anschließend wird anhand dieser Ergebnisse diskutiert, ob nanokalorimetrische Messungen an solchen Probensystemen möglich sind.

7.1. Berechnungen und Materialien

7.1.1. Die Auswerterroutine

Die Dispersionsrelation für die Multilagen wird mit Hilfe der Gleichung 2.22 bestimmt.

$$\underbrace{\cos kd}_{\zeta_{LS}} = \underbrace{\cos \frac{\omega d_1}{v_1} \cos \frac{\omega d_2}{v_2} - \frac{1}{2} \left(p + \frac{1}{p} \right) \sin \frac{\omega d_1}{v_1} \sin \frac{\omega d_2}{v_2}}_{\zeta_{RS}} \quad (7.1)$$

Diese implizite Gleichung soll für weitere Berechnungen in den explizite Zusammenhang $\omega(k) = \dots$ (in Tabellenform) gebracht werden. Dies ist für die Berechnung der inneren Energie, vgl. Gleichung 2.6, und somit auf für die Ermittlung der Wärmekapazität nötig. Daher wurden zunächst Datenpaare (ω, k) berechnet und einzelnen Phononenbändern zugeordnet. Anschließend kann aus diesen Datenpaaren mittels linearer Interpolation für jedes k eine Frequenz ω für jedes Band r zugeordnet werden.

Die Vorgehensweise lässt sich wie folgt beschreiben:

1. Der Frequenzbereich $\omega = 0$ THz bis 200 THz (weit oberhalb der Maximalfrequenz des Systems) wird gleichmäßig in 10^8 zerteilt.

2. Zu jedem dieser ω wird die rechte Seite der obigen Gleichung gelöst.
3. Ist $\|\zeta_{RS}(\omega)\| \leq 1$, so existiert ein k mit

$$k = d^{-1} \cdot \cos^{-1} \zeta_{RS} \quad (7.2)$$

Andernfalls existiert für dieses ω kein k , sodass diese Frequenz in einer Bandlücke liegt.

4. Die Frequenzbereiche, die nicht durch ω ohne dazugehöriges k unterbrochen sind, werden als Band zusammengefasst.
5. Für die Berechnung wird angenommen, dass die Multilage insgesamt eine Höhe von $L = 10^5 a$ hat, wobei a der Gitterparameter ist. Der Abstand zwischen zwei Zuständen $\Delta k = \frac{\pi}{L}$ ist so klein genug, um keine weiteren Effekte durch Diskretisierung des Phononenspektrums auf die Wärmekapazität zu verursachen.
6. Die Dispersionsrelation wird so abgeschnitten, dass $k_{\max} = \pi/a$ ist.

In den hier betrachteten Materialkombinationen (s.u.) besteht der so bestimmte Datensatz typischerweise aus etwa 10-600 Bändern, wobei jedes Band einige Tausend Zustände hat. Üblicherweise entstehen bei der Berechnung eines Bandes dabei Datenmengen von einigen Gigabyte im volatilen Speicher, sodass geeignete Leistung zur Verfügung gestellt werden muss.

Aus der berechneten Bandsruktur lässt sich mit Hilfe der Bose-Einstein-Verteilung nun die innere Energie bei verschiedenen Temperaturen $U(T)$ und deren Ableitung $C(T) = \frac{dU(T)}{dT}$ bestimmen, siehe Abschnitt 2.1.1.

7.1.2. Die verwendeten Materialparameter

In diesem Abschnitt wurde der Einfluss der Schichtdicken sowie der Verhältnisse der Schichtdicken von Multilagen aus sehr unterschiedlichen Materialien untersucht. Dazu werden die Daten von Wolfram (W), Siliciumdioxid (SiO_2) und einem hypothetischen Material, das Polymethylmethacrylat (PMMA) ähnelt, verwendet. Da PMMA eine amorphe Struktur aufweist und der Begriff Phononen in diesem Zusammenhang nicht klar definiert ist, wird darauf hingewiesen, dass es sich nicht um PMMA handelt, sondern um ein kristallines Material mit der Schallgeschwindigkeit und der Dichte von PMMA. Im Folgenden wird trotzdem der Begriff PMMA verwendet.

Tabelle 7.1.: Die in der Berechnung verwendeten Materialparameter. *Die Gitterkonstante von „PMMA“ wurde mit Hilfe der Molmasse M der Wiederholeinheit und der Dichte ρ zugeordnet:

$$a = \sqrt[3]{\rho/M}.$$

Material	Schallgeschwindigkeit v_D [m/s]	Dichte ρ [kg/m ³]	Gitterkonstante a [Å]	Debye-Temperatur Θ_D [K]
W	3219,6 ^[116]	19300 ^[116]	3,16 ^[116]	303,3
PMMA	1503,6 ^[163]	1191 ^[163]	5,19*	141,7
SiO ₂	5826,1 ^[116]	2648 ^[116]	5.16 ^[164]	336,2

Die verwendeten Parameter der reinen Materialien sind in Tabelle 7.1 aufgeführt. Außerdem ist Debye-Temperatur (bestimmt nach Gleichungen 2.11 und 2.12) ebenfalls für die Materialien aufgelistet.

7.2. Ergebnisse

7.2.1. Bandlücken und Zustandsdichte

Die mit Hilfe der Auswertungsroutine bestimmte Dispersionsrelation ist in Abbildung 7.1 a) für zwei verschiedene Schichtdickenkombinationen für PMMA-W-Multilagen dargestellt. Außerdem sind die beiden Dispersionsrelationen der reinen Materialien, sowie die Dispersionsrelationen der Multilagensysteme ohne Bandlücken aufgetragen (punkt-gestrichelte Linien). Diese lassen sich mit der mittleren Schallgeschwindigkeit \bar{v} aus

$$\frac{d}{\bar{v}} = \frac{d_1}{v_1} + \frac{d_2}{v_2} \quad (7.3)$$

und die mittlere Gitterkonstante \bar{a}

$$\bar{a} = \frac{n_1 a_1 + n_2 a_2}{n_1 + n_2} \quad (7.4)$$

mit $n_i = d_i/a_i$ aus den entsprechenden Parametern der reinen Materialien bestimmen. Die Lage der einzelnen Bänder orientiert sich grob an diesen Dispersionsrelationen $\bar{\omega} = \bar{v}k$. Die Anzahl der Bänder, deren genaue Form und deren Lage ist dabei abhängig von der Wahl der Einzelschichtdicken. Im Einschub in dieser Abbildung ist die Dispersionsrelation für kleine Wellenzahlen dargestellt. Die einzelnen Bänder sind deutlich flacher ($\hat{=}$ kleinere Steigung) als die Dispersionsrelation ohne Bandstruktur.

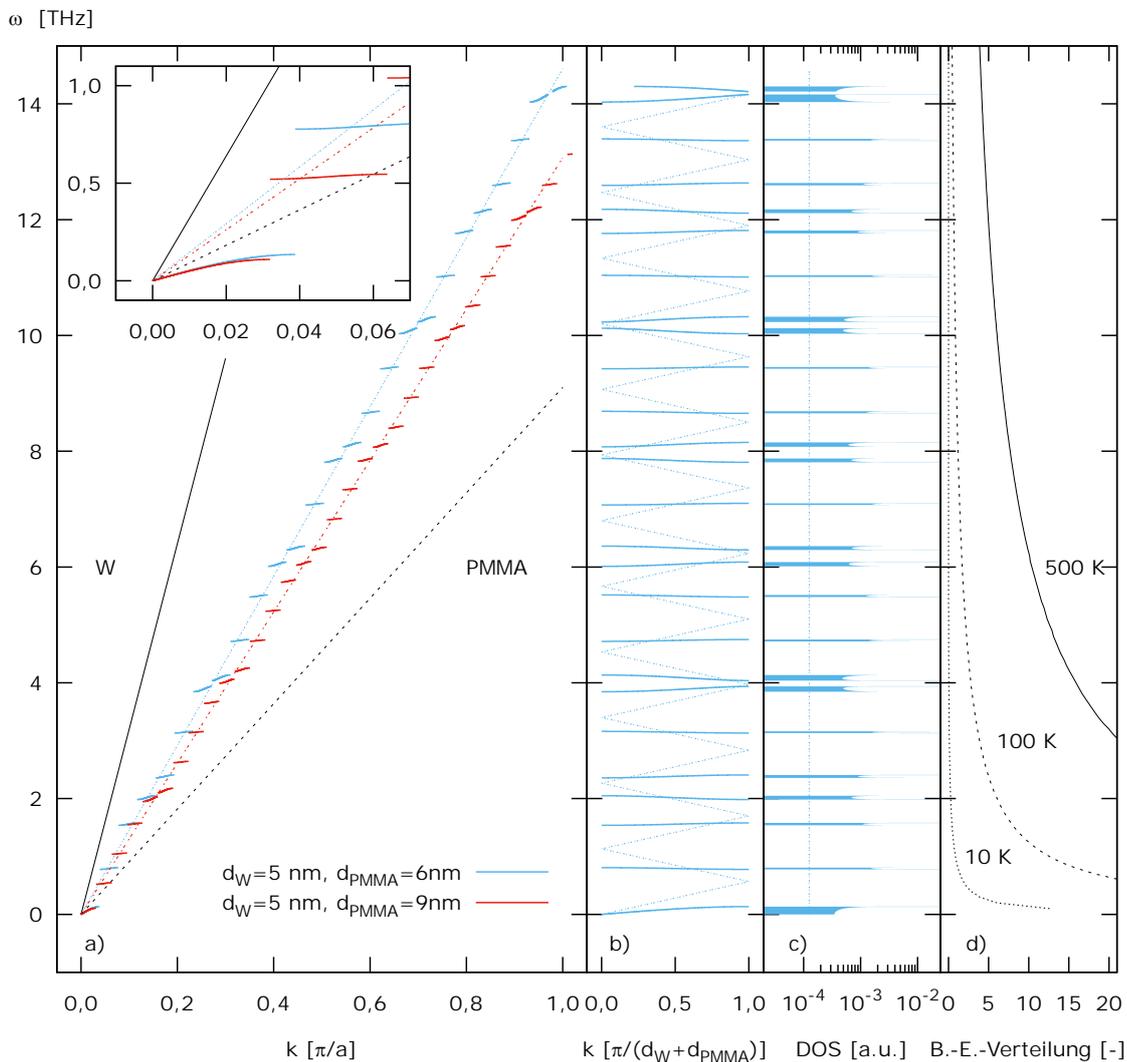


Abbildung 7.1.: Dispersionsrelation von W-PMMA-Multilagen. a) Die Dispersionsrelation von zwei unterschiedlichen Multilagen zusammen mit den Dispersionsrelationen von reinem W und PMMA sowie deren Linearkombination (siehe Text). Zusätzlich ist im Einschub der Anfangsbereich vergrößert dargestellt. b) Die an der reduzierten Brillouin-Zone gefaltete Dispersionsrelation von einer Multilage mit $d_W = 5$ nm und $d_{PMMA} = 6$ nm zusammen mit der Dispersionsrelation ohne Bandlücken (gestrichelte Linie). c) Die berechnete Zustandsdichte des Multilagensystems mit und ohne (gestrichelte Linie) Bandlücken. d) Die Bose-Einstein Verteilung für verschiedene Temperaturen.

Für eine der beiden Materialkombinationen wurde die Dispersionsrelation an der reduzierten Brillouin-Zone ($k_{rBZ} = \pi[d_W + d_{PMMA}]^{-1}$) gefaltet und ist in Abbildung 7.1 b) dargestellt. Die

Bänder dieses Systems sind sehr stark abgeflacht und weisen nahezu konstante Frequenzen ω auf. Rechts daneben in Abbildung c) ist die Zustandsdichte (DOS) logarithmisch aufgetragen, welche proportional zu der inversen Steigung der Dispersionsrelation ist. An den Rändern der Bänder divergiert die Zustandsdichte. Für Frequenzen, die in den Bandlücken liegen, verschwindet die Zustandsdichte. Außerdem ist die Zustandsdichte der Multilage ohne Bandlücke eingezeichnet. Diese ist wie nach Gleichung 2.10 erwartet für den eindimensionalen Fall konstant.

Abbildung 7.1 d) zeigt die Bose-Einstein-Verteilung (Gleichung 2.7) für verschiedene Temperaturen. Bei 10 K werden zeigt die Verteilung nur bei Frequenzen des niedrigsten Bandes eine deutlich von null verschiedene Besetzungswahrscheinlichkeit an. Für 100 K ist bereits eine klare Anregung über alle Bänder hinweg zu erwarten, wenn auch nicht so deutlich wie bei hohen Temperaturen (500 K).

7.2.2. Die Exzess-Wärmekapazität

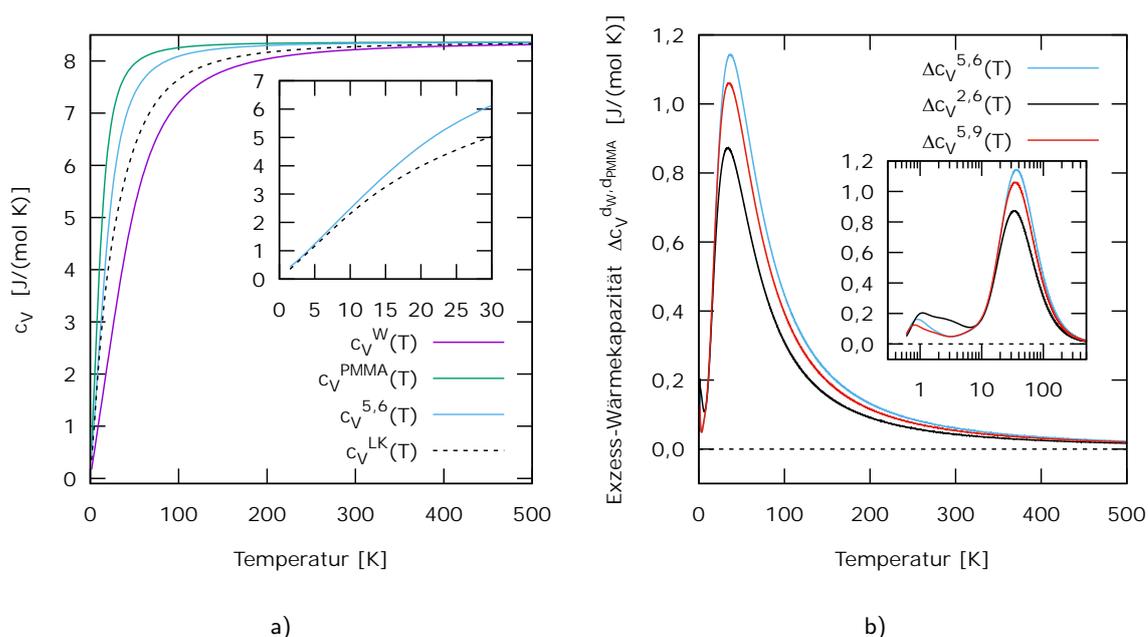


Abbildung 7.2.: Die Exzess-Wärmekapazität von einem W-PMMA-Multilagensystem. a) Die berechnete Wärmekapazität von W, PMMA, einer Multilage mit $d_W = 5 \text{ nm}$ und $d_{\text{PMMA}} = 6 \text{ nm}$ und der Linearkombination (LK) aus den reinen Materialien W und PMMA. Der Einschub zeigt eine Vergrößerung des Tieftemperaturbereichs. b) Die Exzess-Wärmekapazität von drei unterschiedlichen Multilagensystemen. In dem Einschub ist zur Betrachtung des Tieftemperaturbereichs die Temperatur logarithmisch skaliert.

In Abbildung 7.2 a) ist die berechnete spezifische Wärmekapazität $c_V^{d_W, d_{\text{PMMA}}}(T)$ exemplarisch

für ein Multilagensystem dargestellt, dass aus $d_W = 5$ nm dicken Wolfram- und $d_{\text{PMMA}} = 6$ nm dicken PMMA-Einzelschichten besteht. Zusätzlich sind die berechneten Wärmekapazitäten der reinen Materialien $c_V^W(T)$ und $c_V^{\text{PMMA}}(T)$ abgebildet. Diese weisen bei tiefen Temperaturen nach Abschnitt 2.1.2 einen linearen Zusammenhang auf. Außerdem ist deren Linearkombination

$$C_V^{\text{LK}}(T) = \frac{n_W c_V^W(T) + n_{\text{PMMA}} c_V^{\text{PMMA}}(T)}{n_W + n_{\text{PMMA}}} \quad (7.5)$$

mit $n_i = d_i/a_i$ eingezeichnet, welche der Wärmekapazität der Multilagen ohne Bandlücken entspricht. Die Abweichung der berechneten Wärmekapazität $c_V^{d_W, d_{\text{PMMA}}}(T)$ von dieser Linearkombination wird im Folgenden als Exzess-Wärmekapazität $\Delta c_V^{d_W, d_{\text{PMMA}}}(T)$ bezeichnet und ist in Abbildung 7.2 b) zusammen mit zwei weiteren Kombinationen aus den Materialien abgebildet. Dabei wird d_i in der Einheit Nanometer angegeben. Bei hohen Temperaturen verschwindet die Exzess-Wärmekapazität. Bei Temperaturen zwischen 10 K und 100 K bildet sich hier ein Maximum aus, wobei sowohl dessen Höhe als auch dessen Positionen abhängig von der Dicken-Kombination aus W und PMMA sind. Zu niedrigeren Temperaturen hin nimmt die Exzess-Wärmekapazität zunächst ab. Bei etwa 1 K bildet sich hier ein lokales Maximum aus. Außerdem weist die Exzess-Wärmekapazität unterhalb von etwa 10 K weitere komplexe Strukturen auf. Da diese Temperaturen nicht mit dem Nanokalorimeter untersucht werden können, wird sich im Folgenden auf das Maximum zwischen 10 K und 100 K beschränkt. Für alle hier untersuchten Materialkombinationen hat die Exzess-Wärmekapazität eine ähnliche Form mit einem deutlichen Maximum.

7.2.3. Das Maximum der Exzess-Wärmekapazität

Um den Einfluss der Schichtdickenverhältnisse weiter systematisch zu untersuchen, wurde für alle drei Lagensysteme mit Einzelschichtdicken im Bereich von 1, 2, ..., 20 nm die Exzess-Wärmekapazität bestimmt. Die maximale Höhe der Exzess-Wärmekapazität ist gegen die Dicken der Einzelschichten in Abbildung 7.3 a), c) und e) aufgetragen, wobei auch Isolinien im Abstand von $100 \text{ mJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ eingezeichnet wurden. Die Schichtdicken selbst haben in dem untersuchten Bereich scheinbar keinen Einfluss, lediglich deren Verhältnis $\gamma = d_1/d_2$. Die Verhältnisse der Schichtdicken γ_{max} , bei der die maximale Exzess-Wärmekapazität am größten wird, ist zusammen mit der maximalen Exzess-Wärmekapazität $\Delta C_V^{\gamma_{\text{max}}}(T_{\text{max}})$ und den Impedanz-Faktoren p für die jeweiligen in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Das Lagensystem mit dem größten Impedanz-Faktor (W-PMMA) zeigt dabei die größte maximale Exzess-Wärmekapazität auf, wobei der Unterschied zu dem SiO_2 -PMMA-System sehr gering ist,

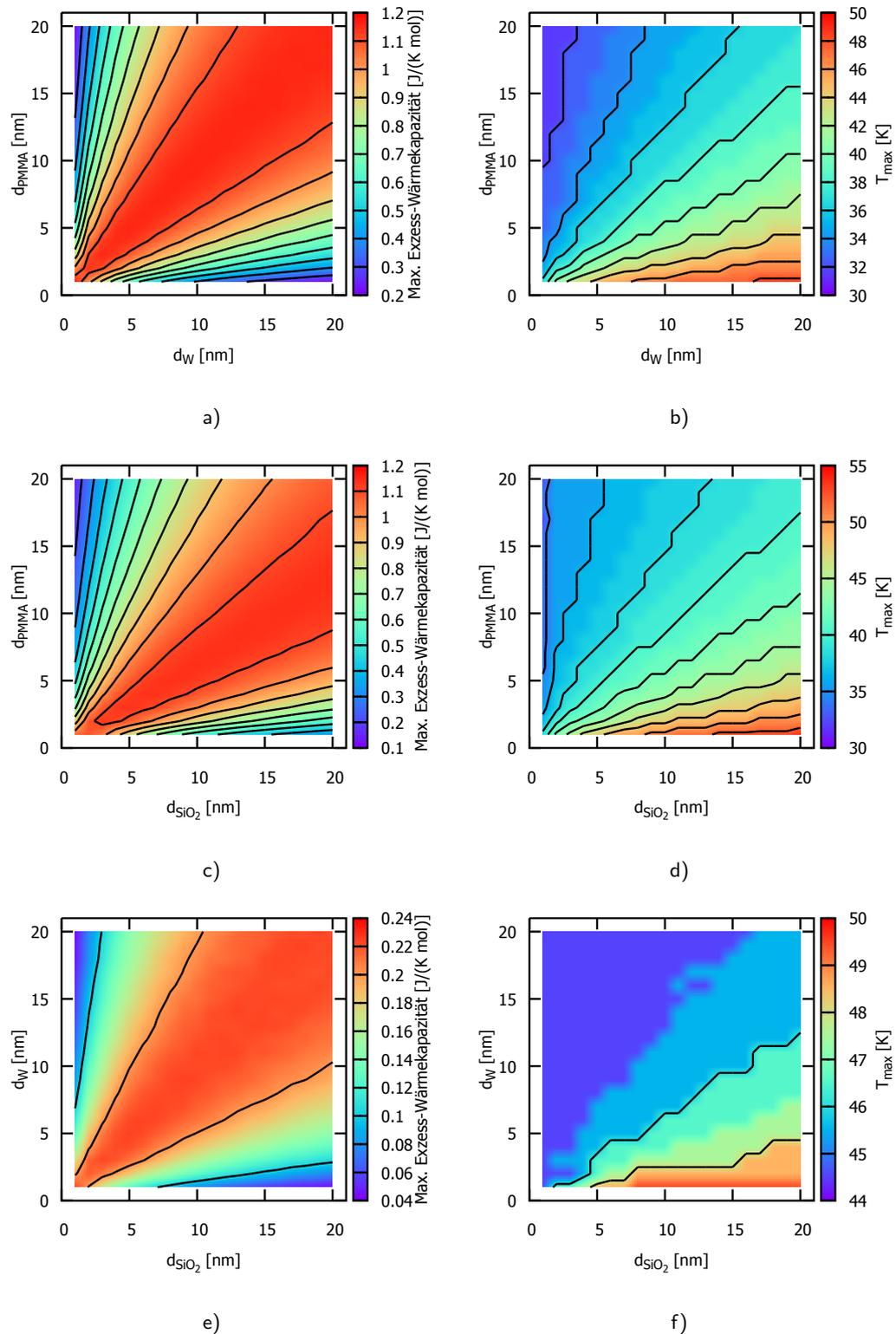


Abbildung 7.3.: Die maximale Exzess-Wärmekapazität $\Delta c_V^{d_W, d_{PMMA}}(T)$ von (a) W-PMMA-, (c) SiO₂-PMMA- und (e) SiO₂-W-Multilagen. Die Position des Maximums der Exzess-Wärmekapazität der (b) W-PMMA-, (d) SiO₂-PMMA- und (f) SiO₂-W-Multilagen.

Tabelle 7.2.: Parameter zur Beschreibung der Exzess-Wärmekapazität.

Multilagensystem	Impedanz-Faktor p	γ_{\max}	$\Delta C_V^{\gamma_{\max}}(T_{\max})$
	[-]	[-]	[J/(K mol)]
W-PMMA	34,7	$1,02 \pm 0,01$ (d_W/d_{PMMA})	$1,15 \pm 0,01$
SiO ₂ -PMMA	8,6	$1,62 \pm 0,01$ ($d_{\text{SiO}_2}/d_{\text{PMMA}}$)	$1,13 \pm 0,01$
SiO ₂ -W	4,0	$1,04 \pm 0,02$ (d_{SiO_2}/d_W)	$0,22 \pm 0,01$

obwohl dessen Impedanz-Faktor deutlich geringer ist. Eine deutliche Abschwächung der maximalen Exzess-Wärmekapazität ist bei den SiO₂-W-Schichten zu beobachten. Das Schichtdickenverhältnis γ_{\max} ist für W-PMMA- und SiO₂-W-Schichten vergleichbar.

Die Positionen der Maxima von $\Delta C_V^{d_W, d_{\text{PMMA}}}(T)$ sind in Abbildung 7.3 b), d) und f) aufgetragen, wobei die Isolinien einen Abstand von 2 K haben. Die Position der Maxima hängt am wenigsten von den Einzelschichtdicken für das SiO₂-W-System ab. Für die beiden anderen Systeme ist die Änderung in der Position von T_{\max} vergleichbar.

7.3. Diskussion der Wärmekapazität von Multilagen mit kohärenten Phononen

Die Berechnungen für die Dispersionsrelation der Multilagensysteme zeigen, dass die mit den kohärenten Phononen einhergehende Bandstruktur zu einer deutlichen Exzess-Wärmekapazität führt. Diese weist für die hier untersuchten Materialkombinationen ein Maximum zwischen etwa 30 K und 55 K auf. Neben diesem Maximum gibt es noch Nebenmaxima bei tieferen Temperaturen, welche jedoch hier nicht genauer untersucht wurden. Auffällig ist, dass sowohl die Position als auch die Höhe des Maximums für eine Kombination von zwei Materialien lediglich von dem Verhältnis der beiden Schichtdicken d_1/d_2 abhängig zu sein scheint, siehe Abbildung 7.3. Besonders wichtig für die maximale Exzess-Wärmekapazität $\Delta C_V^{\gamma_{\max}}(T_{\max})$ ist der Impedanzfaktor p . Ein einfacher Zusammenhang zwischen $\Delta C_V^{\gamma_{\max}}(T_{\max})$ und p wurde hier nicht gefunden.

Nimmt man an, dass nur die Phononen senkrecht zu der Multilage von der Lagenstruktur beeinflusst werden, dann entspricht die hier bestimmte absolute Exzess-Wärmekapazität auch der absoluten Abweichung von der gesamten Wärmekapazität der Multilagen. Im Vergleich mit dem Wert nach dem Dulong-Petit-Gesetz ($C_V(T) \approx 24,9 \text{ J}/(\text{mol K})$, vgl. Gleichung 2.5) beträgt die maximale

Exzess-Wärmekapazität (W-PMMA, Tabelle 7.2) etwa 4,6%. Bei beispielsweise einer 100 nm dicken Multilage, welche zu 50% aus Wolfram und zu 50% PMMA besteht, kann die Wärmekapazität zu 150 nJ/K mit dem Dulong-Petit Gesetz abgeschätzt werden. Die maximale absolute Exzess-Wärmekapazität beträgt dann 6,9 nJ/K (4,6%). Dieser Wert ist im Vergleich zu den absoluten gemessenen Werten der Gold-Nanopartikel (z.B. Abbildung 6.8) ziemlich groß, sodass der Effekt der Bandlücken auf die Wärmekapazität in den Multilagen deutlich messbar sein sollte.

Zu betonen ist, dass die Berechnungen lediglich für Multilagen mit kohärenten Phononen gültig sind. Bei Streuung der Phononen wird deren Kohärenz beeinflusst, sodass die in diesem Kapitel bestimmte Exzesswärmekapazität der Multilagen vermutlich nicht, oder nur in abgeschwächter Form beobachtet werden kann. Wichtige Streuprozesse sind die Phonon-Phonon Streuung, Phonon-Elektron Streuung, oder Streuung der Phononen an Gitterfehlern wie Grenzflächen, Fremdatomen oder Leerstellen. Je mehr Streuzentren in das Material eingebracht werden, um so geringer ist die mittlere freie Weglänge der Phononen und umso schwächer werden die Bandlücken ausgeprägt sein. Vermutlich werden die Grenzflächen in deponierten Multilagensystem die Phononen sehr stark streuen, sodass diese wahrscheinlich zunächst einmal optimiert werden müssen.

Leider ist es im Rahmen dieser Arbeit nicht gelungen, hochwertige Multilagensysteme auf dem Sensor abzuschneiden. Diese wären bevorzugt mit ALD oder mit MAD hergestellt worden. Bei der ALD-Methode wären allerdings lithographische Schritte nötig gewesen, welche jedoch auf dem filigranen Sensor nicht erfolgreich durchgeführt werden konnten, siehe Abschnitt 5.3.8. Eine weitere Möglichkeit wäre die MAD gewesen, bei welcher jedoch aufgrund der Aerosol-Tröpfchen der Sensor zerstört würde. Auch die Deposition von Nano-Laminaten mit der PLD erwies sich als nicht möglich, da Droplets ebenfalls den Sensor beschädigen. In dieser Arbeit wurde positive Erfahrungen mit der Sputterdeposition gemacht, sodass die Abscheidung von Multilagensystemen mit dieser Methode erfolversprechend ist. Eine Optimierung einer solchen Probenherstellung war im zeitlichen Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

7.4. Fazit zu den Berechnungen der Wärmekapazität von Multilag mit kohärenten Phononen

Der Effekt der kohärenten Phononen auf die thermische Leitfähigkeit in Multilagensystemen ist Stand aktueller Forschung (z.B. Luckyanova et al.^[165]). Die nanokalorimetrische Methode kann eine sinnvolle Ergänzung zu Wärmeleitungsmessungen an Multilagensystemen darstellen. Eine Reduktion der Wärmeleitung kann nicht nur durch die von kohärenten Phononen hervorgerufenen Bandlücken verursacht werden, sondern auch durch Phononenstreuung an den Grenzflächen. Diese beiden Effekte sind nicht einfach anhand der Wärmeleitungsmessungen zu unterscheiden, haben aber unterschiedliche Einflüsse auf die Wärmekapazität. Die Bandlücken verursachen nach den Berechnungen in dieser Arbeit ein Maximum in der Exzess-Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen, welches groß genug ist, um mit dem Nanokalorimeter gemessen zu werden. Grenzflächen mit viel offenem Volumen weisen bei hohen Temperaturen eine Exzess-Wärmekapazität auf, da dort anharmonische Effekte eine Rolle spielen (z.B. Tschöpe et al.^[41]). Denkbar sind also Experimente, bei denen die gesamte Dicke des Multilagensystems konstant bleibt, sich aber die Anzahl der Wiederholeinheiten ändert. Da die Exzesswärmekapazität einer Materialkombination nicht von den Einzelschichtdicken abhängt, sondern lediglich von dem Verhältnis der Lagendicken zueinander, kann der Effekt der Grenzflächen von dem Einfluss der Bandlücken in der Dispersionsrelation isoliert beobachtet werden.

8. Zusammenfassung

Basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen Masterarbeit wurde in dieser Arbeit ein Nanokalorimeter aufgebaut, welches kalorimetrische Untersuchungen in einer Kryo-Kammer, in einer Sputter-Kammer sowie in einem Rasterelektronenmikroskop ermöglicht. Die Messstation erlaubt Messungen mit Heizraten bis zu bis 120 000 K/s. Die maximale Auflösung mit diesem System ist dabei besser als 0,3 nJ/K, was z.B. der Wärmekapazität einer etwa 7 pm dicken Gold-Lage auf dem Sensor entspricht.

Es ist bekannt, dass quantitative Messungen der Wärmekapazität mit dem Nanokalorimeter durch eine Vielzahl experimenteller Schwierigkeiten begleitet werden. Neben der fragilen Beschaffenheit der Sensoren stellen komplexe Wärmeverlustmechanismen ein großes Hindernis dar. Mit dem Fokus auf die Optimierung der Methode im Hinblick auf quantitative Wärmekapazitätsmessungen wurden Kontrollexperimente durchgeführt. Anhand eines sich entnetzenden ca. 50 nm dicken Gold-Films wurde bei systematischer Änderung der Wärmeleitung und Wärmestrahlung die effektive Wärmekapazität untersucht. Der Einfluss der Heizrate auf die Temperaturverteilung auf dem Sensor und die effektive Wärmekapazität wurde mit Hilfe von Messungen an etwa 320 nm großen Bismut-Partikeln und etwa 11 nm großen Gold-Partikeln analysiert. Diese Experimente wurden durch eine Finite-Elemente-Analyse begleitet, welche exakt genug ist, um neben Temperaturverteilungen auch erstmals die effektive Wärmekapazität des Sensors mit Probe zu simulieren. So betragen die Abweichungen zwischen den simulierten und den gemessenen Kurven weniger als 7%. Die wichtigsten Ergebnisse aus diesen Kontrollexperimente lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Wärmeleitung der Probe hat einen moderaten Einfluss auf die Messung über den gesamten Temperaturbereich.
- Eine Deposition von Probenmaterial neben dem Platinheizer auf der Membran kann zu einer signifikanten Erhöhung des gemessenen Signals und somit zu einer drastischen Verfälschung der Ergebnisse führen.

- Bei Temperaturen ab etwa 400 K spielen die Verluste durch Wärmestrahlung eine dominante Rolle. Es wurde außerdem ein Größeneffekt auf die Wärmestrahlung gefunden. Es ist bekannt, dass sich die thermische Emission von Proben mit einer charakteristischen Größe kleiner als der typischen Wellenlänge ($\approx 10 \mu\text{m}$) der thermischen Strahlung stark von der Wärmestrahlung einer Bulk-Oberfläche unterscheiden kann. Konkret wurde in dieser Arbeit gezeigt, dass der entnetzte Gold-Film einen etwa 14-fach größeren thermischen Emissionsgrad als der geschlossene Film hat.
- Bei bekannten Wärmeleitungs- und Strahlungseigenschaften der Probe kann die Wärmekapazität der Probe in Kombination mit Finite-Elemente Berechnungen bestimmt werden. Messungen bei tiefen Temperaturen bieten sich jedoch an, da dort die komplexe Wärmestrahlung keinen relevanten Einfluss auf die Untersuchung hat.
- Die exakte Form der Probe hat einen signifikanten Einfluss auf die Messung. Es wurde eine optimierte Probengeometrie vorgeschlagen, mit welcher durch Probeneigenschaften (Masse, thermische Leitfähigkeit und thermische Strahlung) hervorgerufene systematische Fehler auf die Wärmekapazitätsmessung reduziert und maximale Abweichungen von 5% bei Temperaturen bis 400 K erwartet werden.
- Die Messung von latenten Wärmen und Übergangstemperaturen mit Hilfe des Nanokalorimeters ist möglich, jedoch ist die gemessene effektive latente Wärme auch von der Heizrate abhängig. Auch die Übergangstemperaturen können leichte Heizratenabhängigkeiten aufweisen, welche mit der Temperaturverteilung auf dem Sensor korreliert ist.
- Die optimale Heizrate für nanokalorimetrische Messungen liegt bei etwa 20000 K/s, da dort die Temperaturverteilung ein Minimum aufweist. Außerdem wurde experimentell mit Messungen unterhalb von 250 K gezeigt, dass die Abweichung zwischen tatsächlicher und effektiver Wärmekapazität für diese Heizraten lediglich etwa 2% beträgt.

Mit der optimierten Probengeometrie wurde erstmals experimentell die Wärmekapazität von Gold-Nanopartikeln unterschiedlicher Größe bei Temperaturen zwischen 30 K und 300 K untersucht:

- Die Wärmekapazität oberhalb der Debye-Temperatur (150 K) ist unabhängig von der Partikelgröße, was im Einklang mit theoretischen Untersuchungen ist.

-
- Bei 30 K zeigen die kleinsten Partikel (Radius $\approx 1,6$ nm) eine große Erhöhung (ca. 170%) gegenüber der Wärmekapazität des Bulk-Materials. Für zunehmende Partikelgrößen nimmt diese Abweichung immer weiter ab, bis sie schließlich nach der Perkolation der Partikel zu einem etwa 8,8 nm dicken, beinahe geschlossenen Film vollständig verschwindet. Die Größe der Abweichung in dieser Arbeit ist vergleichbar mit den Abweichungen, welche mittels MD-Simulationen und in anderen experimentellen Arbeiten an Nanopartikeln ermittelt wurde.
 - Die Interpretation der gemessenen Daten ist nicht trivial, da die phononische Zustandsdichte sowohl durch niederfrequente Oberflächenphononen als auch durch komplexe größenabhängige mechanische Verspannungen der Probe beeinflusst wird. Dabei sind die Oberflächenphononen von der exakten Orientierung der Oberfläche abhängig. In der untersuchten Probe konnten Bereiche ohne bzw. mit wenig Zwillingsbildung identifiziert werden. Hochauflösende TEM Untersuchungen belegen jedoch auch das Auftreten von vielfach verzwilligten Nanopartikeln mit dekaedrischer oder ikosaedrischer Symmetrie. Diese Partikel weisen eine bekannte starke größenabhängige intrinsische Verspannung auf, welche bei der Interpretation der gemessenen Wärmekapazität berücksichtigt werden muss. Die Beiträge durch Oberflächen als auch Verspannungen konnten in dieser Arbeit nicht voneinander isoliert werden, da sie sich stets gleichzeitig ändern.

Vorbereitend für weitere nanokalorimetrische Untersuchungen wurde die Wärmekapazität für Multilagensysteme mit kohärenten Phononen bestimmt. Dazu wurden Berechnungen der Wärmekapazität für unterschiedliche Kombinationen aus W-, SiO₂- und PMMA-Lagen durchgeführt. Die ermittelte Wärmekapazität von solchen Systemen hat aufgrund der Bandlücken insbesondere bei tiefen Temperaturen eine komplexe Struktur:

- Die Exzess-Wärmekapazität, also der Abweichung der Wärmekapazität des Systems mit Bandlücken von der Wärmekapazität des Systems ohne Bandlücken, zeigt für die untersuchten Materialkombinationen ein deutliches Maximum, welches zwischen 30 K und 55 K liegt. Dieser Effekt ist auch groß genug, sodass er mit dem Nanokalorimeter auflösbar ist.
- Für eine Kombination von zwei Materialien ist die Exzesswärmekapazität nicht abhängig von den exakten Dicken der Einzellagen, sondern nur von dem Verhältnis der Schichtdicken zueinander. Dadurch kann die Wirkung der Bandlücken in der Dispersionsrelation auf die Wärmekapazität unabhängig von dem Einfluss der Grenzflächen untersucht werden.

In dieser Arbeit hat sich gezeigt, dass die Interpretation der mit der nanokalorimetrischen Methode gewonnenen Daten oft nicht einfach ist. Häufig scheint eine begleitende Analyse mit dem Finite-Elemente-Modell nötig zu sein, um aussagekräftige Schlussfolgerungen aus nanokalorimetrischen Messungen zu ziehen und Fehlinterpretationen vermeiden zu können. Die Nanokalorimetrie hat dennoch zahlreiche Stärken, wie die Möglichkeit für in-situ Experimente, sehr hohe Heizraten und herausragende Sensitivität für Messungen an kleinsten Proben. Der ideale Temperaturbereich für Wärmekapazitätsmessungen mit dem Nanokalorimeter liegt bei Temperaturen um Raumtemperatur und darunter, da dort Strahlungsverluste keinen signifikanten Einfluss auf das Signal haben. In diesem Temperaturbereich kann die Wärmekapazität von Nanostrukturen, wie beispielsweise von Nanopartikeln oder von Multilagensystemen, drastisch von der Wärmekapazität des Bulk-Materials abweichen. Die Nanokalorimetrie ist daher die Methode der Wahl für Wärmekapazitätsmessungen an Nanostrukturen.

A. Anhang

A.1. Bestimmung Parameter für die Simulation

A.1.1. Messung der Wärmekapazität des Siliciumnitrides

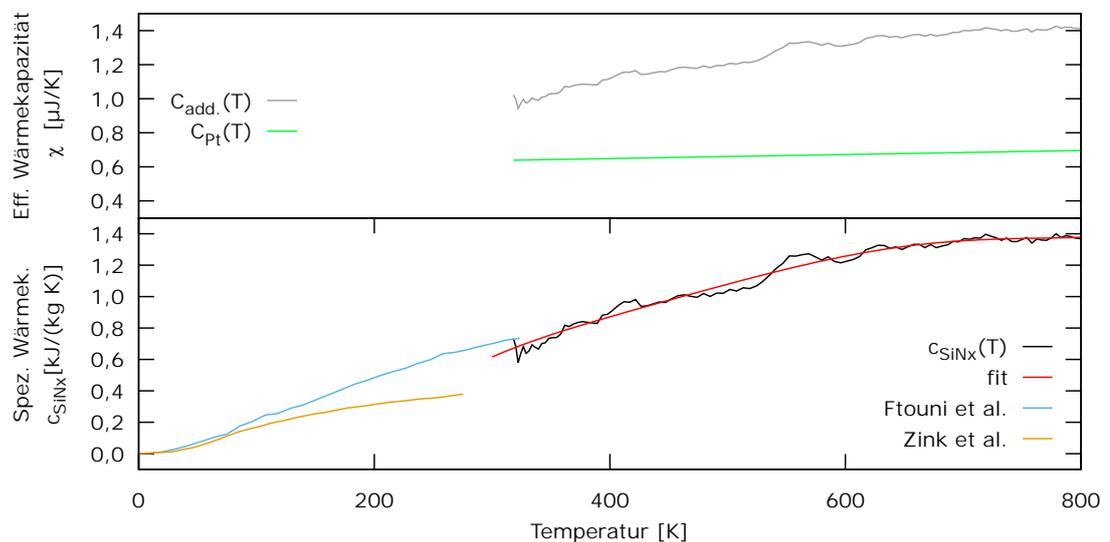


Abbildung A.1.: Oben: Die mit der AC-Methode bestimmte Wärmekapazität des leeren Sensors ($C_{add.}$) und die berechnete Wärmekapazität des Platin-Heizers (C_{Pt}). Unten: Die spezifische Wärmekapazität des SiN_x . Für die Dichte wurden die Werte von Zink et al.^[114] verwendet. Zum Vergleich sind die bekannten spezifischen Wärmekapazitäten von Zink et al.^[114] und Ftouni et al.^[127] für eine wenig verspannte (0.2 GPa) 50 nm dicke Membran aufgetragen.

Für die Wärmekapazität des amorphen SiN_x lagen für den Temperaturbereich zwischen 300 K und 800 K keine Daten vor. Daher wurde mittels der AC- (2ω) -Methode die Wärmekapazität eines leeren Sensors $C_{add.}$ bestimmt, siehe Abbildung A.1. Es wurde eine Frequenz $f = 220$ Hz und einer Stromamplitude $i = 0,2$ mA bei der Messung verwendet. Dabei wird angenommen, dass die so bestimmte Wärmekapazität der thermischen Masse des Sensors zwischen den Kon-

taktfingern (gestrichelte Fläche in Abbildung 3.1) entspricht. Mit der Dicke der Platinschicht (Abschnitt A.1.4) sowie den Literaturwerten (Abschnitt 4.2.2) für die Dichte und die spezifische Wärmekapazität wurde die Wärmekapazität des Platinheizers C_{Pt} bestimmt. Diese Werte sind ebenfalls in Abbildung A.1 zu sehen. Dividiert man die Differenz der gemessenen Wärmekapazität C_{add} und der Wärmekapazität des Platinheizers C_{Pt} durch die Masse der Membran, so erhält man die spezifische Wärmekapazität c_{SiN_x} . Die Masse wurde dabei mit der Dicke (Abschnitt A.1.4) und den Literaturwerten (Abschnitt A.1.4) für das SiN_x bestimmt. Vergleicht man die so bestimmte Kurve mit denen aus der Literatur bekannten Daten (Abbildung A.1), so scheinen die Tieftemperatur-Daten von Ftouni et al.^[127] durch die in dieser Arbeit bestimmten Werte weitergeführt zu werden. Die von Ftouni vermessenen Proben wurden wie in dieser Arbeit mittels low pressure chemical vapor deposition (LPCVD) hergestellt. Zur Bestimmung wurde dort die 3ω -Volklein-Methode angewendet. Es ein sehr großer Unterschied zwischen diesen Daten und der Werten von Zink et al.^[114] sichtbar, welche ebenfalls mittels LPCVD deponiert wurden. Im Vergleich sind die Werte von Ftouni et al.^[127] bei Raumtemperatur etwa 6,3% höher als die in dieser Arbeit bestimmte Wärmekapazität.

A.1.2. Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von dem Platin-Heizer

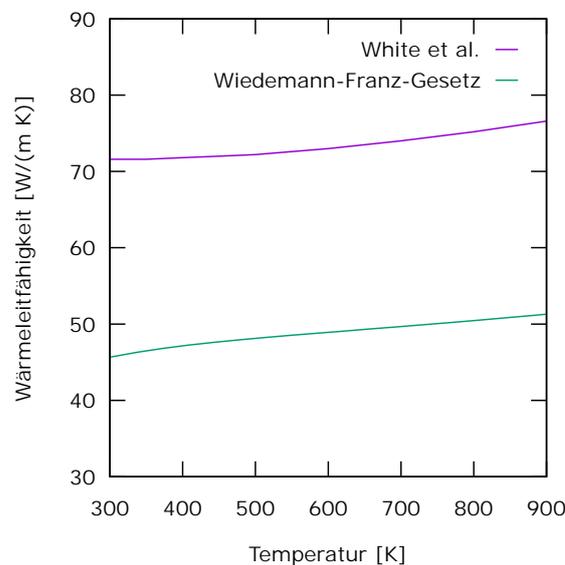


Abbildung A.2.: Mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz bestimmten spezifischen Wärmeleitfähigkeiten des Platinheizers zusammen mit den Literaturwerten von White et al.^[166, 167] für Bulk-Material.

Mit dem Wiedemann-Franz-Gesetzes lässt sich aus dem temperaturabhängigen spezifischen Wider-

stand $\rho(T)$ die temperaturabhängige thermische Leitfähigkeit $\kappa(T)$ der Elektronen bestimmen:

$$\kappa(T) = \frac{L \cdot T}{\rho(T)} \quad (\text{A.1})$$

Dabei ist^[129] $L = 2,4510^{-8} \text{ W}\Omega \text{ K}^{-2}$ die Lorenz-Zahl. Der spezifische Widerstand $\rho(T)$ lässt sich aus den Sensorspezifischen Temperatur-Widerstandskurven $R(T)$ bestimmen. Mit der Dicke h (Abschnitt A.1.4) und der Breite $b = 0,5 \text{ mm}$ des Heizstreifens sowie dem Abstand der Kontaktfinger $l = 3,7 \text{ mm}$ lässt sich der spezifische Widerstand bestimmen zu

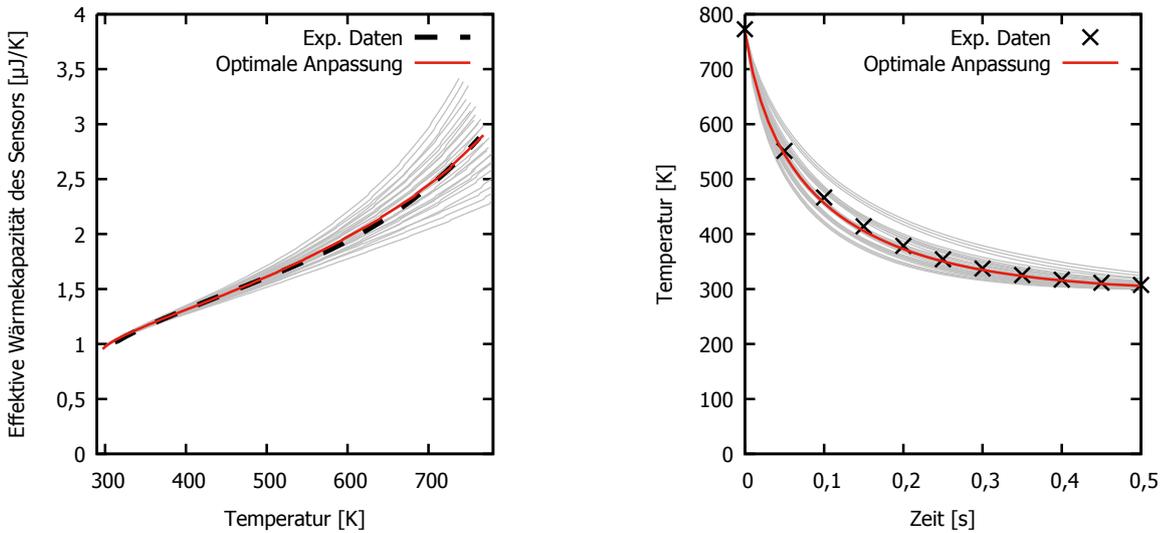
$$\rho(T) = \frac{h \cdot b}{l} R(T) \quad (\text{A.2})$$

Die so gewonnenen Temperaturverläufe der thermischen Leitfähigkeit des Platins sind in Abb. A.2 zusammen mit dem Literaturwert^[166] der thermischen Leitfähigkeit dargestellt. In Metallen findet der Wärmetransport hauptsächlich über die Elektronen statt, sodass die mit dem Wiedemann-Franz-Gesetz bestimmte thermische Leitfähigkeit durch die Elektronen in guter Näherung der thermischen Leitfähigkeit von Metallen entspricht. Dabei wird die phononische Wärmeleitung vernachlässigt. Bei dünnen Filmen werden Elektronen an der Oberfläche, an der Grenzfläche oder auch an den häufig auftretenden Korngrenzen gestreut. Somit weicht die thermische Leitfähigkeit κ auch bei Dicken bis zu mehreren 100 nm noch von den Bulkwerten ab^[168].

Das Wiedemann-Franz Gesetz ist nicht geeignet, um bei tiefen Temperaturen die thermische Leitfähigkeit zu beschreiben, denn der bei dieser Temperatur dominante ballistische Wärmetransportprozess wird nicht berücksichtigt.

A.1.3. Anpassung der thermischen Leitfähigkeit (κ_{SiN_x}) und der thermischen Emissionsgrade ($\varepsilon_{\text{SiN}_x}$ und ε_{Pt}) an die Simulation

Für die Werte des thermischen Emissionsgrades sowie der thermischen Leitfähigkeit des amorphen Siliciumnitrides lagen in dem zu untersuchenden Temperaturbereich keine Literaturdaten vor. Auch konnten diese Werte hier nicht direkt gemessen werden. Zudem wird in der Literatur von stark unterschiedlichen Parametern für den thermischen Emissionsgrad von Platin berichtet (von^[115] $\varepsilon_{\text{Pt}}=0,054$ bis etwa^[113] $\varepsilon_{\text{Pt}}=0,19$). Um geeignete Werte für diese Parameter zu erhalten wurden (temperaturunabhängige) Werte angenommen und so angepasst, dass die simulierten Werte möglichst gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Zunächst wurde von einem leeren Sensor die Aufheizkurve $\chi = P/(dT/dt)$ bei einer mittleren Heizrate von 11757 K/s und einer



a) Simulierter Einfluss auf die effektive Wärmekapazität vom Sensor.

b) Simulierter Einfluss auf die Abkühlgeschwindigkeit des Sensors.

Abbildung A.3.: Optimierung der Parameter κ_{SiN_x} , ϵ_{SiN_x} und ϵ_{Pt} für die Anpassung des Modells an das Experiment.

Tabelle A.1.: Aus der Simulation gewonnene Parameter durch Anpassung an das Experiment.

κ_{SiN_x}	ϵ_{SiN_x}	ϵ_{Pt}
$[\frac{\text{W}}{\text{m K}}]$	$[-]$	$[-]$
$2,1 \pm 0,1$	$0,035 \pm 0,005$	$0,15 \pm 0,01$

Endtemperatur von 770 K sowie die anschließende Abkühlkurve $T(t)$ gemessen, siehe Abb. A.3. Anschließend wurde mit dem FEA Modell für verschiedene Werte κ_{SiN_x} , ϵ_{SiN_x} und ϵ_{Pt} ebenfalls die Heizkurve $\chi^{\text{sim}} = P/(dT/dt)$ berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Dabei wurde dieselbe Heizleistung wie im Experiment verwendet. Danach wurde auch die Abkühlkurve simuliert und ebenfalls mit dem Experiment verglichen. Eine optimale Übereinstimmung wurde für die Werte in Tabelle A.1 gefunden.

Die simulierten Kurven mit diesen optimalen Parametern ist in Abbildung A.3 dargestellt. Zur Verdeutlichung des Anpassungsprozesses wurden außerdem die simulierten Kurven für alle Kombinationen aus $\kappa_{\text{SiN}_x} = 2,1 \pm 0,5 \frac{\text{W}}{\text{m K}}$, $\epsilon_{\text{SiN}_x} = 0,035 \pm 0,035$ und $\epsilon_{\text{Pt}} = 0,15 \pm 0,05$ abgebildet. Der Einfluss der drei Parameter lassen sich anhand der Heiz- und Kühlkurve unterscheiden. Während die thermische Emission lediglich bei hohen Temperaturen einen nennenswerten Einfluss

hat, wirkt die thermische Leitfähigkeit über den gesamten Temperaturbereich auf die effektive Wärmekapazität des Sensors. Die thermischen Emissionen lassen sich voneinander trennen, da die Temperaturverteilung auf dem Sensor sich bei dem Aufheizen und dem Abkühlen stark unterscheidet.

Die Werte des thermischen Emissionsgrades von Platin und Siliciumnitrid ähneln den von Grapes et al.^[113] verwendeten Daten ($\epsilon_{\text{SiN}_x}^{\text{Grapes}}=0$ und $\epsilon_{\text{Pt}}^{\text{Grapes}} \approx 0,19$), welche ebenfalls in einer Studie zu nanokalorimetrischen Sensoren verwendet wurden. Die bestimmte thermische Leitfähigkeit von SiN_x ist etwas kleiner als die beispielsweise von Ftouni et al.^[127] bestimmte Leitfähigkeit von $\kappa_{\text{SiN}_x}^{\text{Ftouni}} = 2,5..2,7 \text{ W}/(\text{m K})$.

Anmerkung: Der in diesem Abschnitt zur Anpassung verwendete Sensor wird auch in dem Experiment genutzt, bei welchem sich ein Gold-Film im REM entzegt, siehe Abschnitt 5.1.1

A.1.4. Dickenbestimmung

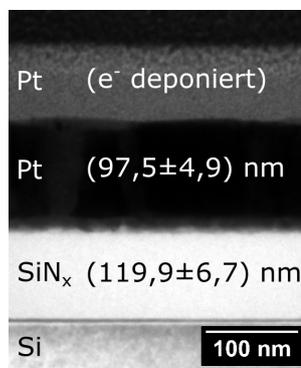


Abbildung A.4.: TEM-Aufnahme einer TEM-Lamelle aus einem Sensor.

Die Dicken der einzelnen Schichten wurden mit Hilfe einer TEM-Lamelle bestimmt. Dazu wurde neben der Membran mit dem FIB eine Lamelle ausgeschnitten, siehe Abb. 4.3 a). Vor dem Herausschneiden der Lamelle wurde mit dem Elektronenstrahl eine Pt-Schutzschicht abgeschieden (e⁻ deponiert), um die darunter liegende Schicht vor dem Ionenstrahl zu schützen. Die an einer TEM-Aufnahme bestimmten Dicken der SiN_x- und der Platinlage sind in dem TEM-Bild (Abb. A.4) aufgeführt.

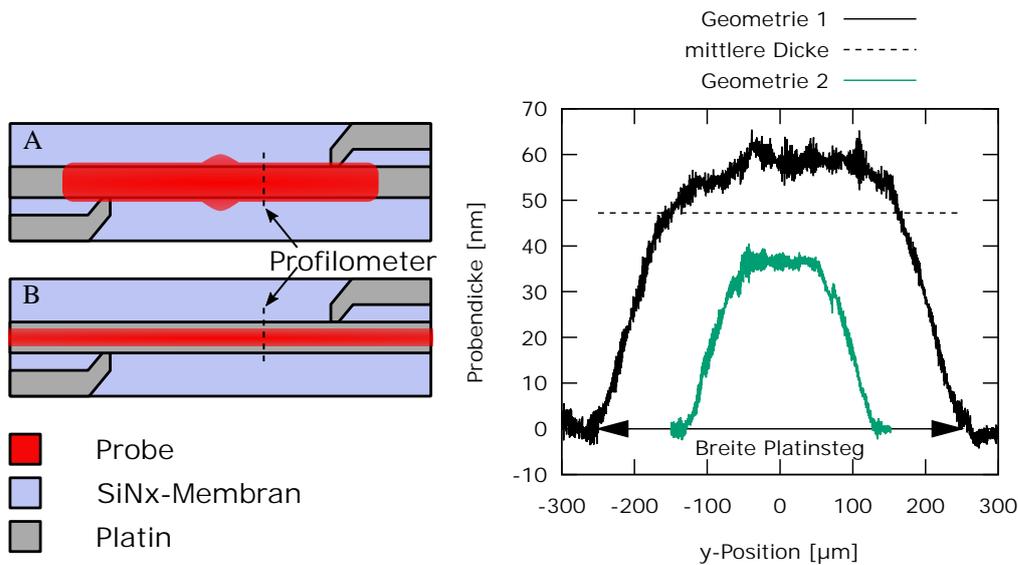


Abbildung A.5.: Zur Bestimmung der Probengeometrie mit dem Profilometer. Links: Schematische Darstellung der Probenposition auf dem Sensor. Die gestrichelten Linien entsprechen der Messung des Profils mit dem Profilometer. Rechts: Die gemessenen Profile. Mit dem Doppelpfeil ist die Breite des Platinsteigs angedeutet.

Tabelle A.2.: Sputterparameter der Gold-Proben für die Profilometer-Messungen.

Probenbez.	Hintergrunddruck [10 ⁻⁸ mbar]	Sputterdruck (Ar) [10 ⁻⁴ mbar]	Sputterleistung [W]	Sputterzeit [s]
Geometrie 1	2,4	1,3	12	600
Geometrie 2	2,0	1,4	6	1800

A.2. Profilometermessungen und Sputterraten

Mit den beiden Sputtermasken (vgl. Abschnitt 4.1.3) wurde mit Ionenstrahlsputtern jeweils eine Gold-Probe auf einem SiN_x-Substrat abgeschieden. Die Sputterparameter sind dabei in Tabelle A.2 aufgelistet. Bei der Probe mit Geometrie 1 handelt es sich um die Vergleichsprobe aus dem Experiment mit dem Gold-Film im REM, vgl. Abschnitt 5.1.1. Die Probengeometrie auf dem Sensor ist in Abbildung A.5 schematisch dargestellt. Entlang der gestrichelten Linien wurde ein Höhenprofil mittels eines Profilometers erstellt. Die Probe mit Geometrie 1 ist etwa doppelt so breit wie die Probe mit Geometrie 2. Beide Proben haben keinen scharfen Rand, sondern die Dicke fällt

zum Rand hin deutlich ab. Die mittlere Probendicke der mit Geometrie 1 hergestellten Probe auf der Breite des Platinsteigs beträgt $(47,2 \pm 3,2)$ nm, sodass die Sputterrate etwa $0,79 \text{ \AA}$ entspricht.

A.3. Wechselwirkung des Sensors mit dem Restgas in der Kryo-Kammer

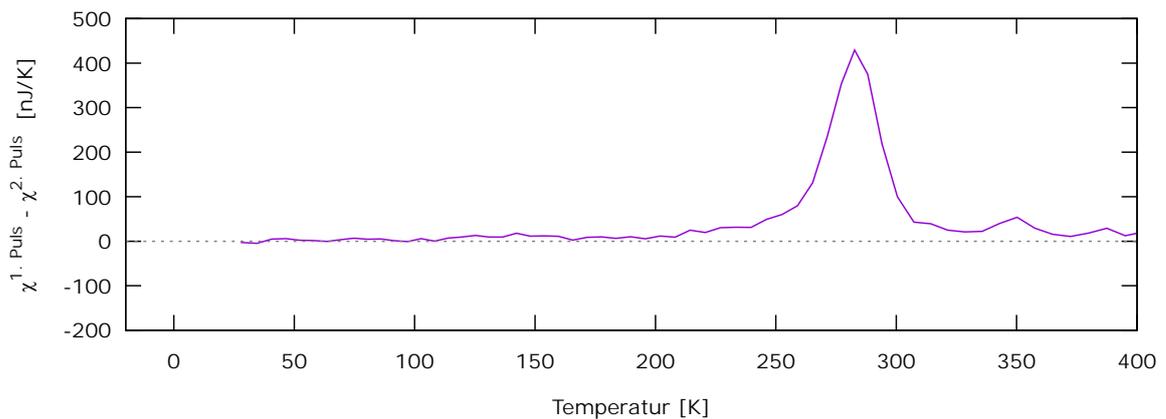


Abbildung A.6.: Typischer Peak bei erster Messung nach Einkühlen eines Sensors in der Kryo-Kammer.

Bei den Messungen in der Kryo-Kammer ist aufgefallen, dass der erste Heizpuls nach dem Einkühlen des Sensors (mit oder ohne Probe) stets ein deutliches Maximum aufweist, was auf eine endotherme Reaktion hindeuten kann. In Abb. A.6 ist exemplarisch eine solche Messung mit einem leeren Sensor zu sehen. Dabei wurde der Unterschied in der Signalintensität von dem ersten und dem zweiten Messpuls aufgetragen. Das Maximum beginnt bei etwa 250 K.

Auch bei Temperaturen unterhalb des Maximums ist die effektive Wärmekapazität von dem ersten Messpuls größer als das von der zweiten, direkt darauffolgenden Messung.

Solange die Temperatur der Kryo-Kammer konstant gehalten wird, taucht dieses Maximum bei den folgenden kalorimetrischen Untersuchungen nicht mehr auf. Experimentell wurde dies hier für eine Verweilzeit von 24 Stunden nachgewiesen. Erst bei einem erneuten Einkühlen ist wieder ein solcher Ausschlag in der effektiven Wärmekapazität zu beobachten.

Ein typischer Vertreter im Restgas von Vakuum-Anlagen ist Wasser. Daher ist es naheliegend, dass es sich bei dem gemessenen endothermen Prozess um das Abdampfen von Wasser von der Sensoroberfläche handeln könnte. In Abbildung A.7 ist das druckabhängige Phasendiagramm für Wasser zu sehen. Für den Druck in der Vakuumkammer (etwa 10^{-6} mbar) ist eine Sublimation des

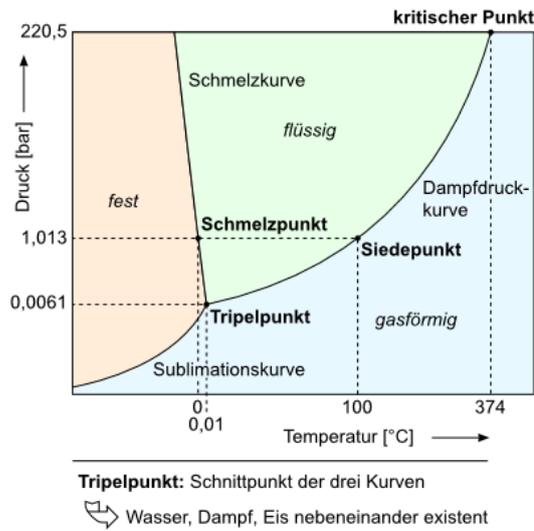


Abbildung A.7.: Das Phasendiagramm von Wasser (aus [169]).

gefrorenen Wassers von der Sensoroberfläche in die Gasphase zu erwarten. Für den hier auftretenden Druck konnte kein Phasendiagramm in der Literatur gefunden werden. Die bei der Messung in Abbildung A.6 bestimmte Übergangstemperatur liegen wie die Sublimationstemperaturen unterhalb der Tripelpunkt-Temperatur von Wasser (0,01 K), was der Erklärung des gemessenen Maximums durch Sublimation von Wasser nicht widerspricht. Es wird davon ausgegangen, dass nach dem ersten Aufheizen das Wasser vom Sensor desorbiert ist und keinen Einfluss auf die weiteren Messungen hat.

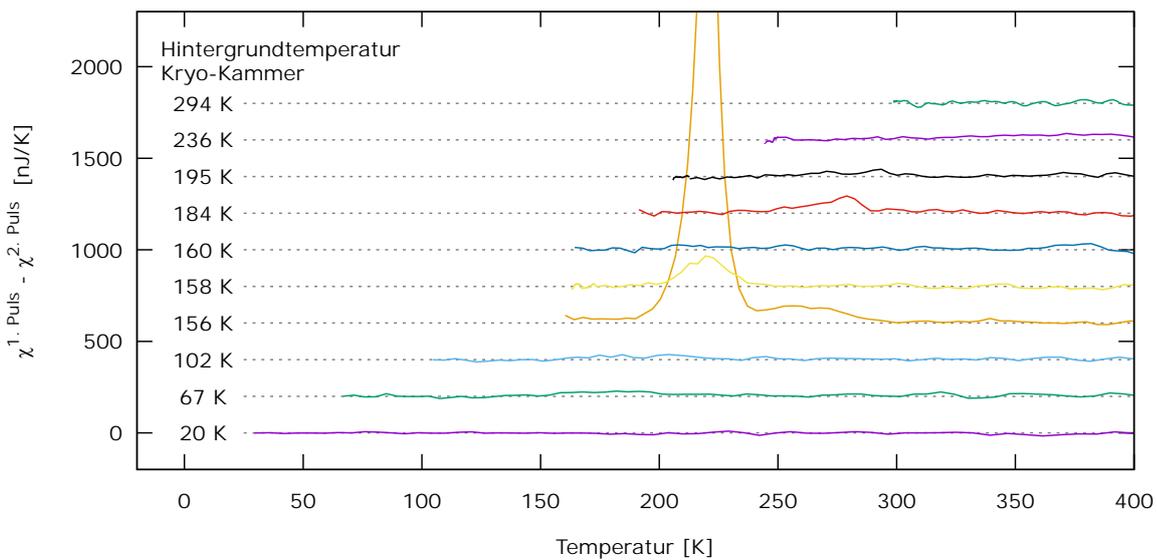


Abbildung A.8.: Desorptionsexperiment während des Aufwärmens der Kryo-Kammer.

Um weitere Interaktionen des Sensors mit dem Restgas zu untersuchen, wurde die Kryo-Pumpe abgeschaltet, sodass sich die Temperatur der Kammer langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Dabei wurde im Abstand einiger Kelvin jeweils zwei Messpulse durch den Sensor geleitet. Der Unterschied zwischen der effektiven Wärmekapazität der ersten und der zweiten Messung ist in Abb. A.8 aufgetragen. Die Kurven wurden für eine bessere Übersicht entlang der y-Achse verschoben. Links ist die Temperatur des Sensorhalters in der Kryo-Kammer angegeben. Die Temperatur der Kammerwände kann derweil höher bzw. niedriger sein.

Bei „20 K“ ist kein Peak zu sehen, da „das Wasser“ bereits zuvor durch einen Heizpuls desorbiert ist, siehe oben. Man kann erkennen, dass bei der „156 K“ und der „158 K“-Messung ein (endothermes) Maximum sichtbar ist. Die gemessenen Übergangstemperaturen passen gut zu der Temperatur, welche für die Desorption des Wasserstoffs von Platinoberflächen^[170] erwartet wird. Man kann die Messung daher so erklären, dass während des Aufwärmens der Kammer festgefrorener Wasserstoff von der Kammerwand desorbiert und sich auf dem wasserstoffaffinen Platin anlagert. Für die Messung bei einer Hintergrundtemperatur von 184 K ist ein kleines Maximum zu sehen, wobei es sich wie in Abb. A.6 eventuell wieder um Wasser handeln könnte.

Es wurde auch eine Restgasanalyse mit einem Massenspektrometer durchgeführt, siehe Abbildung A.9. Dabei wurden neben Wasser und Wasserstoff auch Stickstoff und Kohlenstoffdioxid als Hauptbestandteile des in der Kammer verbleibenden Gases identifiziert. Hinweise auf eine Wechselwirkung des Sensors mit diesen Stoffen wurde in dem Desorptionsexperiment (Abb. A.8) allerdings nicht gefunden.

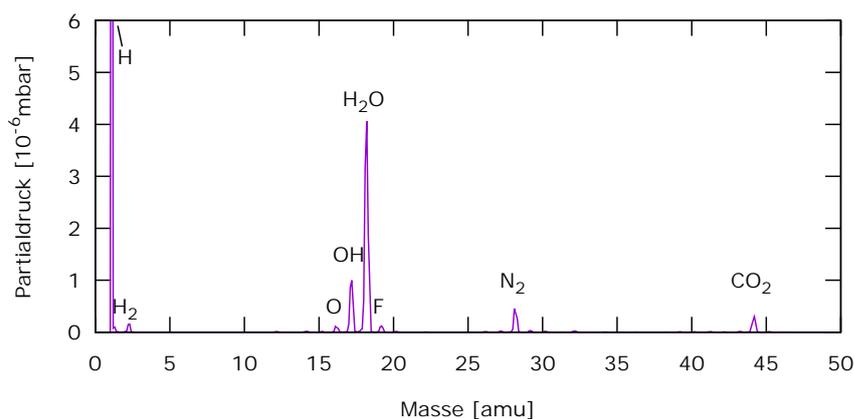


Abbildung A.9.: Analyse des Restgases in der Kryo-Kammer mit dem Massenspektrometer.

A.4. Temperaturkalibrierung in der Kryo-Kammer

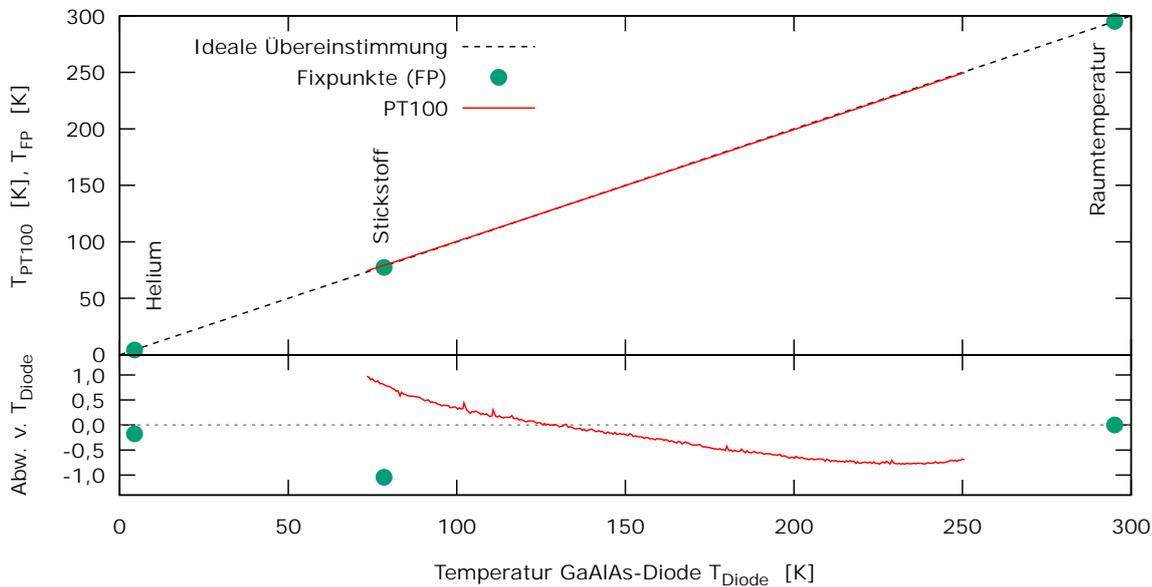


Abbildung A.10.: Oben: Die mit der Messung eines PT100-Widerstands und diversen „Fixpunkten“ bestimmte Temperatur aufgetragen gegen die mit der Kalibrierdiode (GaAlAs) ermittelte Temperatur. Unten: Absolute Abweichung zwischen der Temperaturen von der Diodentemperatur.

Um die Temperaturkalibrierung des Sensors bei tiefen Temperaturen zu überprüfen, wurde an der Stelle des Sensors in der Kryo-Kammer (vgl. Abbildung 4.2) ein PT100 Platin-Messwiderstand befestigt. Im Temperaturbereich zwischen 70 K und 250 K wurde zwischen der mit der Diode und der mit dem Widerstand bestimmten Temperatur eine maximale Abweichung von 0,8 K gefunden, siehe Abbildung A.10. Zusätzlich wurde die Diode in flüssigen Stickstoff und flüssiges Helium getaucht, um die Temperaturkalibrierung an absoluten Werten zu überprüfen. Bei der Heliumtemperatur (4,22 K) wurde eine Abweichung von 0,2 K und bei der Stickstofftemperatur (77,352 K) von 1,0 K gefunden. Außerdem wurde bei Raumtemperatur ebenfalls die Diodentemperatur überprüft, welche weniger als 0,1 K von der mit einem Thermometer bestimmten Temperatur abweicht. Der Fehler der Temperaturkalibrierung des Sensors mit der Diode wird mit etwa 1 K über den gesamten Temperaturbereich (10 K bis 300 K) angenommen.

A.5. Schaltpläne

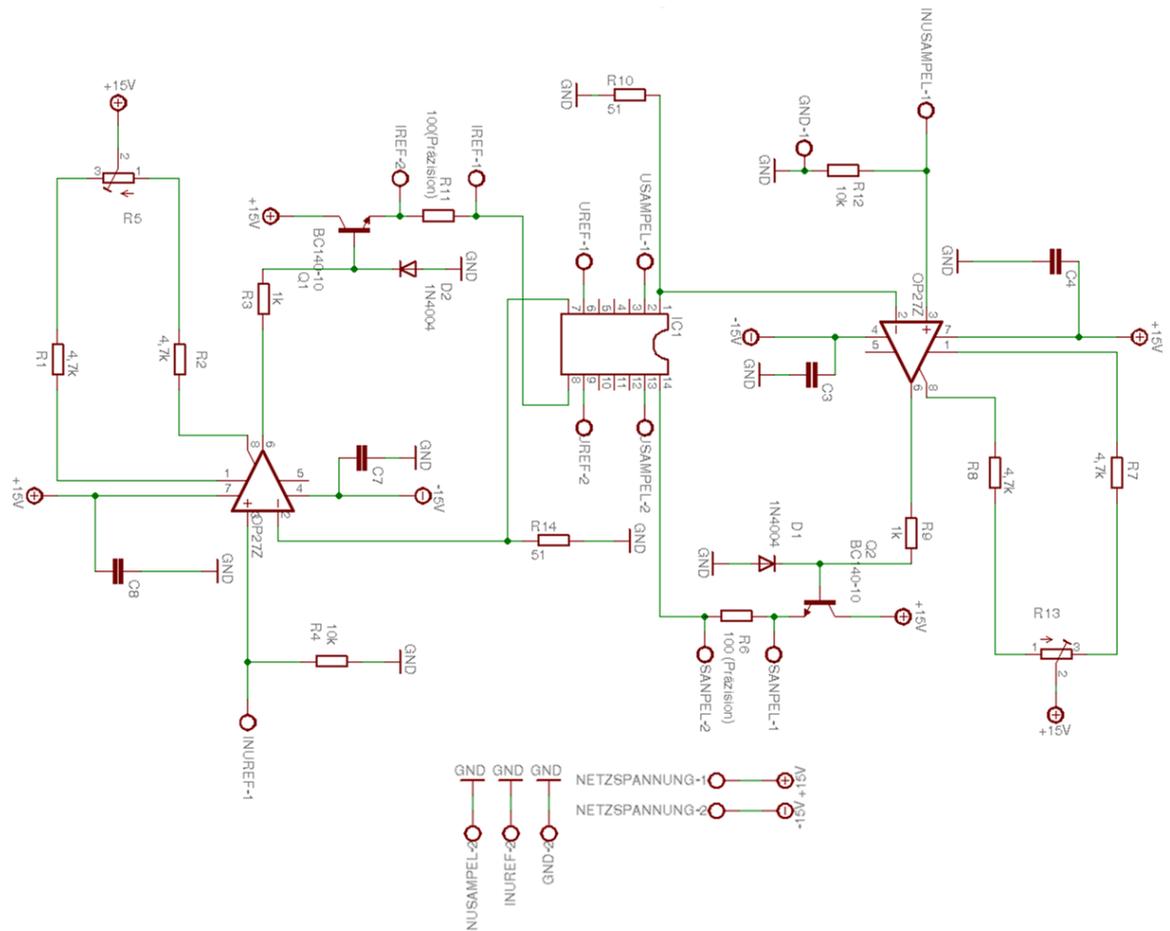


Abbildung A.11.: Schaltplan des Messboards

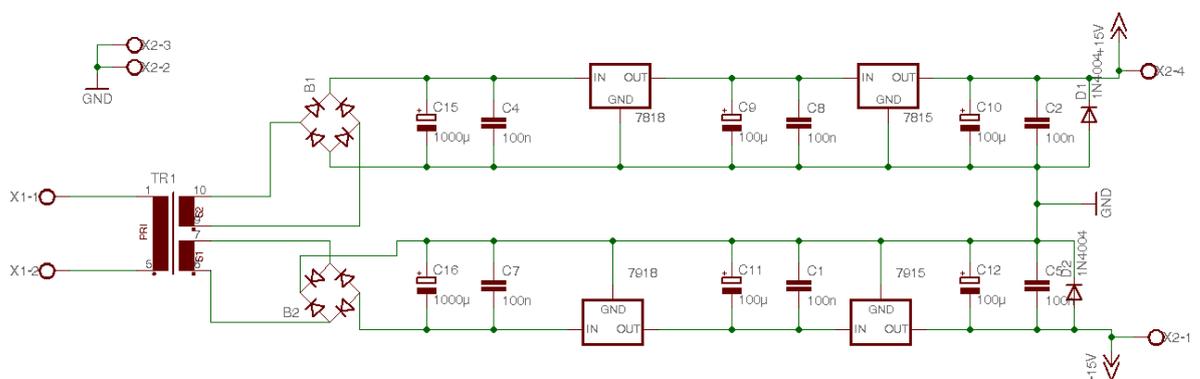


Abbildung A.12.: Schaltplan des Netzteils

Literaturverzeichnis

- [1] Kenneth J. Klabunde, Jane Stark, Olga Koper, Cathy Mohs, Dong G. Park, Shawn Decker, Yan Jiang, Isabelle Lagadic, and Dajie Zhang. *Nanocrystals as Stoichiometric Reagents with Unique Surface Chemistry*. *J. Phys. Chem.*, 100(30):12142–12153, 1996.
- [2] Wang Mingpu Qi Weihong. *Size and shape effects of lattice distortion and cohesive energy of Au nanoparticles*. *J Univ Sci Tech Beijing*, 29(2):146–150, 2007.
- [3] W. H. Qi, B. Y. Huang, M. P. Wang, Z. M. Yin, and J. Li. *Molecular dynamic simulation of the size- and shape-dependent lattice parameter of small Platinum nanoparticles*. *J. Nanopart. Res.*, 11(3):575–580, 2009.
- [4] M. Klimenkov, S. Nepijko, H. Kuhlbeck, M. Bäumer, R. Schlögl, and H.-J. Freund. *The structure of Pt-aggregates on a supported thin aluminum oxide film in comparison with unsupported alumina: a transmission electron microscopy study*. *Surf. Sci.*, 391(1):27–36, 1997.
- [5] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stohr, and A. Thompson. *Extended X-Ray—Absorption Fine Structure of Small Cu and Ni Clusters: Binding-Energy and Bond-Length Changes with Cluster Size*. *Phys. Rev. Lett.*, 43:165–169, 1979.
- [6] C.W. Mays, J.S. Vermaak, and D. Kuhlmann-Wilsdorf. *On surface stress and surface tension*. *Surf. Sci.*, 12(2):134–140, 1968.
- [7] Mohammed Suleiman, Detlev Fritsch, Christine Borchers, Mohamed Guerdane, and Astrid Pundt. *Hydrogen absorption in 3.1 nanometre sized palladium samples: does structure matter?* *Int. J. Mater. Res.*, 99(5):528–534, 2008.
- [8] M. Suleiman, C. Borchers, M. Guerdane, N. M. Jisrawi, D. Fritsch, R. Kirchheim, and A. Pundt. *Size and Structure of Palladium Clusters Determined by XRD and HREM*. *Z. Phys. Chem*, 223(1-2):169–182, 2009.

- [9] M. G. Mitch, S. J. Chase, J. Fortner, R. Q. Yu, and J. S. Lannin. *Phase transition in ultrathin Bi films*. *Phys. Rev. Lett.*, 67(7):875–878, 1991.
- [10] Florent Calvo Jonathan P. K Doye. *Entropic Effects on the Size Dependence of Cluster Structure*. *Phys. Rev. Lett.*, 86(16):3570–3573, Apr 2001.
- [11] K. Heinemann and H. Poppa. *In-situ TEM evidence of lattice expansion of very small supported palladium particles*. *Surf. Sci.*, 156:265–274, 1985.
- [12] H.Y. Zhang, K. Lu, and Z.Q. Hu. *Formation and lattice distortion of nanocrystalline selenium*. *Nanostruct. Mater.*, 6(1):489–492, 1995.
- [13] Amanda S. Barnard, Neil P. Young, Angus I. Kirkland, Marijn A. van Huis, and Huifang Xu. *Nanogold: A Quantitative Phase Map*. *ACS Nano*, 3(6):1431–1436, 2009.
- [14] Ajing Cao and Jianmin Qu. *Size dependent thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes*. *J. Appl. Phys.*, 112(1):013503, 2012.
- [15] Yanbao Ma. *Size-dependent thermal conductivity in nanosystems based on non-Fourier heat transfer*. *Appl. Phys. Lett.*, 101(21):211905, 2012.
- [16] Erika Gyory and Ferenc Makus. *Size dependent thermal conductivity in nano-systems*. *Thin Solid Films*, 565:89 – 93, 2014.
- [17] Yuan Dong, Bing-Yang Cao, and Zeng-Yuan Guo. *Size dependent thermal conductivity of Si nanosystems based on phonon gas dynamics*. *Physica E*, 56:256 – 262, 2014.
- [18] Jong Wook Roh, So Young Jang, Joohoon Kang, Seunghyun Lee, Jin-Seo Noh, Woochul Kim, Jeunghye Park, and Wooyoung Lee. *Size-dependent thermal conductivity of individual single-crystalline PbTe nanowires*. *Appl. Phys. Lett.*, 96(10):103101, 2010.
- [19] Ph. Buffat and J-P. Borel. *Size effect on the melting temperature of gold particles*. *Phys. Rev. A*, 13:2287–2298, 1976.
- [20] Wenhua Luo, Kalin Su, Kemin Li, Gaohua Liao, Nengwen Hu, and Ming Jia. *Substrate effect on the melting temperature of gold nanoparticles*. *J. Chem. Phys.*, 136(23):234704, 2012.

- [21] W. F. Giauque and R. C. Archibald. *The Entropy of Water from the Third Law of Thermodynamics. The Dissociation Pressure and Calorimetric Heat of the Reaction $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$. The Heat Capacities of $Mg(OH)_2$ and MgO from 20 to 300 K.* *J. Am. Chem. Soc.*, 59(3):561–569, 1937.
- [22] J. S. Dugdale, J. A. Morrison, and D. Patterson. *The Effect of Particle Size on the Heat Capacity of Titanium Dioxide.* *Proc. Royal Soc. A*, 224(1157):228–235, 1954.
- [23] V. Novotny, P. P. M. Meincke, and J. H. P. Watson. *Effect of Size and Surface on the Specific Heat of Small Lead Particles.* *Phys. Rev. Lett.*, 28:901–903, 1972.
- [24] G.H. Comsa, D. Heitkamp, and H.S. Råde. *Effect of size on the vibrational specific heat of ultrafine palladium particles.* *Solid State Commun.*, 24(8):547–550, 1977.
- [25] D. Patterson, J. A. Morrison, and F. W. Thompson. *A low Temperature Particle Size Effect on the Heat Capacity of Sodium Chloride.* *Can. J. Chem.*, 33(2):240–244, 1955.
- [26] J. A. Morrison and D. Patterson. *The heat capacity of small particles of sodium chloride.* *Trans. Faraday Soc.*, 52:764–771, 1956.
- [27] William H. Lien and Norman E. Phillips. *Heat Capacity of Small Particles of MgO between 1.5 and 4 K.* *J. Chem. Phys.*, 29(6):1415–1416, 1958.
- [28] Lina Gunawan and G. P. Johari. *Specific Heat, Melting, Crystallization, and Oxidation of Zinc Nanoparticles and Their Transmission Electron Microscopy Studies.* *J. Phys. Chem. C*, 112(51):20159–20166, 2008.
- [29] V.I. Zubov. *Proceedings of the First International Conference on Nanostructured Materials Surface properties of solids and size effects in nanophases.* *Nanostruct. Mater.*, 3(1):189–193, 1993.
- [30] Juliana Boerio-Goates, Stacey J. Smith, Shengfeng Liu, Brian E. Lang, Guangshe Li, Brian F. Woodfield, and Alexandra Navrotsky. *Characterization of Surface Defect Sites on Bulk and Nanophase Anatase and Rutile TiO_2 by Low-Temperature Specific Heat.* *J. Phys. Chem. C*, 117(9):4544–4550, 2013.
- [31] Bu-Xuan Wang, Le-Ping Zhou, and Xiao-Feng Peng. *Surface and Size Effects on the Specific Heat Capacity of Nanoparticles.* *Int. J. Thermophys.*, 27(1):139–151, 2006.

- [32] D. Cabaleiro, C. Gracia-Fernandez, J.L. Legido, and L. Lugo. *Specific heat of metal oxide nanofluids at high concentrations for heat transfer*. *Int. J. Heat Mass Transfer*, 88:872–879, 2015.
- [33] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik, and I. I. Moiseevi. *Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles*. *Nature*, 384(6610):621–623, 1996.
- [34] J. Rupp and R. Birringer. *Enhanced specific-heat-capacity (c_p) measurements (150 – 300 K) of nanometer-sized crystalline materials*. *Phys. Rev. B*, 36:7888–7890, 1987.
- [35] C.R. Brooks. *Analysis of the excess specific heat of copper from 300 to 1200 K*. *J. Phys. Chem. Solids*, 29(8):1377–1385, 1968.
- [36] C.R. Brooks and R.E. Bingham. *The specific heat of aluminum from 330 to 890 K and contributions from the formation of vacancies and anharmonic effects*. *J. Phys. Chem. Solids*, 29(9):1553–1560, 1968.
- [37] Lan Wang Zhi-Cheng Tan and Quan Shi. *Study of heat capacity enhancement in some nanostructured materials*. *Pure Appl. Chem.*, 81(10):1871–1880, 2009.
- [38] Lan Wang, Zhicheng Tan, Shuanghe Meng, Anne Druzhinina, Raisa A Varushchenko, and Guanghai Li. *Heat capacity enhancement and thermodynamic properties of nanostructured amorphous SiO₂*. *J. Non-Cryst. Solids*, 296(1-2):139–142, 2001.
- [39] Lan Wang, Zhicheng Tan, Shuanghe Meng, Dongbai Liang, and Guanghai Li. *Enhancement of Molar Heat Capacity of Nanostructured Al₂O₃*. *J. Nanopart. Res.*, 3(5):483–487, 2001.
- [40] K Lu, J T Wang, and W D Wei. *Comparison of properties of nanocrystalline and amorphous Ni-P alloys*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 25(5):808, 1992.
- [41] A. Tschöpe and R. Birringer. *Thermodynamics of nanocrystalline platinum*. *Acta Metall. Mater.*, 41(9):2791–2796, 1993.
- [42] Y. Y. Chen, Y. D. Yao, S. S. Hsiao, S. U. Jen, B. T. Lin, H. M. Lin, and C. Y. Tung. *Specific-heat study of nanocrystalline palladium*. *Phys. Rev. B*, 52:9364–9369, 1995.
- [43] T.M. Wang and J. Li. *"Microstructure, thermal and mechanical properties of nanostructured Cu-5.5Ni-9.2Sn-6.5P"*. *Solid State Commun.*, 94(3):201–203, 1995.

-
- [44] C. Dames, B. Poudel, W. Z. Wang, J. Y. Huang, Z. F. Ren, Y. Sun, J. I. Oh, C. Opeil, M. J. Naughton, and G. Chen. *Low-dimensional phonon specific heat of titanium dioxide nanotubes*. *Appl. Phys. Lett.*, 87(3):031901, 2005.
- [45] W. Yi, L. Lu, Zhang Dian-Lin, Z. W. Pan, and S. S. Xie. *Linear specific heat of carbon nanotubes*. *Phys. Rev. B*, 59:9015–9018, 1999.
- [46] Ari Mizel, Lorin X. Benedict, Marvin L. Cohen, Steven G. Louie, A. Zettl, Nasser K. Budraa, and W. P. Beyermann. *Analysis of the low-temperature specific heat of multiwalled carbon nanotubes and carbon nanotube ropes*. *Phys. Rev. B*, 60:3264–3270, August 1999.
- [47] P. R. Broussard and D. Mael. *Heat capacity and transport measurements in sputtered niobium-zirconium multilayers*. *Phys. Rev. B*, 40:2321–2326, August 1989.
- [48] Clemens Schaefer. *Eine Bemerkung zum T³-Gesetz der spezifischen Wärmen fester Körper*. *Z. Phys*, 7(1):287–296, 1921.
- [49] Elliott W. Montroll. *Size Effect in Low Temperature Heat Capacities*. *J. Chem. Phys.*, 18(2):183–185, 1950.
- [50] George Jura and Kenneth S. Pitzer. *The Specific Heat of Small Particles at Low Temperatures*. *J. Am. Chem. Soc.*, 74(23):6030–6032, 1952.
- [51] Marc Dupuis, Robert Mazo, and Lars Onsager. *Surface Specific Heat of an Isotropic Solid at Low Temperatures*. *J. Chem. Phys.*, 33(5):1452–1461, 1960.
- [52] Andrew C. Victor. *Effect of Particle Size on Low-Temperature Heat Capacities*. *J. Chem. Phys.*, 36(10):2812–2813, 1962.
- [53] H.P. Baltes and E.R. Hilf. *Specific heat of lead grains*. *Solid State Commun.*, 12(5):369–373, 1973.
- [54] R. Lautenschläger. *Improved theory of the vibrational specific heat of lead grains*. *Solid State Commun.*, 16(12):1331–1334, 1975.
- [55] T. Sakuma, Y.-I. Yoshizawa, and H. Suto. *The microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized zirconia prepared by arc-melting*. *Journal of Materials Science*, 20:2399–2407, 1985.

- [56] P.R. Couchman and F.E. Karasz. *The effect of particle size on Debye temperature. Phys. Lett. A*, 62(1):59–61, 1977.
- [57] Abdelkader Kara and Talat S. Rahman. *Vibrational Properties of Metallic Nanocrystals. Phys. Rev. Lett.*, 81:1453–1456, August 1998.
- [58] Xinhua Hu, Guozhong Wang, Weimin Wu, Ping Jiang, and Jian Zi. *The vibrational density of states and specific heat of Si nanocrystals. J. Phys.: Condens. Matter*, 13(39):835, 2001.
- [59] Hengzhong Zhang and Jillian F. Banfield. *A model for exploring particle size and temperature dependence of excess heat capacities of nanocrystalline substances. Nanostruct. Mater.*, 10(2):185–194, 1998.
- [60] R. S. Prasher and P. E. Phelan. *Size Effects on the Thermodynamic Properties of Thin Solid Films. J. Heat Transfer*, 120:1078–1081, 1998.
- [61] R.S. Prasher and P.e. Phelan. *Non-dimensional size effects on the thermodynamic properties of solids. Int. J. Heat Mass Transfer*, 42(11):1991–2001, 1999.
- [62] M. X. Gu, Chang Q. Sun, Z. Chen, T. C. Au Yeung, S. Li, C. M. Tan, and V. Nosik. *Size, temperature, and bond nature dependence of elasticity and its derivatives on extensibility, Debye temperature, and heat capacity of nanostructures. Phys. Rev. B*, 75:125403, 2007.
- [63] K. Sadaiyandi. *Size dependent Debye temperature and mean square displacements of nanocrystalline Au, Ag and Al. Mater. Chem. Phys.*, 115(2-3):703–706, 2009.
- [64] Huziel E. Saucedo, Fernando Salazar, Luis A. Perez, and Ignacio L. Garzon. *Size and Shape Dependence of the Vibrational Spectrum and Low-Temperature Specific Heat of Au Nanoparticles. J. Phys. Chem. C*, 117(47):25160–25168, 2013.
- [65] Ghazal Shafai, Marisol Alcántara Ortigoza, and Talat S Rahman. *Vibrations of Au 13 and FeAu 12 nanoparticles and the limits of the Debye temperature concept. J. Phys.: Condens. Matter*, 24(10):104026, 2012.
- [66] S.B. Lazarev, D.Lj. Mirjanićb, M.R. Pantićc, B.S. Tošićd, and J.P. Šetrajčićd. *Phonons in ultrathin layered structures. J. Phys. Chem. Solids*, 60(6):849–854, 1999.
- [67] G. Höhne, W.F. Hemminger, and H.J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry*. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783662067109.

- [68] M.Yu. Efremov, E.A. Olson, M. Zhang, S.L. Lai, F. Schiettekatte, Z.S. Zhang, and L.H. Allen. *Thin-film differential scanning nanocalorimetry: heat capacity analysis*. *Thermochim. Acta*, 412(1-2):13 – 23, 2004.
- [69] Mikhail Yu. Efremov, Eric A. Olson, Ming Zhang, Francois Schiettekatte, Zishu Zhang, and Leslie H. Allen. *Ultrasensitive, fast, thin-film differential scanning calorimeter*. *Rev. Sci. Instrum.*, 75(1):179–191, 2004.
- [70] William Francis Magie. *A source book in physics*. New York: McGraw-Hill, 1935.
- [71] Peter Debye. *Zur Theorie der spezifischen Wärme*. *Ann. Phys.*, 4:789–839, 1912.
- [72] G.T. Furukawa, W.G. Saba, and M.L. Reilly. *Critical Analysis of the Heat-capacity Data of the Literature and Evaluation of Thermodynamic Properties of Copper, Silver, and Gold, from 0 to 300 K*. U.S. National Bureau of Standards, 1968.
- [73] S. Hunklinger. *Festkörperphysik*. De Gruyter Studium. De Gruyter, 2014. ISBN 9783486989687.
- [74] F. H. Weber. *Die spezifische Wärme des Kohlenstoffs*. *Ann. d. Phys.*, 2(147):311, 1872.
- [75] J. W. Lynn, H. G. Smith, and R. M. Nicklow. *Lattice Dynamics of Gold*. *Phys. Rev. B*, 8: 3493–3499, Oct 1973.
- [76] D. Raković S. Jaćimovski. *Thermodynamic Characteristics of 1D Structures*. *Acta Phys. Pol. A*, 120:231, 2011.
- [77] R. D. Weir. *Analysis of Low-Temperature Heat Capacity Data*. *Am. J. Phys*, 40(8): 1085–1091, 1972.
- [78] M. Blackman. *Handbuch der Physik 7*. Springer, 1955.
- [79] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 2004. ISBN 9780471415268.
- [80] C. Hock, M. Schmidt, and B. v. Issendorff. *Low-temperature caloric behavior of a free sodium nanoparticle*. *Phys. Rev. B*, 84:113401, September 2011.
- [81] G Tréglia and M-C Desjonquères. *Bulk and surface vibrational and thermodynamical properties of fcc transition and noble metals: a systematic study by the continued fraction technique*. *J. Phys.*, 46(6):987–1000, 1985.

- [82] Kelly R. Patton and Michael R. Geller. *Phonons in a nanoparticle mechanically coupled to a substrate*. *Phys. Rev. B*, 67:155418, April 2003.
- [83] Jr. Frank J. Owens, Charles P. Poole. *The Physics and Chemistry of Nanosolids*. WILEY, 2008. ISBN 9780470067406.
- [84] Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2005.
- [85] J. H. P. Watson. *Critical Magnetic Field and Transition Temperature of Synthetic High-Field Superconductors*. *Phys. Rev.*, 148:223–230, August 1966.
- [86] Huziel E. Saucedo, J. Jesús Pelayo, Fernando Salazar, Luis A. Pérez, and Ignacio L. Garzón. *Vibrational Spectrum, Caloric Curve, Low-Temperature Heat Capacity, and Debye Temperature of Sodium Clusters: The Na₁₃₉₊ Case*. *J. Phys. Chem. C*, 117(21):11393–11398, 2013.
- [87] T. Comaschi, A. Balerna, and S. Mobilio. *Temperature dependence of the structural parameters of gold nanoparticles investigated with EXAFS*. *Phys. Rev. B*, 77:075432, February 2008.
- [88] Lawrence Livermore National Laboratory, 2013. flowcharts.llnl.gov/archive.html
Stand: 26.04.2017.
- [89] Christopher J. Vineis, Ali Shakouri, Arun Majumdar, and Mercouri G. Kanatzidis. *Nanostructured Thermoelectrics: Big Efficiency Gains from Small Features*. *Adv. Mater.*, 22(36):3970–3980, 2010.
- [90] S.-M. Lee, David G. Cahill, and Rama Venkatasubramanian. *Thermal conductivity of Si-Ge superlattices*. *Appl. Phys. Lett.*, 70(22):2957–2959, 1997.
- [91] T. Nakayama, S. Tamura, T. Yagi, W.S. Capinski, and H.J. Maris. *Thermal conductivity of GaAs/AlAs superlattices*. *Physica B*, 219:699–701, 1996.
- [92] Per Hyldgaard and G. D. Mahan. *Phonon superlattice transport*. *Phys. Rev. B*, 56:10754–10757, November 1997.

-
- [93] V. Narayanamurti, H. L. Störmer, M. A. Chin, A. C. Gossard, and W. Wiegmann. *Selective Transmission of High-Frequency Phonons by a Superlattice: The "Dielectric" Phonon Filter*. *Phys. Rev. Lett.*, 43:2012–2016, December 1979.
- [94] M. V. Simkin and G. D. Mahan. *Minimum Thermal Conductivity of Superlattices*. *Phys. Rev. Lett.*, 84:927–930, January 2000.
- [95] Rama Venkatasubramanian. *Lattice thermal conductivity reduction and phonon localizationlike behavior in superlattice structures*. *Phys. Rev. B*, 61:3091–3097, January 2000.
- [96] G. Chen. *Thermal conductivity and ballistic-phonon transport in the cross-plane direction of superlattices*. *Phys. Rev. B*, 57:14958–14973, Jun 1998.
- [97] R. E. Camley, B. Djafari-Rouhani, L. Dobrzynski, and A. A. Maradudin. *Transverse elastic waves in periodically layered infinite and semi-infinite media*. *Phys. Rev. B*, 27:7318–7329, June 1983.
- [98] Wei Chen, Yu Lu, Humphrey J. Maris, and Gang Xiao. *Picosecond ultrasonic study of localized phonon surface modes in Al/Ag superlattices*. *Phys. Rev. B*, 50:14506–14515, November 1994.
- [99] E. Franke. *Aufbau eines Nanokalorimeters und erste Versuche an dünnen Kupfer- und Bismutfilmen*. Masterarbeit, Georg-August-Universität Göttingen, 2011.
- [100] Xiang Zhang and Costas P. Grigoropoulos. *Thermal conductivity and diffusivity of free-standing silicon nitride thin films*. *Rev. Sci. Instrum.*, 2:1115–1120, 1995.
- [101] C. Schick and V. Mathot. *Fast Scanning Calorimetry*. Springer International Publishing, 2016. ISBN 9783319313290.
- [102] T.L. Bergman and F.P. Incropera. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. Wiley, 2011. ISBN 9780470501979.
- [103] P. Swaminathan, B.G. Burke, A.E. Holness, B. Wilthan, L. Hanssen, T.P. Weihs, and D.A. LaVan. *Optical calibration for nanocalorimeter measurements*. *Thermochim. Acta*, 522(1-2): 60–65, 2011. Special Issue: Interplay between Nucleation, Crystallization, and the Glass Transition.

- [104] T J Quinn. *The international temperature scale of 1990 (ITS-90)*. *Phys. Scr.*, 41(5):730, 1990.
- [105] Michael Hey. *Entwicklung eines Messaufbaus zur Nanokalorimetrie für in-situ-Untersuchungen von Proben mit einem Rasterelektronenmikroskop*. Bachelorarbeit, 2012.
- [106] Alexander A. Minakov and Christoph Schick. *Ultrafast thermal processing and nanocalorimetry at heating and cooling rates up to 1MK/s*. *Rev. Sci. Instrum.*, 78(7):073902, 2007.
- [107] A.F. Lopeandia. *Development of Membrane-based Calorimeters to Measure Phase Transitions at the Nanoscale*. PhD thesis, Univ. Autònoma Barcelona, 2007.
- [108] Kechao Xiao, John M. Gregoire, Patrick J. McCluskey, and Joost J. Vlassak. *A scanning AC calorimetry technique for the analysis of nano-scale quantities of materials*. *Rev. Sci. Instrum.*, 83(11):114901, 2012.
- [109] Dongwoo Lee, Gi-Dong Sim, Kechao Xiao, Yong Seok Choi, and Joost J. Vlassak. *Scanning AC nanocalorimetry study of Zr/B reactive multilayers*. *J. Appl. Phys.*, 114(21):214902, 2013.
- [110] M. Zhang, M. Yu. Efremov, E. A. Olson, Z. S. Zhang, and L. H. Allen. *Real-time heat capacity measurement during thin-film deposition by scanning nanocalorimetry*. *Appl. Phys. Lett.*, 81(20):3801–3803, 2002.
- [111] Ravi K Kummamuru, Liang Hu, Lawrence Cook, Mikhail Y Efremov, Eric A Olson, and Leslie H Allen. *A close proximity self-aligned shadow mask for sputter deposition onto a membrane or cavity*. *J. Micromech. Microeng.*, 18(9):095027, 2008.
- [112] C.S. Krishnamoorthy. *Finite Element Analysis: Theory and Programming*. Tata McGraw-Hill, 1995. ISBN 9780074622100.
- [113] Michael D. Grapes, Thomas LaGrange, Lawrence H. Friedman, Bryan W. Reed, Geoffrey H. Campbell, Timothy P. Weihs, and David A. LaVan. *Combining nanocalorimetry and dynamic transmission electron microscopy for in situ characterization of materials processes under rapid heating and cooling*. *Rev. Sci. Instrum.*, 85(8):084902, 2014.

-
- [114] B.L. Zink and F. Hellman. *Specific heat and thermal conductivity of low-stress amorphous Si-N membranes*. *Solid State Commun.*, 129(3):199–204, 2004.
- [115] Don W. Green and Robert H. Perry. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill, 1997.
- [116] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Number Bd. 85 in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed. Taylor & Francis, 2004. ISBN 9780849304859.
- [117] F. Cverna and A.S.M.I.M.P.D. Committee. *ASM Ready Reference: Thermal properties of metals*. ASM Ready Reference Series. ASM International, 2002. ISBN 9780871707680.
- [118] F. Völklein. *Thermal conductivity and diffusivity of a thin film SiO₂-Si₃N₄ sandwich system*. *Thin Solid Films*, 188(1):27 – 33, 1990.
- [119] F. Kohl, R. Beigelbeck, J. Kuntner, J. Schalko, A. Talic, and S. Cerimovic. *Advanced structures for heat transfer studies on diaphragms*. *Procedia Eng.*, 5(0):898–901, 2010.
- [120] C. H. Lee T. L. Chu and G. A. Gruber. *The Preparation and Properties of Amorphous Silicon Nitride Films*. *J. Electrochem. Soc.*, 7:717–722, 1967.
- [121] A. F. Lopeandía, J. Rodríguez-Viejo, M. Chacón, M. T. Clavaguera-Mora, and F. J. Muñoz. *Heat transfer in symmetric U-shaped microreactors for thin film calorimetry*. *J. Micromech. Microeng.*, 16:965–971, May 2006.
- [122] M. Cardona and L. Ley, editors. *Photoemission in Solids I: General Principles*. Springer-Verlag, Berlin, 1978.
- [123] Daniel Mierwaldt. private communication, 5 2016.
- [124] T. H. Geballe and W. F. Giaque. *The Heat Capacity and Entropy of Gold from 15 to 300 K*. *J. Am. Chem. Soc.*, 74(9):2368–2369, 1952.
- [125] William S. Corak, M. P. Garfunkel, C. B. Satterthwaite, and Aaron Wexler. *Atomic Heats of Copper, Silver, and Gold from 1 K to 5 K*. *Phys. Rev.*, 98:1699–1707, June 1955.
- [126] *Oxford Instruments*, 2017. www.oxford-instruments.com Stand: 13.11.2017.

- [127] Hossein Ftouni, Christophe Blanc, Dimitri Tainoff, Andrew D. Fefferman, Martial Defoort, Kunal J. Lulla, Jacques Richard, Eddy Collin, and Olivier Bourgeois. *Thermal conductivity of silicon nitride membranes is not sensitive to stress*. *Phys. Rev. B*, 92:125439, September 2015.
- [128] Michael D. Grapes, Thomas LaGrange, Karsten Woll, Bryan W. Reed, Geoffrey H. Campbell, David A. LaVan, and Timothy P. Weihs. *In situ transmission electron microscopy investigation of the interfacial reaction between Ni and Al during rapid heating in a nanocalorimeter*. *APL Materials*, 2(11):116102, 2014.
- [129] H. Ibach and H. Lüth. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Lehrbuch. Springer Berlin Heidelberg, 2013. ISBN 9783662072110.
- [130] K. R. Williams, K. Gupta, and M. Wasilik. *Etch rates for micromachining processing-Part II*. *J. Microelectromech. Syst.*, 12(6):761–778, Dec 2003.
- [131] Sundar Kunwar, Mao Sui, Quanzhen Zhang, Puran Pandey, Ming-Yu Li, and Jihoon Lee. *Various Silver Nanostructures on Sapphire Using Plasmon Self-Assembly and Dewetting of Thin Films*. *Nano-Micro Lett.*, 9:17, 2017.
- [132] D. Alpert. *New Developments in the Production and Measurement of Ultra High Vacuum*. *J. Appl. Phys.*, 24(7):860–876, 1953.
- [133] Snorri Ingvarsson, Levente J. Klein, Yat-Yin Au, James A. Lacey, and Hendrik F. Hamann. *Enhanced thermal emission from individual antenna-like nanoheaters*. *Opt. Express*, 15(18):11249–11254, Sep 2007.
- [134] Yat-Yin Au, Helgi Skuli Skulason, Snorri Ingvarsson, Levente J. Klein, and Hendrik F. Hamann. *Thermal radiation spectra of individual subwavelength microheaters*. *Phys. Rev. B*, 78:085402, Aug 2008.
- [135] Levente J. Klein, Snorri Ingvarsson, and Hendrik F. Hamann. *Changing the emission of polarized thermal radiation from metallic nanoheaters*. *Opt. Express*, 17(20):17963–17969, Sep 2009.
- [136] Gabriel Vasile, Mustafa Arıkan, and Snorri Ingvarsson. *Thermal radiation from Au nanoparticles deposited on patterned Pt microstructures*. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 45(44):445106, 2012.

-
- [137] Vladyslav A. Golyk, Matthias Krüger, and Mehran Kardar. *Heat radiation from long cylindrical objects*. *Phys. Rev. E*, 85:046603, Apr 2012.
- [138] K. Hansen and E. E. B. Campbell. *Thermal radiation from small particles*. *Phys. Rev. E*, 58:5477–5482, Nov 1998.
- [139] G. W. Kattawar and M. Eisner. *Radiation from a Homogeneous Isothermal Sphere*. *Appl. Opt.*, 9(12):2685–2690, Dec 1970.
- [140] G. V. Dedkov and A. A. Kyasov. *On the thermal vacuum radiation of nanoparticles and their ensembles*. *Tech. Phys. Lett.*, 40(10):890–893, Oct 2014.
- [141] G.V. Dedkov and A.A. Kyasov. *On thermal vacuum radiation of nanoparticles and their ensembles*. *Physica B*, 433:67 – 71, 2014.
- [142] U. Tartaglino, T. Zykova-Timan, F. Ercolessi, and E. Tosatti. *Melting and nonmelting of solid surfaces and nanosystems*. *Phys. Rep.*, 411(5):291 – 321, 2005.
- [143] S. Yaginuma, T. Nagao, J.T. Sadowski, A. Pucci, Y. Fujikawa, and T. Sakurai. *Surface pre-melting and surface flattening of Bi nanofilms on Si(111)-7x7*. *Surf. Sci.*, 547(3):L877 – L881, 2003.
- [144] Maciej Jankowski, Daniel Kamiński, Kurt Vergeer, Marta Mirolo, Francesco Carla, Guus Rijnders, and Tjeerd R J Bollmann. *Controlling the growth of Bi(110) and Bi(111) films on an insulating substrate*. *Nanotechnology*, 28(15):155602, 2017.
- [145] E. A. Olson, M. Yu. Efremov, M. Zhang, Z. Zhang, and L. H. Allen. *Size-dependent melting of Bi nanoparticles*. *J. Appl. Phys.*, 97(3):034304, 2005.
- [146] G.V. Samsonov. *Handbook of the Physicochemical Properties of the Elements*. Springer US, 2012. ISBN 9781468460667.
- [147] Simona Condurache-Bota and Nicolae Tigau. *The influence of the oxidation degree of bismuth oxide thin films on their optical properties*. *Rev. Roum. Chim.*, 62(10):755–760, 2017.
- [148] Masatomo Yashima, Daiju Ishimura, and Kenji Ohoyama. *Temperature Dependence of Lattice Parameters and Anisotropic Thermal Expansion of Bismuth Oxide*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 88(8):2332–2335, 2005.

- [149] E. F. Cave and L. V. Holroyd. *Thermal Expansion Coefficients of Bismuth*. *J. Appl. Phys.*, 31(8):1357–1358, 1960.
- [150] D.A. Porter and K.E. Easterling. *Phase Transformations in Metals and Alloys, Third Edition (Revised Reprint)*. Taylor & Francis, 1992. ISBN 9780748757411.
- [151] J.H. Perepezko. *Rapid solidification processing principles and technologies*. *Proc. Nucleation-Rapid Solidification Workshop*, 1983.
- [152] D. Turnbull and R. E. Cech. *Microscopic Observation of the Solidification of Small Metal Droplets*. *J. Appl. Phys.*, 21(8):804–810, 1950.
- [153] D. Müller-Wichards. *Transformationen und Signale*. Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013. ISBN 9783658011024.
- [154] Cathal Cassidy, Vidyadhar Singh, Panagiotis Grammatikopoulos, Flyura Djurabekova, Kai Nordlund, and Mukhles Sowwan. *Inoculation of silicon nanoparticles with silver atoms*. *Sci. Rep.*, 3, 2013.
- [155] Ralph A. Sperling, Pilar Rivera Gil, Feng Zhang, Marco Zanella, and Wolfgang J. Parak. *Biological applications of gold nanoparticles*. *Chem. Soc. Rev.*, 37:1896–1908, 2008.
- [156] Charles T. Campbell. *The Active Site in Nanoparticle Gold Catalysis*. *Science*, 306(5694): 234–235, 2004.
- [157] Craig L. Johnson, Etienne Snoeck, Manex Ezcurdia, Benito Rodríguez-González, Isabel Pastoriza-Santos, Luis M. Liz-Marzán, and Martin J. Hÿtch. *Effects of elastic anisotropy on strain distributions in decahedral gold nanoparticles*. *Nat. Mater.*, 7:120–, December 2007.
- [158] Wenhai Ji, Weihong Qi, Shasha Tang, Baiyun Huang, Mingpu Wang, Yuan Li, Yanlin Jia, and Yong Pang. *Synthesis of Marks-Decahedral Pd Nanoparticles in Aqueous Solutions*. *Part Part Syst Charact.*, 31(8):851–856, 2014.
- [159] Andreas Kelling, Cynthia A. Volkert, Wolfram G. Nöhring, and Erik Bitzek. *Deformation mechanisms of twinned Au-nanoparticles under compression: Experiment and Simulation*. In *Condensed Matter in Paris: CMD25-JMC14*, Berlin, 2012. DPG Spring Meeting.

-
- [160] Shozo Ino. *Epitaxial Growth of Metals on Rocksalt Faces Cleaved in Vacuum. II. Orientation and Structure of Gold Particles Formed in Ultrahigh Vacuum.* *J. Phys. Soc. Jpn.*, 21(2): 346–362, 1966.
- [161] C.Y. Yang, M.J. Yacaman, and K. Heinemann. *Crystallography of decahedral and icosahedral particles: II. High symmetry orientations.* *J. Cryst. Growth*, 47(2):283 – 290, 1979.
- [162] Zhang Xin, Song Xiao-Hui, and Zhang Dian-Lin. *Thickness dependence of grain size and surface roughness for dc magnetron sputtered Au films.* *Chin. Phys. B*, 19(8):086802, 2010.
- [163] J.E. Mark. *Physical Properties of Polymers Handbook.* Springer New York, 2007. ISBN 9780387690025.
- [164] G. A. Lager, J. D. Jorgensen, and F. J. Rotella. *Crystal structure and thermal expansion of α -quartz SiO_2 at low temperatures.* *J. Appl. Phys.*, 53(10):6751–6756, 1982.
- [165] Maria N. Luckyanova, Jivtesh Garg, Keivan Esfarjani, Adam Jandl, Mayank T. Bulsara, Aaron J. Schmidt, Austin J. Minnich, Shuo Chen, Mildred S. Dresselhaus, Zhifeng Ren, Eugene A. Fitzgerald, and Gang Chen. *Coherent Phonon Heat Conduction in Superlattices.* *Science*, 338(6109):936–939, 2012.
- [166] C.W.C. *Thermophysical Data on Platinum.* *Platinum Metals Rev.*, 28(4):164, 1984.
- [167] G.K. White. *Thermophysical Data on Platinum.* In *Thermal Conductivity 17*, Gaithersburg, Maryland, U.S.A., 1983. Thermal Conductivity 17.
- [168] T.M. Tritt. *Thermal Conductivity: Theory, Properties, and Applications.* Physics of Solids and Liquids. Springer US, 2006. ISBN 9780387260174.
- [169] *Lehrportal Universität Göttingen*, 2017. lp.uni-goettingen.de Stand: 24.02.2017.
- [170] K Christmann, G Ertl, and T Pignet. *Adsorption of hydrogen on a $\text{Pt}(111)$ surface.* *Surf. Sci.*, 54(2):365 – 392, 1976.

Danksagung

Diese Arbeit ist in Zusammenarbeit mit vielen Personen aus dem Institut für Materialphysik entstanden. Zuallererst möchte ich Prof. Cynthia Volkert sowohl für die Möglichkeit danken, diese Arbeit anzufertigen sowie für die Ratschläge und Diskussionen. Prof. Dr. Vasily Moshnyaga danke ich für die Betreuung der Promotion und der Übernahme des Korreferats. David LaVan und Feng Yi vom NIST danke ich ganz herzlich für die Unterstützung meiner Arbeit und die für Bereitstellung der Sensoren. Auch die Zeit meines Aufenthalts am NIST habe ich genossen.

Auch die Unterstützung durch Prof. Dr. Winzer (I. Institut) bei der Überprüfung der Tieftemperaturkalibrierung der Diode in Kryo-Kammer sowie die RBS-Messungen von Dr. Kun Zhang (II. Institut) haben wichtige Ergebnisse und Einblicke für die Arbeit geliefert.

Insbesondere möchte ich mich bei allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Nano-Gruppe bedanken. Vor allem die Unterstützung am TEM sowie bei der Auswertung der TEM-Bilder von Andreas Kelling, Timo Wuttke und Torben Erichsen sowie die Hilfe bei der FEA durch Kodanda Mangipudi muss gewürdigt werden. Sehr hilfreich waren die Diskussionen mit Christine Borchers, Richard Vink und Jörg Hofmann.

Ohne die technische Unterstützung durch die Mitarbeiter aus der Feinmechanik, der Elektronikwerkstatt sowie den Laboranten wäre diese Arbeit nicht zu bewältigen gewesen. Hervorzuheben ist besonders die Mitwirkung von Tobias Schulz, Volker Radisch, Frank Köhler, Thomas Pingel sowie Lisa Bleyer.

Die 11 Uhr-Besprechung mit den Kollegen in freundschaftlicher Atmosphäre war stets sehr hilfreich und wird mir stets in guter Erinnerung bleiben.

Ich danke meiner Familie und meinen Freunden für die spannende Zeit auch außerhalb des Instituts. Meiner Familie danke ich außerdem für die Anregung meines technischen bzw. naturwissenschaftlichen Interesses in frühesten Kindheit sowie für den Rückhalt bis zum Ende dieser Arbeit.